

GIDA (Gıda Teknolojisi Derneği Yayını)
THE JOURNAL OF FOOD (Published by the Association of Food Technology; Turkey)
Cilt / Volume: 41 • Sayı / Number: 1 • 2016
İki ayda bir yayımlanır / Published bimonthly
ISSN 1300 - 3070; ISSN 1309 - 6273 (GIDA on-line)

Sahibi / Owner

Gıda Teknolojisi Derneği Adına / On behalf of the Association of Food Technology; Turkey

Prof. Dr. A. Kadir HALKMAN

Yönetim Kurulu Başkanı / President of the Association

Editörler Kurulu / Editorial Board	Danışma Kurulu / Advisory Board
Baş Editör/ Editor-in Chief Halkman, A. Kadir <i>Ankara University, Turkey</i>	Alichanidis, Efsthios <i>Aristotle University of Thessaloniki, Greece</i> Aran, Necla <i>Istanbul Technical University, Turkey</i> Artık, Nevzat <i>Ankara University, Turkey</i> Baysal, Taner <i>Ege University, Turkey</i> Boyacı, İsmail Hakkı <i>Hacettepe University, Turkey</i> Certel, Muharrem <i>Akdeniz University, Turkey</i> Draughon, Ann <i>Tennessee University, USA</i> Ekşi, Aziz <i>Ankara University, Turkey</i> El Soda, Morsi <i>University of Alexandria, Egypt</i> Fogliano, Vincenzo <i>University of Napoli Federico II, Italy</i> Ghosh, Bikash C. <i>National Dairy Research Institute, India</i> Gollop, Natan <i>The Volcani Center, ARO, Israel</i> Gökmen, Vural <i>Hacettepe University, Turkey</i> Griffiths, Mansel <i>University of Guelph, Canada</i> Göğüş, Fahrettin <i>Gaziantep University, Turkey</i> Gümüşkesen, Aytaç Saygın <i>Ege University, Turkey</i> Güven, Mehmet <i>Cukurova University, Turkey</i> Heperkan, Dilek <i>Istanbul Technical University, Turkey</i> Ho, Chi-Tang <i>The State University of New Jersey, USA</i> Kaya, Mükerrrem <i>Atatürk University, Turkey</i> Kaymak-Ertekin, Figen <i>Ege University, Turkey</i> Koçak, Celalettin <i>Ankara University, Turkey</i> Köksel, Hamit <i>Hacettepe University, Turkey</i> Morales, Francisco J. <i>CSIC Instituto del Fr o, Spain</i> Mujtaba, Mustafa G. <i>Florida Gulf Coast University, USA</i> Ögel, Zümrüt <i>Middle East Technical University, Turkey</i> Özilgen, Mustafa <i>Yeditepe University, Turkey</i> Paalme, Toomas <i>Tallinn University of Technology, Estonia</i> Parlar, Harun <i>Technical University of Munich, Germany</i> Raspor, Peter <i>University of Primorska, Slovenia</i> Rezessy-Szabo, Judit M. <i>Corvinus University of Budapest, Hungary</i> Şahin, Serpil <i>Middle East Technical University, Turkey</i> Üstünoğlu, Zeynep <i>Michigan State University, USA</i> Yetişemiyen, Atilla <i>Ankara University, Turkey</i>
Editörler / Co-Editors Çakır, İbrahim <i>Abant İzzet Baysal University, Turkey</i> Taban, Birce <i>Ankara University, Turkey</i> Tekin, Aziz <i>Ankara University, Turkey</i> Velioglu, Y. Sedat <i>Ankara University, Turkey</i>	
Yönetim Yeri Adres / Address Büyükelçi Sokak No: 18/1 Kavaklıdere/ Ankara Turkey	
Tel: (+90) 312 596 1180 • Faks: (+90) 312 317 8711 E-posta / E-mail: dergi@gidadernegi.org URL: http://www.gidadernegi.org/dergi.asp	
Yayın Türü: Yaygın süreli ve hakemli	
Basım Yeri / Printing House Sim Matbaacılık Ltd. Şti İvedik Organize San. Böl. Mat-Sit İş Mrk. 1518. Sk. No:2/14 Yenimahalle / Ankara Turkey Tel : (+90) 312 230 22 09 Faks: (+90) 312 230 41 39 e-mail: simmatbaasi@gmail.com	
Yayın Tarihi / Publication Date 15 02 2016	

Bu dergi, uluslararası **CAB Abstracts, Citefactor, Index Copernicus, EBSCO, ULAKBİM** (Yaşam Bilimleri) **FAO Agris** ve **DOAJ** veri tabanları kapsamındadır.

This journal is covered by **CAB Abstracts, Citefactor, Index Copernicus, EBSCO, ULAKBİM** (National Databases) **FAO Agris** and **DOAJ** database systems.

İçindekiler / Content

Turhan EÜ, Canbaş A; <i>Chemical and sensory properties of vinegar from Dimrit grape by submerged and surface method / Derin kültür yöntemi ve yavaş yöntem ile Dimrit üzümünden üretilen sirkenin kimyasal ve duyuşsal özellikleri</i>	1-7
Otağ FB, Hayta M; Nohut protein hidrolizatlarının anjiyotensin dönüştürücü enzim (ADE) inhibitör aktivitesi üzerine ultrason, mikrodalga, fermentasyon ve pişirmenin etkileri / <i>Effects of ultrasound, microwave, fermentation and heat treatments on angiotensin-I converting enzyme activity of chickpea bioactive peptides</i>	9-14
Yüceer M, Caner C; Ozon uygulamasının taze yumurtanın mikrobiyel kalitesi üzerine depolama süresince etkisinin belirlenmesi / <i>Effects of gaseous ozone treatment on microbial quality of fresh eggs during storage</i>	15-22
Diraman H, Karaman HT, Sefer F, Ersoy N, Arsel AH, Özahçı E; Yerli zeytin çeşitlerinde ıslah çalışmaları: Memecik ve Gemlik çeşidi melez bireylerde triaçilgliserol düzeyleri / <i>Breeding studies on domestic olive cultivars: The triacylglycerol levels in olive hybrids obtained from Memecik and Gemlik olive cultivars</i>	23-30
Gölükcü M, Toker R, Tokgöz H, Kadiroğlu A; Antalya koşullarında yetiştirilen bazı yerfıstığı (<i>Arachis hypogaea</i>) çeşitlerinin yağ içerikleri ve yağ asidi bileşimleri / <i>Oil content and fatty acid composition of some peanut (Arachis hypogaea) cultivars grown in Antalya conditions</i>	31-36
Güneş R, Aşkın B; Karpuz çekirdeği yağının kimyasal özellikleri ve besin içeriği / <i>Chemical properties and nutritional content of watermelon seed oil</i>	37-44
Özyurt VH, Ötleş S; Gıdaların yapısındaki fenolik bileşiklerin ve proteinlerin interaksiyon mekanizmaları ve interaksiyona etki eden faktörler / <i>Interaction mechanisms and effect of parameters to these interactions of phenolic compounds and proteins in food</i>	45-52
Cavuldak ÖA, Vural N, Anlı RE; Bitki kaynaklı fenolik bileşiklerin ultrasonik dalga destekli ekstraksiyonu / <i>Ultrasound assisted extraction of plant-derived phenolic compounds</i>	53-60

Editörden,

Merhaba,

GIDA Dergisi 40. yayın yılını tamamladı. Artık 41. yayım yılına girdik. 40 yıl boyunca kesintisiz olarak yayın hayatında kalmak çok kolay olmadı. Gün oldu kabul edilmiş makale 2 yıl sonrasında baskı için sıra bekledi, gün oldu baskıya hazır makale sayısı yetersizliğinde sıkıntı çektik. Ancak bugün dergimize makale gönderimi akışında hiçbir sorun yok. 2016 yılı Ocak-Şubat sayısını, 2015 Aralık ayı bitmeden elektronik ortamda yayınladık.

Pek çok akademisyen GIDA Dergisindeki yayınları ile akademik unvanlar aldı. Dergimizin akademik camiadaki saygınlığı her geçen gün giderek artıyor. Devamında, araştırma enstitülerinden giderek daha fazla makale geliyor.

2016 yılında da aynı yayın politikamızı sürdüreceğiz: Her dergide en az 1 adedi İngilizce olmak kaydı ile 5 araştırma makalesi ve 3 derleme makalesi. Dergide yayın sırası önceliği İngilizce araştırma, Türkçe araştırma ve derleme makalesi şeklindedir. Tüm işlemleri bitmiş makalelerin elektronik ortamda DOI numarası verilmiş şekli ile hemen yayımlanması uygulaması devam ediyor.

Gıdada bilgi kirliliğine karşı oluşturduğumuz facebook sayfasına www.gidadernegi.org sayfasının en altından erişilebilir.

Önceki sayıda 2016 Edirne Ulusal ve 2018 Kapadokya Uluslararası kongrelerimiz için yapılan duyuruları yeni gelişmeler ile tekrarlıyorum. Trakya Üniversitesi Gıda Mühendisliği Bölümü ile ortaklaşa yapacağımız Türkiye 12. Ulusal Gıda Kongresinin tarihi kesinleşti: 05-07 Ekim 2016. 04 Ekim 2016 tarihinde tam gün olarak küçük bir katılım ücreti ile Gıda Mikrobiyolojisi ve paralel olarak Bitkisel Yağ Analizleri kursları olacak. Kongre çarşamba sabahı başlayacak, cuma öğle saatinde bitecek. Cuma öğleden sonra Edirne şehir turu var. Cumartesi günü ise gününbirlik Balkan turu olacak. Devamında alternatif olarak Cumartesi-Pazar Balkan turu da var. Kongre web sayfası 2015 Ağustos tarihinde kullanıma açıldı: www.gidakongresi2016.org

Devamında, Kapadokya'da yapmayı planladığımız 3. Uluslararası Gıda Teknolojisi Kongresi için 2018 yılı sonbaharını kurşun kaleminden biraz daha silinmez bir kalem ile ajandanıza kaydedin.

2016 yılının herkes için mutluluk, sağlık ve bilimsel çalışmaların bol olduğu bir yıl olması dileğiyle... meslektaşlarımızla birlikte daha nice yıllara...

Sevgi ve saygılarımla,

Prof. Dr. A. Kadir Halkman

A Message from the Editor-in-Chief

Hello,

FOOD Journal has completed its 40th year of publication. Now we enter the 41st year of publication. Staying in publishing life without any interruption for 40 years was not easy. Sometimes the accepted article had waited for 2 years for publishing, sometimes we suffered for the deficiency in the number of articles ready for publishing. But today there is no problem with the flow of submission of articles to our journal. We printed the issues January-February of the year 2015 before the end of December in 2015 in electronic form.

Many academics have received their academic titles with their articles published in FOOD Journal. The reputation of our journal in the academic community has been increasing in each day. Subsequently, more articles are submitted from research institutes.

We will continue the same editorial policy in the year 2016: 5 research articles, including at least one of them in English, and 3 review articles in each issue. The main priority in publishing articles in our journal is: firstly research articles in English, then research articles in Turkish, and the latest is the review articles in Turkish. The process of the printing of the articles which all processing had been completed, in electronic form with their DOI numbers, continues.

You can access the facebook page which we created against the information pollution on food, from the bottom of the page of the link www.gidadernegi.org.

I would like to repeat the announcements, mentioned in previous issue, of the 12th National Food Congress in Edirne in 2016 and 3rd International Congress in Cappadocia in 2018, with the newest information. The date of the 12th National Food Congress, which will be organized collectively by the Trakya University Department of Food Engineering, announced as on 05-07th October 2016. On 04th October, there will be whole day food microbiology and vegetable oil analysis courses in parallel sections with a little attendance fee. The congress will begin on Wednesday morning and end at noon on Friday. Edirne city tour will be organized after Friday afternoon and, there will be the daily Balkans tour on Saturday. The congress web site opened: www.gidakongresi2016.org.

Subsequently, please save to your agenda of the 3rd International Congress in Cappadocia in 2018 autumn with a pen that is a little more indelible than a pencil.

Wishing 2016 will be a year of happiness, health, and full of scientific studies for everyone...many more years together with our colleagues...

Best Regards,
Prof. A. Kadir Halkman

CHEMICAL and SENSORY PROPERTIES of VINEGAR FROM DIMRIT GRAPE by SUBMERGED and SURFACE METHOD

Emel Ünal Turhan*, Ahmet Canbaş

University of Osmaniye Korkut Ata, Schools of Kadirli Applied Sciences, Department of Food Technology, Osmaniye, Turkey

Geliş tarihi / Received: 02.07.2015

Düzeltilerek Geliş tarihi / Received in revised form: 17.09.2015

Kabul tarihi / Accepted: 03.11.2015

Abstract

In this study, it was investigated some chemical and sensory properties of vinegar obtained from Dimrit grape by submerged and surface method. Also it was discussed convenience of Dimrit grape grown in Nevşehir-Ürgüp region for vinegar production. Vinegars were compared as regards general compositions, contents of aroma components (acetaldehyde, methanol, 2-methyl-1-butanol, 3-methyl-1-butanol, 1-propanol, 2-methyl-1-propanol, ethyl acetate, methyl acetate, 2,3-butanediol, 2-phenylethanol) and sensorial characteristics by statistical analyses. Results indicated that some properties of vinegars were different as regards their general compositions, contents of aroma components and sensorial characteristics. It was found that acidity and contents of aroma components of vinegars produced by slow method were higher and their sensorial characteristics were better. Amounts of volatile acidity changed between 36.35-54.94 g/L, whereas amounts of aroma compounds changed between 0.08-7.16 mg/L. Furthermore, ethyl acetate (4.26 -6.84 mg/L), 2,3 butandiol (3.36-5.0 mg/L) and 2-phenyl ethanol (2.38-3.42 mg/L) was determined as dominant aroma compounds in our vinegar samples. Through this study, Dimrit grape variety was evaluated for vinegar production and it was determined that vinegars from Dimrit grape were good quality.

Key Words: Vinegar, chemical composition, sensory properties

DERİN KÜLTÜR YÖNTEMİ ve YAVAŞ YÖNTEM ile DIMRİT ÜZÜMÜNDEN ÜRETİLEN SİRKENİN KİMYASAL ve DUYUSAL ÖZELLİKLERİ

Özet

Bu çalışmada Dimrit üzümünden derin kültür yöntemi ve yavaş yöntem ile elde edilen sirkelerin bazı kimyasal ve duyuşsal özellikleri araştırılmıştır. Aynı zamanda Nevşehir-Ürgüp bölgesinde yetiştirilen Dimrit üzümünün sirke üretimi için elverişliliği tartışılmıştır. Sirkelerin genel bileşim, aroma maddeleri içeriği (asetaldehit, metanol, 2-metil-1-bütanol, 1-propanol, 2-metil-1-propanol, etil asetat, metil asetat, 2,3-bütandiol, 2-feniletanol) ve duyuşsal özellikleri bakımından istatistiksel olarak karşılaştırılmıştır. Yavaş yöntemle üretilen sirkelerin asitlik ve aroma maddeleri içeriğinin daha yüksek ve duyuşsal özelliklerinin daha iyi olduğu bulunmuştur. Uçucu asit miktarı 36.35-54.94 g/L arasında değişirken, aroma maddeleri miktarı 0.08-7.16 mg/L arasında değişmiştir. Ayrıca etil asetat (4.26-6.84 mg/L), 2,3 bütandiol (3.36-5.0 mg/L) ve 2-fenil etanol (2.38-3.42 mg/L) sirke örneklerimizdeki baskın aroma maddeleri olarak belirlenmiştir. Bu çalışma sayesinde, Dimrit üzüm çeşidi, sirke üretimi için değerlendirilmiş ve Dimrit üzümünden elde edilen sirkelerin iyi kalitede olduğu belirlenmiştir.

Anahtar kelimeler: Sirke, kimyasal bileşim, duyuşsal özellikler

*Yazışmalardan sorumlu yazar / Corresponding author;

✉ emelunal@osmaniye.edu.tr, © (+90) 536 578 5022,

☎ (+90) 238 717 2580

INTRODUCTION

Vinegar is produced by a two stage process; being the first one the conversion of fermentable sugars to ethanol by yeasts, mostly *Saccharomyces* species, and the second the oxidation of ethanol by bacteria, mostly *Acetobacter* species. In general, two different methods is used for vinegar production. These methods are surface or traditional (slow) and submerged (quick) methods (1, 2). Vinegars produced by slow traditional surface method have better sensory quality; whereas vinegar production by submerged method is faster (about the speed of transformation of ethanol into acetic acid) and cheaper. However, vinegar production by submerged method is commercially preferred because of some advantages (high yields, more economic and faster) for producers (3-5).

Quality of vinegar is especially depending on production method and grape variety (6-9). Vinegar has distinctive flavor and aroma. Acetic acid which has a pungent flavor is responsible for the basic sensorial characteristic of vinegar. In addition to this, organic acids, volatile compounds and other fermentation products also play a role on its organoleptic properties (2).

Dimrit grape are grown in Central Anatolia, especially Nevşehir-Ürgüp region 'Dimrit' group grapes comprise. All 'Dimrit' grapes are consumed as traditional grape products (e.g. grape molasses and dried sweets made of boiled down grape juice), raisin or table grapes and the rest are used for wine production. Moreover, a significant amount of 'Dimrit' grapes is used for the production of traditional alcoholic beverage called 'raki'. Dimrit grape for wine production is not preferred for the reason that wine from Dimrit grape can easily oxidize. So, it was offered for vinegar production (10).

Methods of vinegar production affect quality of vinegar depending on fermentation duration. Especially, the final aroma profiles of vinegars are formed by aroma compounds from the substrate and fermentation (11). Aroma compounds of vinegar from slow methods are higher than submerged method. So, quality of vinegar from slow method is better than submerged method. The most important quality criterion is content of

acetic acid. Amount of total acid in wine vinegar should be at least 4 g/100 mL according to Turkish standard. pH of vinegar generally extends to 3.5 from 2.0. The other important quality criterion of vinegar is aroma components. Aroma components in vinegar are used on distinction of several vinegars. Raw material is directly effective on aroma components of vinegar. In addition to this, aroma of vinegar depends on methods of production and storage. Producers have to choose the best raw material besides the best production methods because quality products are presented to consumers (12-14).

In our country, research about wine making from Dimrit grape is quite few. Also, there isn't any research about vinegar production from Dimrit grape (15, 16). In addition to Dimrit grape, researches about other grape variety are quite scarce (17-19).

In this study, we examined the changes in some chemical characteristics of vinegars obtained from Dimrit grape (chemical composition, major aroma compounds and sensorial characteristics) during acetification in submerged and surface cultures.

MATERIALS and METHODS

Samples

In this study, wine produced from Dimrit grapes grown widely in Nevşehir was used as substrates. For vinegar production by traditional surface acetification, barrels were used (3 L capacity). Vinegars used as a starter (pH: 2.80, volatile acidity: 45.12 g/L, ethanol %V/V: <1) were provided from Pilot Plant in Department of Food Engineering, University of Çukurova. The mixture of substrate wine plus vinegar had a ratio of 4:1. Acetifications lasted 37 days for substrate A1 and A3, and 47 days for substrate A2 mainly depending on room temperature (Table 1). Wines were subjected to traditional surface acetification. We also used substrate B1, B2, B3 to perform submerged acetifications in a laboratory fermentor (3 L capacity). Samples (n = 6) were also taken at the beginning and at the end of the process. The acetification lasted 18 days for B1, B2 and B3 (Table 1).

Table 1. Characteristics and codes of wine substrates and vinegar samples

Acetification method	Duration	Sampling point
Surface culture	37 days	A1
	47 days	A2
	37 days	A3
Submerged culture (Laboratory fermentor)	17 days	B1
	17 days	B2
	17 days	B3

Conditions of laboratory fermentor for submerged method

A laboratory scale fermentor (New Brunswick BioFlo 110) was used to produce wine vinegar by a submerged culture. This was equipped with: a cylindrical concave bottom glass culture vessel with a capacity of 3 L. Optimum conditions for the efficient production of vinegar samples in this study were adjusted: an air flow of 0.25 L/min. (0.25vvm), a temperature of 30 °C, a stirring speed of 200 rpm, a working volume of 2.4 L, a loading proportion of 1:4 (vinegar:wine), which results in discontinuous cycles with an average duration of 17 days (20).

Reagents and chemicals

4-nonanol was used as internal standard (IS). All reagents and chemicals were purchased from Merck (Darmstadt, Germany). Water was obtained from a Milli-Q purification system (Millipore, USA).

Standard Chemical Analysis

Chemical analysis of vinegar samples was as follows: total acidity, dry extract, pH, total phenols, total residual sugar, density, ethanol, acetic acid, ash, ash alkalinity, total SO₂, free SO₂ (21, 22, 23).

Analysis of major aroma compounds

Analyses of major aroma compounds (acetaldehyde, methanol, 2-methyl-1-butanol, 3-methyl-1-butanol, 1-propanol, 2-methyl-1-propanol, ethyl acetate, methyl acetate, 2,3-butanediol, 2-phenylethanol) were performed in duplicate using a gas chromatograph (Shimadzu GC-14B, Japan) equipped with a split/splitless injector and a flame ionization detector and a 60 m x 0.25 mm i.d. x 0.4 µm Chrompack CP-WAX-57CB capillary column. Oven temperature programme was as follows: 35 °C for 5 min, then raised by 4 °C/min up to 150 °C and by 5 °C/min from 150 °C to 180 °C and held at 180 °C for 20 min. The carrier gas was He at 1 mL/min. Injection: 1 µL in split mode.

Split ratio was 1:60. The FID temperature was 215 °C and injection temperature was 200 °C. Samples containing the internal standard (4-nonanol) were injected directly into the column. Standard solutions containing all compounds were prepared and analyzed in duplicate. Relative response factors (RRF) were calculated from peak areas for each compound (4, 24).

Sensory Analysis

A panel of 5 assessors for vinegar sensory analysis was constituted, trained and validated. Descriptive tests were performed. Thirty milliliters of vinegar samples were randomly presented in dark glasses in each session. Vinegar sensory profile was built with previously established descriptors: general impression, aromatic richness, aromatic intensity, pungent sensation, wine character, ethyl acetate odor. A 9 cm unstructured scale was used in which each assessor marked the intensity for every attribute. All tests were made by duplicate (13, 25-27).

Statistical analysis

Results of vinegar analysis were evaluated according to Student T- test and SPSS (28).

RESULTS AND DISCUSSION

Composition of vinegar

We examined the differences in composition of vinegar samples obtained by surface and submerged acetification of the same wine substrate. Wine substrate has % 11.30 (V/V) alcohol, 3.04 g/L residual sugar, 3.38 pH. Fermentation was followed by measuring the specific gravity. Table 1 shows characteristics and codes of wine and vinegar samples. Also general composition of vinegar obtained from Dimrit grape with different production methods is given in Table 2. The vinegar composition was affected by the production method. As can be seen in Table 2, amounts of ethanol, ash, ash alkalinity, total

phenols, total SO₂ and free SO₂ were unaffected by production methods, whereas results of analysis such as density, volatile acidity, dry extract, pH, total residual sugar changed according to production method. Similar results were reported in the literature (4, 6, 12, 17-19, 27, 29-32).

vinegar can transfer to liquid portion (2, 33). It was thought that these particles supported the marked increase in dry extract of our vinegar samples from surface method.

In conclusion, it was thought that the analytical parameters selected about vinegar composition

Table 2. General composition of vinegar

Analysis	A1	A2	A3	B1	B2	B3	T
Density (g/cm ³) (20 °C)	1.0135	1.0126	1.0131	1.0113	1.0115	1.0110	*
Ethanol % (V/V)	<1	<1	<1	<1	<1	<1	ns
Volatile acidity (g/L) ^c	49.96	54.94	51.35	36.35	40.89	39.32	**
Dry extract (g/L)	12.51	12.17	12.60	11.06	11.79	10.83	*
Ash (g/L)	1.74	1.71	1.71	1.70	1.79	1.78	ns
Ash alkalinity (meq/L)	27	21	23.5	24.5	28.5	26.5	ns
pH	2.71	2.68	2.71	2.85	2.84	2.85	*
Total phenols (mg/L) ^b	494.18	433.31	499.90	451.95	423.90	424.90	ns
Total Residual Sugar (g/L)	2.69	2.83	2.72	1.85	1.56	1.33	**
Total SO ₂ (mg/L)	174.4	164.8	166.4	164.8	166.4	167.65	ns
Free SO ₂ (mg/L)	12.8	12.8	11.2	12.8	12.8	12.8	ns

^b: as gallic acid; ^c: acetic acid. Significance at which means differ as shown by analysis of variance. *: significance at $P < 0.05$, **: $P < 0.01$, ns: not significant.

In our study, it was seen that volatile acidity levels of the vinegar samples were generally correlated with their pH values. Amounts of volatile acidity and value of pH in vinegar samples respectively changed between 36.35-54.94 g/L and 2.68-2.85. As can be seen from our results, volatile acidity of vinegars from surface method was higher than the other. Furthermore, according to Turkish standard, pH of our vinegar samples is optimum.

As can be seen in Table 2, amounts of dry extract of vinegar samples from surface methods were higher than submerged method. In some previous studies, it was reported that in surface method, a nontoxic slime that is known as the mother of vinegar comprise yeast and acetic acid bacteria on the surface. Also some particle in mother of

were suitable descriptors to differentiate vinegar samples according to the raw material and production method.

Major aroma compounds of vinegars from Dimrit grape

Table 3 shows major aroma compounds of vinegars from Dimrit grape. As can be seen in Table 3, use of different vinegar production methods influenced aroma composition.

It was found that out of acetaldehyde and 2-phenyl ethanol, amounts of aroma compounds in vinegars from surface method were more than submerged method. Also, as can be seen in Table 3, it was determined that amounts of ethyl acetate (4.26 -7.16 mg/L), 2,3 butandiol (3.36-5.0

Table 3. Mean concentrations of major aroma compounds in vinegars (mg/L)

Compound	A1	A2	A3	B1	B2	B3	Significance
Acetaldehyde	0.46	0.52	0.38	0.54	0.40	0.52	ns
Methyl acetate	0.14	0.10	0.08	0.10	0.10	0.08	ns
Ethyl acetate	6.84	7.16	5.74	5.78	4.26	4.68	*
Methyl alcohol	0.32	0.24	0.28	0.24	0.32	0.24	ns
1-propanol	0.22	0.26	0.22	0.06	0.08	0.12	**
2-methyl-1-propanol	0.38	0.5	0.3	0.22	0.22	0.26	*
2-methyl-1-butanol	0.22	0.36	0.26	0.04	0.10	0.06	**
3-methyl-1-butanol	0.50	0.28	0.48	0.12	0.14	0.06	*
2,3-butandiol	5.00	4.66	3.60	3.46	3.36	3.50	ns
2-phenylethanol	2.48	2.38	2.44	3.20	3.42	3.38	**

Significance at which means differ as shown by analysis of variance. *: significance at $P < 0.05$, **: $P < 0.01$, ns: not significant.

mg/L) and 2-phenyl ethanol (2.38-3.42 mg/L) in vinegars from both of submerged and surface method were higher than the other aroma compounds. Especially, ethyl acetate was detected in all samples with highest amounts due to their generation during alcoholic fermentation in agreement with previous study (9). Also, it was found that 2-phenylethanol from the yeast amino acid metabolism had considerable concentrations in agreement with previous study (11). As regards to other aroma compounds, our results are in agreement with some studies in literature (13, 26, 34, 35).

As statistical between methods, it was found that amounts of ethyl acetate, 2-methyl-1-propanol and 3-methyl-1-butanol were significantly important ($P<0.05$) and amounts of 1-propanol, 2-methyl-1-butanol and 2-phenylethanol were significantly important ($P<0.01$). Also it was reported that other compounds out of above were not significant.

These findings show that surface method is better in terms of aroma formation than submerged method, whereas it is slower than submerged method. Therefore, both of methods have advantage and disadvantage. For vinegar production, both of methods can be chosen according to our aim.

As a result of this study, it was obtained high

quality vinegar from Dimrit grape. Thanks to this study, Dimrit grape from inconvenient grape varieties for wine production in our country will be evaluated for vinegar production. Thus it will be contribute to economy of country.

Sensory Analysis

The sensory profiles of the vinegars were built using the marks given for each attribute by the panel. Figure 1 shows the spider chart for each vinegar samples. As can be seen, it was determined that vinegars in terms of aromatic intensity and ethyl acetate odor were significantly different ($P<0.05$), whereas there weren't differences in vinegars in terms of general impression, aromatic richness, pungent sensation, wine character. As a result, vinegar production methods (submerged and surface methods) affected some sensorial characteristics such as aromatic intensity and ethyl acetate odor. In addition to this, higher scores were obtained for sensorial characteristics in surface method. Because aromatic and sensorial quality of vinegar improved, as fermentation time increased (11). Nevertheless as statistical out of aromatic intensity and ethyl acetate odor, there weren't any differences in terms of other aromatic properties.

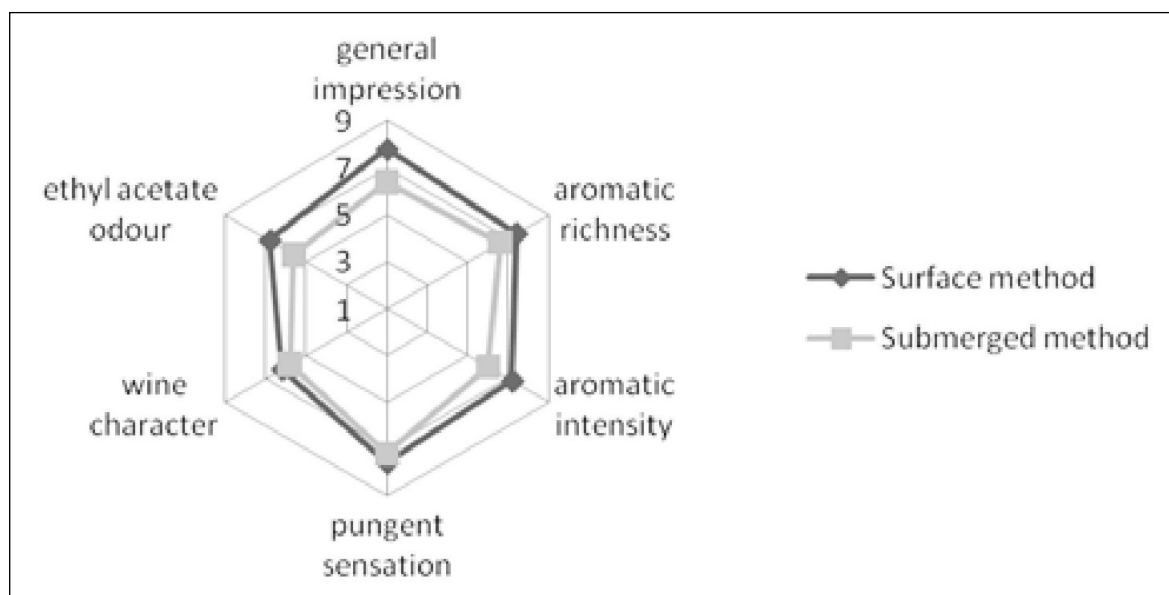


Figure 1. Sensory profile of vinegars

CONCLUSION

In this study, vinegar was produced by both of submerged and surface method. As a result of this study, it was found that acidification conditions influenced sensorial characteristics, chemical and aroma composition of wine vinegars. Statistical analysis supported the influence of production method on quality characteristics of vinegars. It was determined that especially amounts of aroma components in vinegar from slow methods were higher and this high aroma content made positive effects on quality.

In conclusion, it was found that acidity and content of aroma components in vinegars from slow methods were better, so it was offered this method for vinegar production from Dimrit grape. Thus, Dimrit grape from inconvenient grape varieties in our country was be evaluated for vinegar production instead of wine production.

Acknowledges: The author thanks retired Professor. Dr. Ahmet Canbaş because of his contributions in this study as a supervisor.

REFERENCES

1. Adams MR. 1998. Vinegar. In; Microbiology of Fermented Foods, Ed. Brian J. B. Wood, *Blackie Academic&Professional*, Second Edition, 1:1-44.
2. Öztürk I, Çalışkan O, Tornuk F, Özcan N, Yalçın H, Başlar M, Sağdıç O. 2015. Antioxidant, antimicrobial, mineral, volatile, physico chemical and Microbiological characteristics of traditional home-made Turkish Vinegars. *LWT-Food Sci Technol*, 63, 144-151.
3. Gullo M, Verzelloni E, Canonico M. 2014. Aerobic submerged fermentation by acetic acid bacteria for vinegar production: Process and biotechnological aspects. *Process Biochem*, 49, 1571-1579.
4. Morales ML, Tesyafe W, Garcia-Parrilla MC, Casas JA, Troncoso AM. 2001. Sherry Wine Vinegar: Physicochemical Changes during the Acetification Process. *J Sci Food Agric*, 81:611-619.
5. Tan SC. 2005. Vinegar Fermentation. a Thesis of Master. University of Lousiana, Department of Food Science, pp:123
6. Gerbi V, Zeppa G, Beltramo R, Carnacini A, Antonelli A. 1998. Characterization of White Vinegars of Different Sources with Artificial Neural Networks. *J Sci Food Agric*, 78:417-422.
7. Achaerandio I, Guell C, Medina F, Lamuela-Raventos R, Lopez F. 2002. Note. Vinegar Decolorization by Re-Activated Carbon. *Food Sci Technol Int*, 8(4):239-242.
8. Morales ML, Benitez B, Troncoso AM. 2004. Accelerated Aging of Wine Vinegars with Oak Chips: Evaluation of Wood Flavour Compounds. *Food Chem*, 88:305-315.
9. Marrufo-Curtido A, Cejudo-Bastante MJ, Durán-Guerrero E, Castro-Mejas R, Natera-Marin R, Chinnici F, Garcia-Barroso C. 2012. Characterization and differentiation of high quality vinegars by stir bar sorptive Extraction coupled to gas chromatography-mass spectrometry (SBSE/GC-MS). *LWT-Food Sci Technol*, 47, 332-341.
10. Akman A, Yazıcıoğlu T. 1960. Fermantasyon Teknolojisi, Cilt 2, Şarap Kimyası ve Teknolojisi, *Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yayınları*, No:160, 604s.
11. Callejón RM, Tesfaye W, Torija MJ, Mas A, Troncoso AM, Morales ML. 2009. Volatile compounds in red wine vinegars obtained by submerged and surface acetification in different woods. *Food Chem*, 113, 1252-1259.
12. Aktan N, Kalkan H. 1998. Sirke Teknolojisi. Ege Üniversitesi Basımevi, İzmir, 82s.
13. Tesyafe W, Morales ML, Benitez B, Garcia-Parrilla MC, Troncoso AM. 2002. Wine Vinegar: Technology, Authenticity and Quality Evaluation. *Trends in Food Sci Technol*, 13:12-21.
14. Durante C, Cocchi M, Grandi M, Marchetti A, Bro R. 2006. Application of N-PLS to Gas Chromatography and Sensory Data of Traditional Balsamic Vinegars of Modena. *Chemomet Intel Lab*, 83:54-65.
15. Canbaş A. 1978. Nevşehir-Ürgüp Çevresinde Dimrit Üzümlerinden Daha İyi Kalitede Şarap Elde Etme Olanakları Üzerinde Teknolojik Araştırmalar. Doçentlik Tezi, Ç.Ü. Ziraat Fakültesi, 138s.
16. Canbaş A. 1981. Nevşehir-Ürgüp Çevresi Siyah Dimrit Üzümlerinin Isıtılarak Şaraba İşlenmesi Üzerinde Araştırmalar. *Veterinerlik Hayvancılık Tarım, Ormanlık*, Cilt 5, 73-80s.

17. Şahin I, Yavaş I, Kılıç O. 1977. Kuru Üzüm Sirkesi Üretiminde Öğütme ve Çeşitli Maddelerin Fermantasyon Süresi ve Verime Etkileri. *GIDA*, 2(3):95-105.
18. Şahin I, Kılıç O. 1981. Kuru Üzüm ve Şarap Sirkelerinin Bileşimleri ve Kontrol Yöntemleri Üzerinde Araştırma. *GIDA*, 6(6):5-13.
19. Denli Y. 1999. Üzüm Şırası, Şarap ve Sirkede Organik Asitlerin Tayinleri için HPLC Metotları. *GIDA*, 24(1):21-25.
20. Tesyafe W, Morales ML, Benitez B, Garcia-Parrilla MC, Troncoso AM. 2004. Evolution of Wine Vinegar Composition during Accelerated Aging with Oak Chips. *Anal Chim Acta*, 513:239-245.
21. Ough CS, Amerine MA. 1988. Methods for Analysis of Must and Wines. Second Edition, A Wiley-Interscience Publication, 377s.
22. Anonymous. 1990. Recuell des Methodes Internationales d'Analyse des Vins et des Mo ts, Office International de la Vigne et du Vin, Paris, 368s.
23. Ribereau-Gayon P, Glories Y. 2000. Phenolics in Grapes and Wine. Proceeding of the Sixth Australian Wine Industry Technical Conference, Terry Lee, Adelaide, South Australia, 14-17 July, 1986, 247-256.
24. Yılmaztekin M, Erten H, Cabaroglu T. 2009 Enhanced production of isoamyl acetate from beet molasses with addition of fusel oil by Williopsis saturnus var. saturnus. *Food Chem*, 112, 290-294.
25. Watts BM, Ylimaki GL, Jeffery LE, Elias LG. 1989. Basic Sensory Methods for Food Evaluation. Int. Development Research Centre, Canada, pp:154.
26. Morales ML, Troncoso AM. 2003. Note: Evaluation of Aroma Compounds in Wine Vinegars: Effect of Previous Neutralisation of Samples. *Food Sci Technol Int*, 9 (6):397-402.
27. Morales ML, Gonzalez AG, Troncoso AM. 1998. Ion-exclusion Chromatographic Determination of Organic Acids in Vinegars. *J Chromatogr A*, 822:45-51.
28. Özdamar K. 1999. Paket Programlar ile İstatistiksel Veri Analizi. Kaan Kitapevi, Eskişehir, 535s.
29. Samanidou VF, Antoniou CV, Papadoyannis IN. 2001. Gradient RP-HPLC Determination of Free Phenolic Acids in Wines and Wine Vinegar Samples after Spe, with Photodiode Array Identification. *J Chromatogr Relat Technol*, 24 (14):2161-2176.
30. Chang RC, Lee HC, Ou SM. 2005. Investigation of the Physicochemical Properties of Concentrated Fruit Vinegar. *J Food Drug Anal*, 13(4):348-356.
31. Türker İ. 1963. Sirke Teknolojisi ve Teknikte Laktik Asit Fermantasyonları. Ankara Üniversitesi, Ziraat Fakültesi Ders Kitabı, No: 209, Ankara Üniversitesi Basımevi, 181s.
32. Casale M, Abajo MJS, Saiz JMG, Pizarro C, Forina M. 2006. Study of the Aging and Oxidation Processes of Vinegar Samples from Different Origins during Storage by Near-Infrared Spectroscopy. *Anal Chim Acta*, 557:360-366.
33. Yetiman AE, Kesmen Z. 2015. Identification of acetic acid bacteria in traditionally produced vinegar and Mother of vinegar by using different molecular techniques. *Int J Food Microbiol*, 204, 9-16
34. Charles M, Martin B, Giies C, Etievant P, Coste G, Guichard E. 2000. Potent Aroma Compounds of Two Red Wine Vinegars. *J Agric Food Chem*, 48(1):70-77.
35. Signore AD. 2001. Chemometric Analysis and Volatile Compounds of Traditional Balsamic Vinegars from Modena. *J Food Eng*, 50:77-90.

GIDA



Yazım Kuralları

GIDA (2009) 34 (1): 55-58

www.gidadernegi.org/ Gıda Dergisi / Yayın kuralları

Makale Gönderimi ve Telif Hakkı Devir Formu

GIDA (2009) 34 (1): 65

www.gidadernegi.org/ Gıda Dergisi / Makale Gönderimi ve Telif Hakkı Devir Formu

Son Kontrol Listesi

GIDA (2009) 34 (1): 66

www.gidadernegi.org/ Gıda Dergisi / Son Kontrol Listesi

adreslerinden erişilebilir. Yazarlar, makale göndermeden önce yazım kurallarını tam olarak okumalı ve makalelerini burada verilen kurallara göre hazırlamalıdır.

NOHUT PROTEİN HİDROLİZATLARININ ANJİYOTENSİN DÖNÜŞTÜRÜCÜ ENZİM (ADE) İNHİBİTÖR AKTİVİTESİ ÜZERİNE ULTRASON, MİKRODALGA, FERMANTASYON VE PIŞİRMENİN ETKİLERİ

Fadime Begüm Otağ*, Mehmet Hayta

Erciyes Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümü

Geliş tarihi / Received: 09.04.2015

Düzeltilerek Geliş tarihi / Received in revised form: 05.07.2015

Kabul tarihi / Accepted: 14.08.2015

Özet

Bu çalışmada nohuttan elde edilen protein izolatlarındaki ADE inhibisyon aktivitesi ölçülmüştür. Nohutlara pişirme, mikrodalga, ultrason, fermantasyon gibi ön işlemler uygulandıktan sonra aktivitedeki değişiklik araştırılmıştır. Ön işlem uygulanan örneklerden alkali ekstraksiyon ve izoelektrik çöktürme yöntemiyle protein izolatları elde edilmiştir. Bütün izolatlar pepsin ve tripsin ile hidroliz edildikten sonra analiz edilmiştir. En yüksek ADE inhibisyon aktivitesi ultrason uygulanan örneklerde görülmüştür. Aktivite ham nohuta göre yaklaşık %21.0-40.7 oranında artmıştır. Fermantasyon ve kaynatma ön işlemleri sonucu aktivitede azalma gözlenmiştir. Sonuç olarak nohutun ADE inhibisyon aktiviteye sahip olduğu kanıtlanmış, ultrason uygulamasının aktiviteyi artırdığı bulunmuştur.

Anahtar kelimeler: Nohut, ADE inhibisyonu, biyoaktifpeptitler, ultrason, mikrodalga, fermantasyon, pişirme

EFFECTS OF ULTRASOUND, MICROWAVE, FERMENTATION AND HEAT TREATMENTS ON ANGIOTENSIN-I CONVERTING ENZYME ACTIVITY OF CHICKPEA BIOACTIVE PEPTIDES

Abstract

In this study, ACE inhibitory activity of chickpea protein isolates was measured. After applying pre-treatments such as cooking, microwave, ultrasound and fermentation, changes in activity were investigated. Protein isolates were obtained by alkaline extraction and isoelectric precipitation from samples that were applied pre-treatments. All isolates were analyzed after being hydrolysed with pepsin and trypsin. The highest ACE inhibition activity was observed in samples that were applied ultrasound. The ACE inhibition activity increased about 21.0- 40.7% when compared to the raw chickpea samples. A decline in the activity was observed when pre-treatments such as fermentation and cooking were applied. As a result of these, it has been proved that chickpea has an ACE inhibition activity and it has been found that ultrasound pre-treatment increases ACE inhibition activity.

Keywords: Chickpea, ACE inhibition, bioactive peptides, ultrasound, microwave, fermentation, cooking

*Yazışmalardan sorumlu yazar / Corresponding author;

✉ begumotag@gmail.com, ☎ (+90) 352 437 5755,

☎ (+90) 352 437 5784

GİRİŞ

Yüksek kan basıncı diğer bir deyişle hipertansiyon, kardiyovasküler hastalıklar için en önemli risk faktörüdür. Hipertansiyon dünya nüfusunun ciddi bir kesimini tehdit altına almıştır. Ülkemizde her üç kişiden birinde bu hastalık gözlenmektedir (1). Son verilere göre bu hastaların sadece % 54.7'si hipertansiyonun farkındadır (2). Ülkemizde her dört ölümden birinin sebebi hipertansiyondur (3).

Hipertansiyon, hayat tarzının değiştirilmesi, farklı diyet yaklaşımları ve ilaç desteği ile tedavi edilebilmektedir. Ancak sentetik ilaçların kuru öksürük ve kaşıntı gibi yan etkileri insanları doğal materyallerle tedavi yoluna sürüklemiştir (4).

Artan epidemiyolojik kanıtlar kardiyovasküler rahatsızlıklar, obezite, hipertansiyon, diyabet ve hatta kanser gibi hastalıklarla diyet arasında kuvvetli bir bağ olduğunu göstermiştir. Fonksiyonel gıdaların üretilmesi de sağlıklı gıdalar arasında bir ilişki olduğu algısına yanıt niteliğindedir. Bir fonksiyonel gıda genel olarak vücutta bir veya birden fazla fonksiyon üzerinde iyi olma hali sağlayan gıda olarak tanımlanır. Son zamanlarda temel besleyici özelliklerinin dışında gıda prosesi süresince olgunlaşma veya fermantasyon yoluyla, sindirim sırasında enzimler yoluyla oluşan peptitlerin insan sağlığı üzerinde faydalı etkilere sahip olduğu bulunmuştur. Bu biyoaktif peptitler 2 ile 50 aminoasit uzunluğuna sahiptirler ve antimikrobiyel, antioksidan, antitrombotik, antihipertansif ve opioid aktivite göstererek kardiyovasküler sistem, sindirim, endokrin, bağışıklık ve sinir sistemlerini etkilerler (5, 6).

Anjiyotensin dönüştürücü enzim (ADE) vücutta iki sisteme etki ederek kan basıncını düzenler. Bunlardan ilki renin-anjiyotensin sistemidir. ADE bu sistemde bulunan anjiyotensinI'i vazokonstriktör olan anjiyotensinII'ye dönüştürür, aldosteron salınımını indükleyerek sodyum konsantrasyonunu ve dolayısıyla kan basıncını artırır. İkinci sistem ise kinin-kalikrein sistemidir. ADE, vazodilatör olan bradikininin parçalar. Antihipertansif biyoaktif peptitler bu enzimi inhibe ederek kan basıncının düşmesine yardımcı olurlar (7).

Kuru baklagiller iyi birer karbonhidrat, protein ve diyet lif kaynağıdır. Bunun yanında vitamin ve mineral ihtiyacını da karşılarlar. Son derece besleyici olan baklagiller, yüksek kolesterol ve Tip-2 diyabetin düzenlenmesi, bazı kanser

türlerinin önlenmesi gibi birçok sağlık özelliğine de sahiptirler (4).

Kuru baklagillerin günlük beslenmemizde önemli bir yere sahip olması, ADE inhibitörleri hakkında baklagillerle yapılan çalışmaların oldukça sınırlı olması, kuru baklagillerde bulunan ADE inhibitörü peptitlerin uygulanacak prosesler sonrasında etkisinin devam edip etmeyeceğinin araştırılması bu sebeple önem kazanmaktadır.

Bu çalışmada nohuttan enzim muamelesi ile elde edilen biyoaktif peptitlerin ADE inhibitör aktivitesi üzerine ultrason, mikrodalga, fermantasyon ve pişirme gibi gıda proseslerinin etkilerinin belirlenmesi hedeflenmiştir.

MATERYAL ve YÖNTEM

Bu çalışmada materyal olarak Kayseri'de yerel bir firmadan alınan nohut (*Cicer arietinum* L) kullanılmıştır. *Lactobacillus plantarum* (ATCC kodu 8014) Mikrobiologics'ten, pepsin, tripsin, ADE ve HHL Sigma Aldrich'ten temin edilmiştir.

Öğütme

Ham protein ekstraktı elde etmek için ön işlem uygulanmayacak nohut örnekleri öğütücüde (Warke-M20, IKA, Almanya) 0.5 mm'lik elekten geçecek şekilde öğütülmüştür.

Nohut protein izolatu eldesi

Öğütülmüş nohut örneklerine 1:10 oranında distile su ilave edildikten sonra 1 N NaOH ile pH 9'a ayarlanmış ve oda sıcaklığında 1 saat karıştırılmıştır. Süspansiyon 5 °C'de 4000 rpm'de 20 dakika santrifüjlenerek (NF800R, Nüve, Türkiye) çözünmeyen katı partiküllerin ayrılması sağlanmıştır. Üstte kalan sıvı kısım alınarak 2 N HCl ile pH 4.5'a ayarlanarak izoelektrik çöktürme işlemi gerçekleştirilmiştir. Oda sıcaklığında yarım saat karıştırmanın ardından 4000 rpm'de 20 dakika 5 °C'de santrifüj edilerek süpernatant ve pelet birbirinden ayrılmıştır. Pelet 1:5 oranında su ile süspansiyon edilip pH'sı 4.5'e ayarlanarak 30 dakika karıştırılmak suretiyle yıkanmıştır. Aynı şartlarda tekrar santrifüjlenerek elde edilen çökelti alınıp 1:2 oranında su ile süspansiyon edilip pH'sı 7'ye ayarlanmıştır. Konsantre protein -20 °C 'de analiz edilene kadar saklanmıştır.

Fermantasyon

Öğütülmüş nohut örneklerine %10 (v/v) *Lactobacillus plantarum* eklenerek steril distile

suyla 200 g/L süspansiyon hazırlanmıştır. 48 saat boyunca 150 rpm hızdaki çalkalamalı inkübatörde 37 °C'de inkübasyona bırakılarak fermantasyon gerçekleştirilmiştir. Fermantasyondan sonra örnekler -20 °C'de muhafaza edilmiştir (8).

Piştirme

Bütün haldeki nohut örneklerine beherde 1:10 oranında (w/v) su ilave edilerek 60 dakika boyunca 100 °C'de kaynatılarak pişirilmiştir. Kaynatma sırasında su ilavesiyle seviyesinin sabit kalması sağlanmıştır. İşlem sonunda örnekler süzülerek oda sıcaklığına soğutulmuş ve öğütülmüştür. Isıl işlemlerde sıcaklık ve süre belirlenirken nohutun yenilebilecek kadar yumuşamış olması göz önünde bulundurulmuştur.

Ultrason Uygulaması

Bütün haldeki nohut örneklerine beherde 1:10 oranında (w/v) su ilave edilerek 20 dakika boyunca 150 W güçte ultrasona (S60, Elmasonic, Singen) tabi tutulmuştur. İşlem sonunda örnekler süzülerek oda sıcaklığına soğutulmuş ve öğütülmüştür.

Mikrodalga Uygulaması

Bütün haldeki örnekler beherde 1:10 oranında (w/v) su ilave edilerek 20 dakika boyunca 2450 MHz'te mikrodalga (MW796, Kenwood, Çin) uygulanmıştır. İşlem sonunda örnekler süzülerek oda sıcaklığına soğutulmuş ve öğütülmüştür.

Protein Hidrolizi

Protein izolatından 100 mL alınarak 2 M HCl ile pH 2'ye ayarlanmıştır. 1/250 (w/w) enzim substrat oranında pepsin eklenerek 37 °C'de inkübasyona bırakılmış, 2 saat sonra pH 6.5'e ayarlanarak yine 1/250 (w/w) enzim substrat oranında tripsin eklenerek solüsyon 37 °C'de 2.5 saat inkübasyona bırakılmıştır. İnkübasyon sonunda pH 4.5'e ayarlanarak 4 °C'de 4000rpm hızda 15 dakika boyunca santrifüjlendikten sonra süpernatant -20 °C'de muhafaza edilmiştir (9).

Protein Miktarının Belirlenmesi

Nohutten elde edilen izolatların ve enzimatik hidroliz sonrası elde edilen hidrolizatların protein miktarı Bradford yöntemi ile belirlenmiştir.

ADE İnhibisyon Aktivitesi

Aktivite tayini bazı modifikasyonlarla Cushman and Cheung (10) metodu esas alınarak gerçekleştirilmiştir. Bu metotta hippuril-L-histidil-L-lösin (HHL)'den, ADE aktivitesi sonucu oluşan

hippurik asit absorbansı ölçülmektedir. Analize başlamadan önce 5 mmol/L HHL çözeltisi 0.3 M NaCl içeren 0.1 M sodyum borat tamponunda çözülerek hazırlanmıştır. 0.1 U/mL ADE çözeltisi aynı tamponla hazırlanmıştır. 20 µL HHL ile 80 µL protein hidrolizati karıştırılarak 37 °C'de 5 dakika bekletilmiş daha sonra 20 µL ADE çözeltisi eklenerek 37 °C'de 30 dakika boyunca inkübasyona bırakılmıştır. Süre sonunda 100 µL 1M HCl çözeltisi eklenerek reaksiyon durdurulmuştur. Hippurik asit ekstraksiyonu için 1.2 mL etil asetat eklenerek vortekslenerek 8000 rpm'de 10 dakika santrifüj edilmiştir. Üstte kalan etil asetat 1mL alınarak temiz bir tüpe aktarılarak, 100 °C'deki tabaka ısıtıcı kullanılarak etil asetat tamamen uçurulmuştur. Kalan kısım 3 mL saf su ile çözülerek 228 nm'de absorbansı okunmuştur. ADE inhibitör aktivitesi aşağıdaki formülle hesaplanmıştır.

$$\% \text{ inhibasyon} = \frac{B - A}{B - C} \times 100$$

A: örnek absorbansı

B: kör absorbansı (örnek yok)

C: pozitif kontrol absorbansı (ADE yok)

İstatistik Analiz

Verilerin istatistik analizi SPSS 15.0 programı Kruskal-Wallis ve ANOVA testleri kullanılarak yapılmıştır.

SONUÇ ve TARTIŞMA

Örneklerin protein miktarları 2.66 ile 1.66 mg/mL arasında değişmektedir. Sonuçlar Çizelge 1'de verilmiştir. Mikrodalga dışındaki uygulamalar protein miktarında azalmaya sebep olmuştur. Baklagiller kullanılarak yapılan çalışmalarda örneklerin pişirilmesiyle protein miktarında azalma gözlenmiş ve sebebi piştirme sırasında çözülebilir katılarda yaşanan kayıplar olarak açıklanmıştır (11). Nohut kullanılan başka bir çalışmada ise pişirmenin toplam protein içeriğini %3.4 azalttığı, bunun sebebinin de proteinlerin piştirme suyuna geçişi olduğu bildirilmiştir (12).

Hidroliz verimi ısıl işlemler ve fermantasyon ile artmıştır. Hidrolizatlardaki protein miktarı arasında istatistik olarak bir fark görülmemiştir. Hidroliz sonrası protein miktarı ve hidroliz verimi Çizelge 2'de verilmiştir. Hidroliz verimi en fazla kaynatılmış örneklerde izlenmiştir (%30.69). Termal prosesler,

Çizelge 1. Protein miktarı
Table 1. Content of protein

Örnek Adı Sample Name	Protein miktarı (mg/mL) Content of protein(mg/mL)
Ham nohut <i>Raw Chickpea</i>	2.50 ± 0.61 ^a
Fermente nohut <i>Fermented Chickpea</i>	1.94 ± 0.35 ^{ab}
Pişirilmiş nohut <i>Cooked Chickpea</i>	1.67 ± 0.5 ^b
Ultrason uygulanmış nohut <i>Chickpea applied ultrasound</i>	1.66 ± 0.26 ^b
Mikrodalga uygulanmış nohut <i>Chickpea applied microwave</i>	2.66 ± 0.3 ^a

Aynı sütündeki farklı küçük harfler istatistiksel olarak anlamlı farklılığı ifade etmektedir ($P<0.05$). Different small letters in the same column refers to statistically significant difference ($P<0.05$).

pişirmeden sonra proteinlerde konformasyonel değişiklik olduğundan, proteolitik enzimlerin etkisini artırmaktadır (13). Nohut kullanılan bir çalışmada in vitro protein sindirilebilirliği ısı işlem sonucu artmıştır. Sindirilebilirlikteki bu artışın protein denatürasyonu, tripsin inhibitörlerinin yıkımı veya taninler ve fitik asidin azalmasından dolayı olabileceği bildirilmiştir (14). Sorgum ile yapılan bir çalışmada ise fermantasyon sonucu in vitro protein sindirilebilirliği artmış ve sebebi tripsin inhibitörleri ve taninler gibi besleyici olmayan faktörlerin azalması olarak açıklanmıştır (15).

Örneklerin hepsinde oldukça yüksek oranda ADE inhibitör aktivitesi gözlenmiştir. İnhibisyon çalışmalarında örnek çok yoğun olduğunda %100'ün üzerinde sonuçlar bulunabilmektedir. Şekil 1'de çeşitli işlemler uygulanmış nohutların ADE inhibisyon aktiviteleri gösterilmiştir. ADE inhibisyonunda en yüksek aktivite ultrason uygulanan örneklerde izlenmiştir. ADE inhibisyon aktivitesinde kontrole göre yaklaşık %14'lük bir artış olmuştur. Bu artış istatistik açıdan önemli bulunmuştur ($P<0.05$). Buğday çimi kullanılan bir çalışmada ultrasonik ön işlemin ADE inhibitör aktivitesini %21-40.7 oranında artırdığı belirtilmiştir. Bunun sebebi aminoasit konsantrasyonu ile açıklanmıştır. Ultrason ön işlemi uygulanan örneklerde hidrofobik amino asit miktarının,

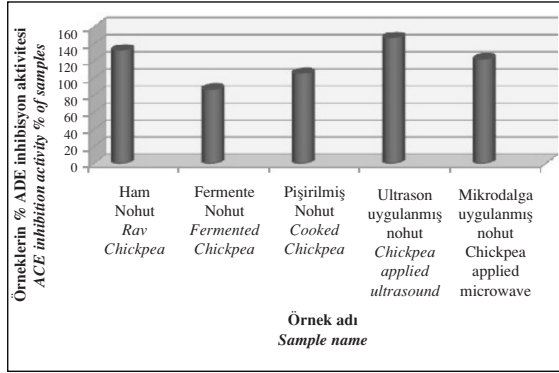
özellikle prolin miktarının önemli derecede arttığı gösterilmiştir (16). Bu, ultrasonik ön işlem gören hidrolizatların C-terminalinde prolin içeren peptit miktarının daha fazla olabileceğini kanıtlar niteliktedir. Bilindiği gibi C-terminalinde prolin içeren peptitler ADE inhibisyonu bakımından diğer peptitlere oranla daha yüksek aktivite göstermektedir. Prolin aynı zamanda bu peptitlerin stabilitesinde önemli rol oynamaktadır. Özellikle C-terminalinde bulunan prolin, genellikle ADE inhibitör peptitlere sindirim enzimleri tarafından parçalanmasına karşı direnç kazandırır (17). Bir diğer çalışmada ise ultrasonun ADE inhibitör peptitlerin üretimini artırdığı ve aktivitenin maksimuma ulaşması için geçen süreyi kısalttığı bildirilmiştir (18). Sonikasyon sırasındaki enzimatik hidrolizdeki artmanın kaviteasyon sebebiyle difüzyonun artışıyla ilgili olabileceği düşünülmektedir.

Fermantasyon sonucunda ADE inhibitör aktivitede azalma meydana gelmiştir ($P>0.05$). Literatürdeki diğer çalışmalarla çelişen bu azalmanın kullanılan bakteri türü veya fermantasyon koşullarından kaynaklandığı düşünülmektedir. Soya ile yapılan çalışmada iki haftalık fermantasyon süresi boyunca aktivitenin arttığı ancak süre uzadıkça aktivitenin azalmaya başladığı görülmüştür. ADE inhibitör aktivitesine sahip peptitlerin, peptit hidrolizi gibi sebeplerle tüketiminin ADE

Çizelge 2. Hidroliz edilen örneklerin protein miktarı
Table 2. Protein content of hydrolyzed samples

Örnek Adı Sample Name	Protein miktarı (mg/mL) Content of protein(mg/mL)	Hidroliz verimi (%) Yield of hydrolysis (%)
Ham nohut <i>Raw Chickpea</i>	0.249 ± 0.27 ^a	9.96
Fermente nohut <i>Fermented Chickpea</i>	0.324 ± 0.03 ^a	16.69
Pişirilmiş nohut <i>Cooked Chickpea</i>	0.513 ± 0.17 ^a	30.69
Ultrason uygulanmış nohut <i>Chickpea applied ultrasound</i>	0.353 ± 0.16 ^a	21.27
Mikrodalga uygulanmış nohut <i>Chickpea applied microwave</i>	0.577 ± 0.03 ^a	21.71

Aynı sütündeki farklı küçük harfler istatistiksel olarak anlamlı farklılığı ifade etmektedir ($P<0.05$). Different small letters in the same column refers to statistically significant difference ($P<0.05$).



Şekil 1. Örneklerin %ADE inhibisyon aktivitesi
Figure 1. ACE inhibition activity % of samples

inhibitör aktivitenin azalmasında etkili olabileceği bildirilmiştir (19).

Piştirme sonucunda ADE inhibitör aktivitenin %18.6 azaldığı görülmüştür ($P>0.05$). Sıcaklık farklı materyallerde farklı etkilere sebep olabilmektedir. Kuru baklagillerle yapılan pek çok çalışmada ısıl işlem ADE inhibisyon aktivitesinde artışa sebep olmuştur. Kuru fasulyeyle yapılan bir çalışmada 15 dakika kaynatılarak elde edilen hidrolizatların ısıl işlem uygulanmayan hidrolizatlara göre daha yüksek ADE inhibitör aktivitesine sahip olduğu belirtilmiştir (20). Kuru fasulye, barbunya ve yeşil mercimeğin kullanıldığı bir diğer çalışmada 121 °C'de 50 dakikalık ısıl işlemin üç örnekte de ADE inhibitör aktivitesini artırdığı bulunmuştur (21). ADE inhibitör peptitlerin aktivitesiyle yapısı arasındaki ilişki hala tam olarak bilinmemektedir. Fakat ADE'nin bağlanması için en önemli faktörün C-terminal dizisi olduğu düşünülmektedir. C-terminaldeki lisin ve arjinin gibi pozitif yüklü aminoasitlerin varlığı inhibitör potansiyelini artırabilir. Yüksek sıcaklıklardaki ısıl işlem C-terminal dizisini değiştirebilir ve böylece ADE inhibitör aktivitesini etkileyebilir (22).

Mikrodalga'nın ADE inhibisyon aktivitesine etkisini inceleyen bir çalışma bulunmamaktadır. Bu çalışmanın sonucunda ise mikrodalga uygulamasının ADE inhibitör aktiviteyi %4.5 artırdığı bulunmuştur ($P>0.05$).

Sonuç olarak nohutun ADE inhibisyon aktiviteye sahip olduğu bulunmakla beraber, aminoasit içeriğinin belirlenmesinin aktivitenin kaynağını anlamak bakımından faydalı olabileceği düşünülmektedir. Özellikle mikrodalga'nın antihipertansif aktivite üzerine etkilerinin anlaşılması bakımından daha detaylı incelemelerin yapılması önemlidir.

Teşekkür

Bu çalışma; Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından FYL-2013-4273 kodlu proje ile desteklenmiştir.

KAYNAKLAR

1. http://www.turkhipertansiyon.org/pdf/Turk_Hipertansiyon_Prevalans_Calismasi_Ozeti1.pdf. (Erişim tarihi: Mayıs 2013)
2. http://www.turkhipertansiyon.org/prevalans_calismasi_2.php. (Erişim tarihi: Mayıs 2013)
3. http://www.turkhipertansiyon.org/insidans_160608.php. (Erişim tarihi: Mayıs 2013)
4. Roy F, Boye J I, Simpson B K. 2010. Bioactive proteins and peptides in pulse crops: Pea, chickpea and lentil. *Food Res Int*, 43 (2): 432- 442.
5. Meisel H, Fitzgerald R J. 2003. Biofunctional peptides from milk proteins: mineral binding and cytomodulatory effects. *Curr Pharm Design*, 9:1289-1295.
6. Lopez-Exposito I L, Recio I. 2008. Protective effect of milk peptides: antibacterial and antitumour properties. In: *Advances in Experimental Medicine and Biology*, Bosze Z (ed), Volume 606, Springer Science and Business Media, New York, pp.271-293.
7. Hernández-Ledesma B, del Mar Contreras M, Recio I. 2011. Antihypertensive peptides: Production, bioavailability and incorporation into foods. *Adv Colloid Interface Sci*, 165: 23-35.
8. Fernandez-Orozco R, Frias J, Muñoz R, Zielinski H, Piskula M K, Kozłowska H, Vidal-Valverde C. 2007. Fermentation as a bio-process to obtain functional soybean flour. *J Agric Food Chem*, 55 (22): 8972-8979.
9. Vermeirssen V, Van Camp J, Verstraete W. 2004. Bioavailability of angiotensin I converting enzyme inhibitory peptides. *Br J Nutr*, 92:357-366.
10. Cushman D W, Cheung H S. 1971. Spectrophotometric assay and properties of the angiotensin-converting enzyme of rabbit lung. *Biochem Pharmacol*, 20 (7): 1637-1648.
11. Wang N, Hatcher D W, Tyler R T, Toews R, Gawalko EJ. 2010. Effect of cooking on the composition of beans (*Phaseolus vulgaris* L.) and chickpeas (*Cicer arietinum* L.). *Food Res Int*, 43: 589-594.

12. Clemente A, Sanchez-Vioque R, Vioque J, Bautistab J, Millan F. 1998. Effect of cooking on protein quality of chickpea (*Cicer arietinum*) seeds. *Food Chem*, 62 (1): 1-6.
13. Rodrigues M, Marques Soares R A M, Carlos A C C, Siguemoto E S, Fontanari G G, Arêas J A G. 2014. Peptides from cowpea present antioxidant activity, inhibit cholesterol synthesis and its solubilization into micelles. *Food Chem*, in press: <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.07.049>
14. Alajaji S A, El-Adawy T A. 2006. Nutritional composition of chickpea (*Cicer arietinum* L.) as affected by microwave cooking and other traditional cooking methods. *J Food Comp Anal*, 19: 806-812.
15. Osman M A. 2004. Changes in sorghum enzyme inhibitors, phytic acid, tannins and in vitro protein digestibility occurring during Khamir (local bread) fermentation. *Food Chem*, 88: 129-134.
16. Jia J, Maa H, Zhao W, Wang Z, Tian W, Luo L, He R. 2010. The use of ultrasound for enzymatic preparation of ACE-inhibitory peptides from wheat germ protein. *Food Chem*, 119 (1): 336-342
17. Li G H, Le G W, Shi Y H, Shrestha S. 2004. Angiotensin I-converting enzyme inhibitory peptides derived from food proteins and their physiological and pharmacological effects. *Nutrition Research*, 24(7): 469-486.
18. Madadlou A, Sheehan D, Emam-Djomeh Z, Mousavi M E. 2011. Ultrasound-assisted generation of ACE-inhibitory peptides from casein hydrolyzed with nanoencapsulated protease. *J Sci Food Agric*, 91 (11): 2112-2116.
19. Wang H, Li Y, Cheng Y, Yin L, Li L. 2013. Effect of the Maillard reaction on angiotensin I-converting enzyme (ACE)-inhibitory activity of douchi during fermentation. *Food Bioprocess Tech*, 6 (1): 297-301.
20. Rui X, Boye J I, Simpson B K, Prasher S O. 2012. Angiotensin I converting enzyme inhibitory properties of *Phaseolus vulgaris* bean hydrolysates: Effect of different thermal and enzymatic digestion treatments. *Food Res Int*, 49 (2): 739-746.
21. Akıllıoğlu H G. 2009. Bazı Kurubaklagillerden Elde Edilen Protein Ekstraktları ve Fraksiyonlarının ADE İnhibisyon Aktiviteleri: Isıl İşlem ve *In Vitro* Sindirilirliğin Etkisi. Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi, İzmir, Türkiye, 104 s.
22. Lopez-Fandino R, Otte J, van Camp J. 2006. Physiological, chemical and technological aspects of milk-protein-derived peptides with antihypertensive and ACE-inhibitory activity. *Int Dairy J*, 16 (11):1277-1293.

ÖZON UYGULAMASININ TAZE YUMURTANIN MİKROBİYEL KALİTESİ ÜZERİNE DEPOLAMA SÜRESİNCE ETKİSİNİN BELİRLENMESİ

Muhammed Yüceer^{1*}, Cengiz Caner²

¹Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Çanakkale Teknik Bilimler Meslek Yüksekokulu,
Gıda İşleme Bölümü, Çanakkale

²Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Çanakkale

Geliş tarihi / Received: 23.06.2015

Düzeltilerek Geliş tarihi / Received in revised form: 14.07.2015

Kabul tarihi / Accepted: 25.07.2015

Özet

Bu çalışmada, tavuk yumurtasının yüzeyine farklı konsantrasyon (2 ppm, 4 ppm ve 6 ppm) ve sürelerde (2 dk ve 5 dk) ozon uygulanarak yumurtanın mikrobiyel kalitesi üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Yumurta yüzeyinde *Enterobacteriaceae*, *Staphylococcus aureus*, toplam koloni, maya ve küf sayımları 24 °C'de 5 hafta depolama süresince haftalık periyotlarda gerçekleştirilmiştir. Ozon yumurtanın mikrobiyel florasını hızlı bir biçimde azaltmasına rağmen, depolama ile mikrobiyel gelişim devam etmiş ancak gelişme hızı kontrol grubunun altında seyretmiştir. Yumurtalarda *Enterobacteriaceae*, *Staphylococcus aureus*, toplam koloni, maya ve küf popülasyonu üzerine önemli düzeyde azalma sağladığı; artan ozon konsantrasyon ve uygulama süreleri ile inaktivasyon düzeyinin önemli düzeyde arttığı belirlenmiştir. Oda şartlarında depolama boyunca ozon uygulanan yumurtalarda kontrol grubuna göre mikrobiyel yük yaklaşık 2 log daha düşük çıkmış ve uygulamanın mikroorganizmalar üzerindeki inhibisyon etkisi önemli bulunmuştur. Buna göre ozon uygulamasının yumurtaların raf ömrü üzerine pozitif etkisi olduğu tespit edilmiştir. Çalışmayla ozonun yumurtanın muhafazasında önemli bir potansiyele sahip olduğu belirlenmiştir.

Anahtar kelimeler: Yumurta, ozon, mikrobiyel inaktivasyon, depolama, raf ömrü, oda sıcaklığı.

EFFECTS OF GASEOUS OZONE TREATMENT ON MICROBIAL QUALITY OF FRESH EGGS DURING STORAGE

Abstract

In this study, the effects of different ozone concentrations (2; 4 and 6 ppm) and times (2 min and 5 min) on microbiological quality on eggs were investigated. *Enterobacteriaceae*, *Staphylococcus aureus*, total colony, yeast and mold populations were determined on the eggs surface at weekly intervals during storage (5 weeks at 24°C). Although the applications of ozone were reduce quickly the microbial flora on the eggs, microbial growths were continued during storage, but the number of microorganisms remained below the growth rate of the control group. Ozone application has provided a significant reduction on *Enterobacteriaceae*, *Staphylococcus aureus*, total colony, yeast and mold populations. It was determined that effectiveness on microbial inactivation increased with increasing exposure time and ozone concentration. Microbial load of eggs compared to the control group of ozone applications were decreased to about 2 logs comparing to the control group during storage, and the inhibitory effect of applications on the microorganisms were significant.

In conclusion, it was determined that a positive effect on the shelf life of the eggs of ozone treatments during storage. Gaseous ozone has potential to become significant breakthrough in the industry and in preserving egg during ambient room temperature storage.

Keywords: Egg, ozone, microbial inactivation, storage, shelf life, ambient temperature.

*Yazışmalardan sorumlu yazar / Corresponding author;

✉ ccaner@comu.edu.tr,

☎ (+90) 286 218 0018/2172,

☎ (+90) 286 218 0541

GİRİŞ

Yumurta proteini yüksek biyolojik değere sahip olup, depolamada kalite kayıplarına uğramakta ve uygun muhafaza edilemezse, hızlı bozulabilmektedir. Yumurta mükemmel yapısı ile dış etkenlere ve mikroorganizmalara karşı en iyi korunan gıdalar arasındadır. Kabuk dış yüzeyinde kütikula olarak adlandırılan koruyucu mukoz bir katman yapı bulunmakta bu yapı yumurtanın içeriğini bakteriyel penetrasyona karşı korumaya yardımcı olmaktadır. Yumurtanın iç kısmı steril olarak kabul edilmekle birlikte kabuk yüzeyinde çok sayıda mikroorganizma bulunabilmektedir. Yumurtanın nem ve su buharı alışverişine izin veren ve dışındaki por denilen gözenekleri kapatan mukoz yapıdaki koruyucu yapı, yumurtlama sonrası etkisini yitirmeye başlamakta ve mikrobiyel bulaşma sonucu mikroorganizmalar yumurtanın iç kısmına doğru nüfuz edebilmektedir. Depolama sürecinde porlardan bakteri ve küf misellerinin yumurtanın içerisine girmesi kolaylaşmaktadır. Yumurtada mikrobiyel kaynaklı sorunları azaltmak için uygun muhafaza metotlarının kullanılması bir gerekliliktir (1).

Yapılan çalışmalarda yumurta başına mikrobiyel floranın 10^2 ile 10^8 KOB/yumurta arasında değişkenlik gösterdiği ve ortalama 10^5 KOB/yumurta düzeylerinde olduğunu göstermiştir. Yumurta akında bulunan ve antimikrobiyel özelliğe sahip olan lizozim, konalbumin ve avidin ile birlikte yumurta akının 8.5-9.5 arasında olan alkali pH değeri mikroorganizmaların gelişimini baskılamaktadır. Buna karşın yumurtanın merkezinde bulunan yumurta sarısı mikroorganizmalar için içermiş olduğu besin öğeleri ve 6.5-7.0 pH değeri ile uygun bir besiyeri niteliğindedir. Isıl olmayan alternatif işleme yöntemleri arasında yer alan ozon, yüksek yoğunluklu atımlı elektrik alan, ışınlama ve UV ışınları ile yumurtanın kalitesinin muhafazası, mikrobiyel florasının düşürülmesi ve raf ömrünün uzatılmasına yönelik çalışmalar son yıllarda artış kaydetmiştir. Yumurta kalitesinin korunması için alınabilecek önlemler ile yumurtadaki bayatlama ve bozulma sürecini tamamen durduramasa da geciktirebilmektedir. Yumurta muhafazasında amaç mikrobiyel bulaşmanın önlenmesi, mikrobiyel gelişiminin sınırlandırılması veya geciktirilmesi ile raf ömrünün artırılmasıdır.

Ozon gıda endüstrisinde yaygın kullanım alanları olan güçlü antioksidan ve etkili bir antimikrobiyel ajandır. Yüksek reaktivasyon enerjisi ve O_2 gibi toksik olmayan bileşiklere kendi kendine dekompoze olabilmesi, ozonu gıdaların mikrobiyel güvenilirliğinin sağlanmasında güvenle kullanılabilir hale getirmiştir. Ozon gazı son yıllarda kullanımı hızla artmış, özellikle 1982 yılında Amerikan Gıda ve İlaç Kurumu (FDA) tarafından güvenilir statüde kabul edilmesiyle kullanımı yaygınlaşmıştır. FDA 2001 yılında ozonun dezenfektan ve sanitasyon ajanı olarak kullanımı ve gıda muhafazasında antimikrobiyel etkisi nedeniyle farklı amaçlarla kullanımına izin vermiştir (2). Ozonun oksidasyon gücü çok yüksek olup, toksik etkisi bulunmamaktadır. Ozon, yüksek reaktivitesi ile gıdalarda sterilizasyon etkisi sağlamaktadır. Ozon gazının düşük konsantrasyonda kullanılması ile kısa temas süresinde bakteri, maya, küf, parazit ve virüslere karşı inhibe edici etki göstermektedir. Ozon doğrudan ön işleme, depolama sırasında işlenmemiş gıda ürünlerin üzerine ya da depolama sırasında işlenmiş ürünlerde uygulanarak gıda muhafazası ve sterilizasyonu için balık, meyve-sebze, yumurta ve tavuk üzerindeki mikrobiyel yükün azaltılmasında başarıyla kullanılmakta ve bu alanda yoğun araştırmalar yapılmaktadır. Ozonlamanın başarısı büyük ölçüde gıda yüzeyinin yapısına, uygulanan ozon konsantrasyonu ve uygulama süresine bağlı olarak değişmektedir (3, 4). Ozonlu yıkama suyu, kabuktaki mikrobiyel yükün azaltılması için kullanılabilir. Nitekim ozonun *Yersinia enterocolitica*, *Salmonella typhimurium*, *S. aureus*, *L. monocytogenes* ve *E. coli* O157:H7 gibi patojenleri inhibe ettiği ifade edilmiştir (5). Ozonlu suyun et karkaslarına (5 g/L) püskürtülmesiyle bakteriyel yükü azalttığı, 10-12 µg/L hava 6 saat ozon uygulanan yumurtaların ise kalitesinin daha yüksek olduğu tespit edilmiştir (3). Braun, ve ark. (2011) *Salmonella* Enteritidis ile 10^2 ile 10^6 KOB/yumurta düzeyinde inoküle edilen yumurtalara % 0.5-5 (w/w) konsantrasyon ve 20 dk ile 24 saat süre ile ozonla uygulama sonrasında 6 log azalma kaydedilerek yumurtalarda 10^2 ile 10^4 KOB/yumurta inaktivasyon düzeyi saptanmıştır. Ozonun yumurtanın kabuğundan iç kısmına nüfuzunu araştıran bir çalışmada %12-14 w/w ozona maruz bırakılan kabuklu yumurtalarda ozonun zaman içerisinde yumurtanın iç kısmına geçiş yaptığı tespit edilmiştir (6). Yumurtanın

pastörizasyon ve ozon uygulamasına birlikte tabii tutulduğu bir çalışmada pastörizasyonun yumurtada proteinlerini denatüre ettiği ifade edilirken, ozon ile birlikte yapılan uygulamada denatürasyonun azaldığı bildirilmiştir (7). Bailey, ve ark. (1996) 0.2-0.4 ppm ozon gazının 3 günlük uygulanması, ozonlanmış yumurtada *Salmonella typhimurium* %91 oranında azalttığı görülmüştür. Ito, ve ark. (1999) bildircin yumurtalarında 10 ppm 6 saat ozon uygulanmasının *Salmonella*'da 3 log azalma sağladığını göstermiştir. Ozonun yumurta bileşenlerine etkisinin incelendiği bir çalışmada ise, yumurta sarısının ozon uygulamasından albümine göre daha az etkilendiği ve kabuğu çevreleyen kütikula tabakasının 4 gün süren ozon uygulaması sonucunda deforme olduğu bildirilmiştir (10). Bu anlamda düşük konsantrasyonlarda kısa temas süresi ile geniş spektrumda mikroorganizma inhibisyonunu sağlayan ozon uygulamaları gıda endüstrisinde başarı ile uygulanabilme potansiyeline sahip olduğu belirlenmiştir. Ozonlama üzerine yumurta ile yapılan mikrobiyel çalışmalarda farklı konsantrasyon ve sürelerde yapılmış çalışma sayısı sınırlı kalmaktadır. Taze yumurtaların kalite kriterlerini daha iyi muhafaza edileceği çalışma şartlarının optimizasyonunun belirlenmesi beklenmektedir.

Bu çalışmada, kabuklu yumurtalar farklı konsantrasyon ve sürelerde ozon ile muamele (2; 4 ve 6 ppm'de 2 ve 5 dk) edilmiş ve 24°C'de 5 hafta boyunca depolanmıştır. Kontrol ve uygulama grubu yumurta örneklerinde ozonun yumurtanın mikrobiyel kalitesine etkisi *Enterobacteriaceae*, koagülaz pozitif *S. aureus*, toplam koloni, maya ve küf analiz sonuçları açısından değerlendirilmiştir.

MATERYAL ve YÖNTEM

Materyal

Beyaz kabuklu, günlük taze tavuk yumurtaları Balıkesir'de bulunan yumurta üreticisinin 41 haftalık Lohmann cinsi yumurtacı tavuklarından alınmıştır. Yumurtalar hızlı bir şekilde laboratuvara taşınarak kirli, kırık, çatlak ve ağırlık yönünden tasnif edilmişlerdir.

Ozon Uygulaması

Ozon gazı, TKZ-6G model plakalı sistem ve hava soğutmalı yüksek kapasiteli ozon jeneratörüyle (Teknozone, İzmir) elde edilmiş olup, elde

edilen ozon gazının difüzör yardımı ile özel olarak tasarlanmış 5 lt şeffaf cam kabin içerisindeki havada homojen olarak dağılımı sağlanmıştır. Taze kabuklu yumurta örnekleri rastgele farklı gruplara (2x50 yumurta) ayrılmış, kontrol grubu hariç diğer gruplardaki yumurtalara farklı konsantrasyon (2; 4 ve 6 ppm) ve sürelerde (2 ve 5 dk) ozon uygulaması yapılmıştır, ozon konsantrasyonu üretici firmanın ozon detektörü yardımı ile izlenmiştir. Ozon ile muamele edilen kabuklu yumurtalar laboratuvarında oda şartlarında (24°C) depolama boyunca 5 hafta süre ile muhafaza edilmiştir.

Mikrobiyolojik Analizler

Ozon uygulaması yapılan ve yapılmayan tüm yumurta örneklerinde toplam koloni, koagülaz pozitif *Staphylococcus aureus*, *Enterobacteriaceae*, maya ve küf analizleri gerçekleştirilmiştir. Yumurtalar steril stomacher poşeti içerisinde bulunan (Bagmixer-400, Nom la Bretèche, Fransa) 25 ml steril fosfat tampon çözeltisi içerisine alınmış, daha sonra numunede bulunan mikroorganizma yükü steril peptonlu fizyolojik tuzlu su kullanılarak uygun desimal seyreltiler hazırlanmış ve Petri kutularına ekim yapılarak uygun koşullarda inkübasyona bırakılmıştır. Mikrobiyolojik analizlerde kullanılan besiyerleri ve inkübasyon koşullarında; toplam koloni sayımı PCA besiyerinde 37°C'de 48 saat, *Enterobacteriaceae* sayımı VRBDA besiyerinde ve 37°C'de 48 saat, *S. aureus* analizi BPA + RPF, 37°C'de 48 saat, maya ve küf sayımı DRBC Agar, 25°C'de 5-7 gün uygulanmıştır. Toplam koloni, maya ve küf analizinde Petri kutularında tespit edilen tüm koloniler ve *S. aureus* ile *Enterobacteriaceae* analiz sonucunda Petri kutularındaki karakteristik koloniler sayılarak sonuç her bir yumurta için log KOB/yumurta olarak verilmiştir. Analizler uygulamayı takip eden ilk, 1, 2, 3, 4 ve 5. haftalarda yapılmıştır.

İstatistiksel Değerlendirme

Depolama boyunca veya depolama sonrasında ozon uygulanan ve uygulanmayan (kontrol) yumurtalarda belirlenen parametreler arasında herhangi bir farklılık olup olmadığını belirlemek için logaritmaları alınan verilerde varyans analizi (ANOVA) gerçekleştirilmiştir. LSM-PROG GLM istatistiksel prosedürü ile SAS 9.1.3 istatistik programı (SAS Institute Inc. SAS) kullanılmıştır (P değerinin 0.05'den daha küçük olmasıyla tanımlanmıştır).

BULGULAR ve TARTIŞMA

Mikrobiyel gelişmeyi gösteren analiz değerleri, depolama süresine, depolama sıcaklığına, yumurta büyüklüğüne, ortamın nispi nemine ve kabuk por sayıları gibi birçok faktöre bağımlı olarak değişiklik gösterebilmektedir. Beş haftalık depolama süresince, ozon uygulanan yumurta örneklerinin toplam koloni yüklerinin önemli oranda ($P<0.05$) azaldığı saptanmıştır.

Gıdaların hijyenik kalitesinin belirlenmesinde *Enterobacteriaceae* yükünün önemli bir yeri bulunmaktadır (11). Jones, ve ark. (2004) tarafından yumurtanın uzun süre muhafazasında mikrobiyel florası üzerine yapılan bir çalışmada depolama öncesi yumurtalarda tespit edilen en yüksek *Enterobacteriaceae* sayım değeri 0.6 log KOB/ml iken, 6 hafta depolama süresi içerisinde bir yumurtada saptanan en yüksek sayım değeri 1.4 log KOB/ml olmuştur. Gole, ve ark. (2013) tarafından yapılan incelemede ise yumurta kabuğunda *Enterobacteriaceae* popülasyonu olarak tespit edilen bakteri grubunun %60.78 gibi büyük bir çoğunluğunun *E. coli* türü bakterilerin oluşturduğunu belirtmiş ve kalan %9.15 *Salmonella* spp. ve %8.49 *Enterobacter* spp. olarak yer almaktadır. Farklı konsantrasyon ve sürelerde

ozona maruz bırakılan kabuklu yumurtaların yüzey *Enterobacteriaceae* değerleri Çizelge 1'de verilmiştir. Uygulama sonrası yapılan ölçümlerde 2 dk muamele süresinde 6 ppm uygulamanın kontrol ve diğer uygulamalardan; 4 ppm uygulamanın ise kontrol ve 6 ppm uygulamadan farklı olduğu; 2 ppm uygulamanın ise 4 ppm uygulaması ile arasındaki farkın istatistiksel açıdan önemsiz olduğu ($P>0.05$) olduğu saptanmıştır. 5 dk muamele süresinde ise tüm uygulamaların kontrol grubu ve birbirinden farklı olduğu belirlenmiştir. Çalışmada artan muamele süresi ile tüm haftalarda uygulamalar arasındaki farkın önemli olarak tespit edilmiş ve ozon uygulaması muamele süresi açısından değerlendirildiğinde, sadece 6 ppm uygulamasının diğer uygulama ve kontrol grubu örneklerin *Enterobacteriaceae* değerlerinden istatistiki olarak farklı olduğu belirlenmiştir. Depolama süresince tüm uygulama gruplarında *Enterobacteriaceae* değerlerindeki artış istatistiki olarak önemli bulunmuştur. Uygulama sonrası depolanan yumurtalarda *Enterobacteriaceae* gelişimi kontrol grubuna göre daha yavaş gelişmiştir.

Ozon, uzun yıllardır bilinen ve dezenfektan amacıyla kullanılan güçlü oksidant etkiye sahip olup, yumurta yüzeyindeki bakterilerin hücre

Çizelge 1. Farklı ozon konsantrasyonlarının depolama süresi boyunca yumurtanın *Enterobacteriaceae* sayımı (log KOB/yumurta) üzerine etkisi
Table 1. Effect of different ozone concentrations on *Enterobacteriaceae* count (log CFU/egg) of the eggs during storage periods

	Depolama Süresi (Hafta) / Uygulama Süresi (Dk.) / Yumurta <i>Enterobacteriaceae</i> sayımı Storage Time (Week) / Treatment Time (Min.) / Egg <i>Enterobacteriaceae</i> counts					
	0. HAFTA-WEEK 0		1. HAFTA-WEEK 1		2. HAFTA-WEEK 2	
	2 DK-2 Min	5 DK-5 Min	2 DK-2 Min	5 DK-5 Min	2 DK-2 Min	5 DK-5 Min
CNT*	2.44±0.05 ^{Aal}	2.50±0.04 ^{Aal}	2.62±0.07 ^{Bal}	2.68±0.06 ^{ABal}	2.77±0.04 ^{BCal}	2.70±0.05 ^{Bal}
2 ppm	2.18±0.06 ^{Aall}	2.17±0.04 ^{Aall}	2.23±0.07 ^{ABall}	2.13±0.09 ^{Aall}	2.34±0.04 ^{Bal}	2.31±0.06 ^{ABal}
4 ppm	2.11±0.06 ^{Aall}	2.05±0.07 ^{Aall}	2.18±0.07 ^{ABall}	2.14±0.07 ^{Aall}	2.28±0.06 ^{Bal}	2.30±0.05 ^{Bal}
6 ppm	1.78±0.09 ^{Aalll}	1.37±0.11 ^{Ablll}	2.14±0.04 ^{Bal}	1.95±0.07 ^{Bblll}	2.25±0.07 ^{BCall}	2.02±0.04 ^{Cblll}
	3. HAFTA-WEEK 3		4. HAFTA-WEEK 4		5. HAFTA-WEEK 5	
	2 DK-2 Min	5 DK-5 Min	2 DK-2 Min	5 DK-5 Min	2 DK-2 Min	5 DK-5 Min
	2 DK-2 Min	5 DK-5 Min	2 DK-2 Min	5 DK-5 Min	2 DK-2 Min	5 DK-5 Min
CNT*	2.80±0.04 ^{BCal}	2.79±0.05 ^{Bal}	2.85±0.08 ^{Cal}	2.85±0.06 ^{Cal}	3.02±0.04 ^{Dal}	3.00±0.05 ^{Dal}
2 ppm	2.49±0.07 ^{Call}	2.49±0.03 ^{Call}	2.56±0.08 ^{Call}	2.50±0.07 ^{Call}	2.73±0.07 ^{Dal}	2.67±0.07 ^{Dal}
4 ppm	2.45±0.08 ^{Call}	2.39±0.09 ^{BCall}	2.49±0.09 ^{Call,III}	2.44±0.04 ^{Call}	2.54±0.08 ^{Call}	2.52±0.07 ^{Call}
6 ppm	2.37±0.09 ^{CDall}	2.14±0.07 ^{CDblll}	2.42±0.08 ^{Dall}	2.17±0.08 ^{Dblll}	2.45±0.09 ^{Dall}	2.26±0.07 ^{DbllV}

*CNT: Control, untreated – kontrol

^{A-D} Aynı satırda farklı harflerle gösterilen değerler istatistiksel olarak farklıdır (Uygulama: sabit – Süre: sabit – Depolama: farklı) ($P<0.05$).

^{A-D} Different capital letters donate significant differences between storage times in same treatment and time (Treatment: constant - Time: constant - Storage: variable) ($P<0.05$).

^{ab} Aynı sütunda farklı harflerle gösterilen değerler istatistiksel olarak farklıdır (Uygulama: sabit – Depolama: sabit – Süre: farklı) ($P<0.05$).

^{ab} Different lowercase letters donate significant differences between treatment times in same treatment and storage time (Treatment: constant - Storage: constant - Time: variable) ($P<0.05$).

^{IV} Aynı alt satırda farklı harflerle gösterilen değerler istatistiksel olarak farklıdır (Depolama: sabit – Süre: sabit – Uygulama: farklı) ($P<0.05$).

^{IV} Different roman numbers donate significant differences between treatments in same treatment time and storage time (Storage: constant - Time: constant - Treatment: variable) ($P<0.05$).

duvarını okside ederek inaktive ettiği bilinmektedir. Böylece mikroorganizmanın hücre duvarının geçirgenliği artmakta ve yaşamını yitirmektedir. Ozonun inaktivasyon etkisi sadece bakteriler ile sınırlı olmayıp maya, küf, protozoa ve virüsleri de kapsamaktadır (10, 13-16). Yumurtanın kendisini dış etkenlerden koruması için kütikula zarı adı verilen birincil koruma mekanizması bulunmaktadır. Yumurtaya bakteri geçişinin ve ağırlık kaybının engellenmesinde bariyer görevi olan kütikula zarı ozon ile okside olmaktadır. Ayrıca kütikula zarı yumurtanın follluğa ulaşmasından itibaren 48 saat içerisinde işlevini yitirmektedir (10). Ozon ile yapılan bir çalışmada ağırlıkça %3.03 ozon ile 2 saat muamele edilen yumurtalarda toplam koloni değerlerinde 2.5 log azalma elde edildiği ifade edilmiştir (17). Ozon ile yapılan dezenfeksiyon işlemlerinde uygulamada kullanılan ozon konsantrasyonu ve muamele süresinin önemli olduğu bildirilmiştir (2). Çizelge 2'de farklı konsantrasyonlarda ozona maruz bırakılan yumurtaların yüzeylerindeki flora verilmiştir. Buna göre uygulama öncesi (kontrol grubu) yumurtanın yüzeyindeki toplam koloni sayısı 2.71 ve 2.73 log KOB/yumurta iken ozon uygulamasından sonra sayının sonuçları 2 ppm'de 2 dk'da 2.42 log KOB/yumurta; 2 ppm'de 5 dk'da 2.38 log

KOB/yumurta; 4 ppm 2 dk'da 2.28 log KOB/yumurta; 4 ppm 5 dk'da 2.21 log KOB/yumurta; 6 ppm 2 dk'da 2.09 log KOB/yumurta ve 6 ppm 5 dk'da ise 1.84 log KOB/yumurta olarak tespit edilmiştir. Uygulama süresi dışında uygulama grupları arasındaki fark istatistiki olarak önemli ($P<0.05$) bulunmuştur. Ayrıca 6 ppm uygulama grubu dışındaki tüm muamele sürelerinin toplam koloni sayısına etkisi istatistiki olarak önemli ($P>0.05$) bulunmamıştır. Ozon uygulamasının yumurta yüzeyindeki toplam flora üzerinde 0.31 ile 0.89 log arasında azalma sağladığı belirlenmiştir. Çalışma sonucu ulaşılan sayım değerlerinin önceki çalışmalar ile benzerlik gösterdiği tespit edilmiştir (17). Depolama sonrası yumurtaların toplam koloni değerlerinde yumurtada gelişen fiziksel, kimyasal ve mikrobiyolojik değişimlere bağlı olarak artış kaydedilmiştir.

Maya ve küfler kabukta bulunabilmekte ve yüksek nispi rutubet içeren ortam şartlarında depolamada yumurtaların bozulmasına sebep olabilmektedir (18). Farklı ozon konsantrasyonlarının yumurtanın maya ve küf florasına etkisi ve depolama boyunca seyri Çizelge 3'te verilmiştir. Ozon ile muamele edilmeyen yumurtalarda 2.90 log KOB/yumurta olan maya ve küf sayısının, ozon ile muamele edilen yumurtalarda 1.07 ile 2.03 log KOB/

Çizelge 2. Farklı ozon konsantrasyonlarının depolama süresi boyunca yumurtanın toplam koloni sayımı (log KOB/yumurta) üzerine etkisi
Table 2. Effect of different ozone concentrations on total colony count (log CFU/egg) of the eggs during storage periods

	Depolama Süresi (Hafta) / Uygulama Süresi (Dk.) / Yumurta toplam koloni sayımı Storage Time (Week) / Treatment Time (Min.) / Egg total colony counts					
	0. HAFTA-WEEK 0		1. HAFTA-WEEK 1		2. HAFTA-WEEK 2	
	2 DK-2 Min	5 DK-5 Min	2 DK-2 Min	5 DK-5 Min	2 DK-2 Min	5 DK-5 Min
CNT*	2.71±0.08 ^{Aal}	2.73±0.04 ^{Aal}	2.84±0.06 ^{Aal}	2.87±0.08 ^{Bal}	3.01±0.08 ^{Bal}	2.98±0.04 ^{Bal}
2 ppm	2.42±0.03 ^{Aall}	2.38±0.05 ^{Aall}	2.57±0.03 ^{Ball}	2.51±0.03 ^{Ball}	2.67±0.07 ^{BCall}	2.64±0.03 ^{Call}
4 ppm	2.28±0.04 ^{Aalll}	2.21±0.05 ^{Aalll}	2.44±0.05 ^{Balll}	2.40±0.08 ^{Balll}	2.64±0.06 ^{Call}	2.57±0.04 ^{Calll}
6 ppm	2.09±0.11 ^{Aall}	1.84±0.09 ^{AbIV}	2.26±0.04 ^{BalV}	1.99±0.08 ^{BbIV}	2.50±0.05 ^{Call}	2.37±0.07 ^{CbIV}
	3. HAFTA-WEEK 3		4. HAFTA-WEEK 4		5. HAFTA-WEEK 5	
	2 DK-2 Min	5 DK-5 Min	2 DK-2 Min	5 DK-5 Min	2 DK-2 Min	5 DK-5 Min
CNT*	3.26±0.0 ^{Cal}	3.24±0.06 ^{Cal}	3.42±0.07 ^{Dal}	3.42±0.09 ^{Dal}	3.77±0.05 ^{Eal}	3.82±0.09 ^{Eal}
2 ppm	2.74±0.03 ^{Call}	2.73±0.07 ^{Dall}	2.85±0.05 ^{Dall}	2.82±0.07 ^{Dall}	2.96±0.07 ^{Eall}	2.94±0.06 ^{Eall}
4 ppm	2.71±0.05 ^{CDallll}	2.69±0.03 ^{Dall}	2.78±0.08 ^{EDallll}	2.78±0.05 ^{EDall}	2.86±0.08 ^{Ealll}	2.82±0.05 ^{Ealll}
6 ppm	2.64±0.06 ^{Dalll}	2.53±0.06 ^{DbIV}	2.73±0.07 ^{DEalll}	2.57±0.08 ^{DbIV}	2.77±0.08 ^{Ealll}	2.58±0.09 ^{DbIV}

*CNT: Control, untreated – kontrol

^{A-E} Aynı satırda farklı harflerle gösterilen değerler istatistiksel olarak farklıdır (Uygulama: sabit – Süre: sabit – Depolama: farklı) ($P<0.05$).

^{A-E} Different capital letters donate significant differences between storage times in same treatment and time (Treatment: constant - Time: constant - Storage: variable) ($P<0.05$).

^{ab} Aynı sütunda farklı harflerle gösterilen değerler istatistiksel olarak farklıdır (Uygulama: sabit – Depolama: sabit – Süre: farklı) ($P<0.05$).

^{ab} Different lowercase letters donate significant differences between treatment times in same treatment and storage time (Treatment: constant - Storage: constant - Time: variable) ($P<0.05$).

^{IV} Aynı alt satırda farklı harflerle gösterilen değerler istatistiksel olarak farklıdır (Depolama: sabit – Süre: sabit – Uygulama: farklı) ($P<0.05$).

^{IV} Different roman numbers donate significant differences between treatments in same treatment time and storage time (Storage: constant - Time: constant - Treatment: variable) ($P<0.05$).

Çizelge 3. Farklı ozon konsantrasyonlarının depolama süresi boyunca yumurtanın maya ve küf sayımı (log KOB/yumurta) üzerine etkisi
Table 3. Effect of different ozone concentrations on yeast and mold count (log CFU/egg) of the eggs during storage periods

	Depolama Süresi (Hafta) / Uygulama Süresi (Dk.) / Yumurta maya ve küf sayımı Storage Time (Week) / Treatment Time (Min.) / Egg yeast and mold counts					
	0. HAFTA-WEEK 0		1. HAFTA-WEEK 1		2. HAFTA-WEEK 2	
	2 DK-2 Min	5 DK-5 Min	2 DK-2 Min	5 DK-5 Min	2 DK-2 Min	5 DK-5 Min
CNT*	2.90±0.05 ^{Aal}	2.90±0.05 ^{Aal}	3.18±0.08 ^{Bal}	3.25±0.08 ^{Bal}	3.46±0.07 ^{Cal}	3.46±0.08 ^{Cal}
2 ppm	2.03±0.03 ^{Aall}	2.06±0.04 ^{Aall}	2.18±0.09 ^{Ball}	2.10±0.09 ^{Aall}	12.30±0.06 ^{Call}	2.19±0.07 ^{ABall}
4 ppm	2.10±0.05 ^{Aall}	1.99±0.04 ^{Aall}	2.12±0.03 ^{Aall}	2.09±0.07 ^{ABall}	2.13±0.04 ^{Aall}	2.11±0.04 ^{Ball}
6 ppm	1.86±0.06 ^{Aall}	1.07±0.09 ^{Abll}	1.95±0.05 ^{ABall}	1.15±0.09 ^{Abll}	1.99±0.03 ^{BalIV}	1.57±0.08 ^{BbIV}
	3. HAFTA-WEEK 3		4. HAFTA-WEEK 4		5. HAFTA-WEEK 5	
	2 DK-2 Min	5 DK-5 Min	2 DK-2 Min	5 DK-5 Min	2 DK-2 Min	5 DK-5 Min
	2 DK-2 Min	5 DK-5 Min	2 DK-2 Min	5 DK-5 Min	2 DK-2 Min	5 DK-5 Min
CNT*	3.53±0.09 ^{Cal}	3.53±0.08 ^{CDal}	3.69±0.09 ^{Dal}	3.69±0.05 ^{Dal}	3.95±0.07 ^{Eal}	3.94±0.08 ^{Eal}
2 ppm	2.40±0.07 ^{CDall}	2.34±0.06 ^{Ball}	2.52±0.09 ^{DEall}	2.41±0.08 ^{Call}	2.64±0.07 ^{Eall}	2.49±0.06 ^{Cbll}
4 ppm	2.26±0.04 ^{Ball}	2.22±0.03 ^{BCall}	2.28±0.04 ^{Ball}	2.25±0.07 ^{Call}	2.32±0.07 ^{BallIII}	2.29±0.08 ^{Call}
6 ppm	2.19±0.07 ^{Call}	1.95±0.09 ^{Cbll}	2.23±0.06 ^{Call}	2.03±0.08 ^{CbIV}	2.26±0.07 ^{Call}	2.05±0.05 ^{CbIV}

*CNT: Control, untreated – kontrol

^{A-E} Aynı satırda farklı harflerle gösterilen değerler istatistiksel olarak farklıdır (Uygulama: sabit – Süre: sabit – Depolama: farklı) ($P<0.05$).

^{A-E} Different capital letters donate significant differences between storage times in same treatment and time (Treatment: constant - Time: constant - Storage: variable) ($P<0.05$).

^{ab} Aynı sütunda farklı harflerle gösterilen değerler istatistiksel olarak farklıdır (Uygulama: sabit – Depolama: sabit – Süre: farklı) ($P<0.05$).

^{ab} Different lowercase letters donate significant differences between treatment times in same treatment and storage time (Treatment: constant - Storage: constant - Time: variable) ($P<0.05$).

^{IV} Aynı alt satırda farklı harflerle gösterilen değerler istatistiksel olarak farklıdır (Depolama: sabit – Süre: sabit – Uygulama: farklı) ($P<0.05$).

^{IV} Different roman numbers donate significant differences between treatments in same treatment time and storage time (Storage: constant - Time: constant - Treatment: variable) ($P<0.05$).

yumurta arasında olduğu görülmüştür. Ozon uygulaması neticesinde yumurtanın yüzeyinde logaritmik düşüşün 6 ppm 5 dk'da 1.83 log KOB/yumurta olduğu belirlenmiştir. Diğer uygulamaların ise 0.87 ile 1.04 log KOB/yumurta düşüm sağladığı belirlenmiştir. 5 haftalık depolama sonucunda, kontrol grubu yumurtalarda maya ve küf sayısı 3.94-3.95 log KOB/yumurta olarak tespit edilmiş olup, depolamanın yumurtanın yüzeysel maya ve küf sayısında yaklaşık 1 logaritmik birim artışa neden olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca uygulama yapılan örneklerde depolamanın etkisi ile maya ve küf sayısı artışının 0.61 ile 0.98 logaritma birimi arasında olduğu ve yüksek konsantrasyonda ozon uygulamasına tabii tutulan yumurta örneklerinin düşük konsantrasyonda ozon ile muamele edilen yumurtalara göre uygulama sonrasında daha hızlı maya ve küf gelişmesi olduğu gözlenmiştir. Ozon muamele sürelerinde 6 ppm konsantrasyonda depolama boyunca tüm haftalarda 2 dk ile 5 dk arasında maya ve küf sayımları açısından istatistiki fark ($P<0.05$) tespit edilmiş olup, aynı fark 2 ppm uygulamasının 2 ve 5. hafta depolama sürelerinde de gözlenmiştir. Yumurta albümininin yapısında yer alan antimikrobiyel özelliğe sahip bileşenlerin *S. aureus*'un

gelişimi üzerine inhibe etkisi araştırılmıştır (19). Yapılan bir çalışmada yumurta yüzeyindeki *S. aureus* sayım değerleri 0.70 log KOB/cm²'den 15 gün sonra 1.0 log KOB/cm²'ye yükselmiştir (20). Depolama şartlarına bağlı olarak yumurta kabuğunda bulunabilen *S. aureus*'un artan sıcaklık ve uygun şartlarda yumurta içerisinde geçebileceği ve albümin ile sarıda tespit edilebileceği bildirilmiştir (21). Çizelge 4'te farklı konsantrasyon ve sürelerde ozona maruz bırakılan kabuklu yumurtaların yüzey *S. aureus* sayım değerleri verilmiştir. Ozon uygulanan tüm yumurta örneklerinin *S. aureus* sayım değerlerinin azalttığı, en çok azalmanın ise 6 ppm uygulamasında 1.78 ve 1.37 log KOB/yumurta değerleri ile saptanmıştır. Uygulamayı takip eden ölçümlerde 2 dk muamele süresinde 6 ppm uygulamanın kontrol ve diğer uygulamalardan; 4 ppm uygulamanın ise kontrol ve 6 ppm uygulamadan farklı olduğu ancak 2 ppm uygulama ile arasındaki farkın istatistiki açıdan farksız ($P>0.05$) olduğu belirlenmiştir. 5 dk muamele süresinde ise; tüm uygulamaların kontrol grubu ve birbirinden farklı ($P<0.05$) olduğu saptanmıştır. Çalışma kapsamında artan muamele süresi ile tüm haftalarda uygulamalar arasındaki farkın önemli olduğu tespit edilmiştir. Ozon uygulamasının

Ozon Uygulamasının Taze Yumurtanın Mikrobiyel Kalitesi...

Çizelge 4. Farklı ozon konsantrasyonlarının depolama süresi boyunca yumurtanın *S. aureus* sayımı (log KOB/yumurta) üzerine etkisi
Table 4. Effect of different ozone concentrations on *S. aureus* count (log CFU/egg) of the eggs during storage periods

	Depolama Süresi (Hafta) / Uygulama Süresi (Dk.) / Yumurta <i>S. aureus</i> sayımı Storage Time (Week) / Treatment Time (Min.) / Egg <i>S. aureus</i> counts					
	0. HAFTA-WEEK 0		1. HAFTA-WEEK 1		2. HAFTA-WEEK 2	
	2 DK-2 Min	5 DK-5 Min	2 DK-2 Min	5 DK-5 Min	2 DK-2 Min	5 DK-5 Min
CNT*	2.20±0.05 ^{Aal}	2.22±0.04 ^{Aal}	2.51±0.04 ^{Bal}	2.50±0.08 ^{Bal}	2.65±0.04 ^{Bal}	2.71±0.06 ^{Cal}
2 ppm	2.09±0.08 ^{AaII}	2.03±0.03 ^{AaII}	2.16±0.07 ^{AaII}	2.12±0.07 ^{AaII}	2.31±0.08 ^{BaII}	2.28±0.06 ^{ABaII}
4 ppm	2.01±0.04 ^{AaII}	1.89±0.07 ^{AaII}	2.05±0.08 ^{AaII}	2.01±0.05 ^{AaII}	2.25±0.06 ^{BaII}	2.21±0.09 ^{BaII}
6 ppm	1.67±0.07 ^{AaII}	1.36±0.09 ^{AbIV}	1.96±0.04 ^{BaII}	1.64±0.10 ^{BbIII}	2.07±0.05 ^{BaII}	1.81±0.08 ^{CbIII}
	3. HAFTA-WEEK 3		4. HAFTA-WEEK 4		5. HAFTA-WEEK 5	
	2 DK-2 Min	5 DK-5 Min	2 DK-2 Min	5 DK-5 Min	2 DK-2 Min	5 DK-5 Min
CNT*	2.92±0.06 ^{Cal}	2.96±0.09 ^{Cal}	3.05±0.05 ^{Cal}	3.09±0.08 ^{DEal}	3.25±0.04 ^{Dal}	3.24±0.06 ^{Eal}
2 ppm	2.49±0.07 ^{CaII}	2.37±0.08 ^{BaII}	2.72±0.07 ^{Dal}	2.67±0.09 ^{CaII}	2.82±0.06 ^{Dal}	2.71±0.07 ^{CaII}
4 ppm	2.36±0.07 ^{BaII}	2.23±0.05 ^{BaII}	2.61±0.07 ^{CaII}	2.41±0.05 ^{CbIII}	2.68±0.08 ^{CaII}	2.54±0.07 ^{CaII}
6 ppm	2.20±0.04 ^{CbIII}	2.05±0.06 ^{AbIV}	2.32±0.07 ^{Dal}	2.17±0.08 ^{EBIV}	2.32±0.06 ^{BaII}	2.24±0.06 ^{EBIV}

*CNT: Control, untreated – kontrol

^{A-E} Aynı satırda farklı harflerle gösterilen değerler istatistiksel olarak farklıdır (Uygulama: sabit – Süre: sabit – Depolama: farklı) ($P<0.05$).

^{A-E} Different capital letters denote significant differences between storage times in same treatment and time (Treatment: constant - Time: constant - Storage: variable) ($P<0.05$).

^{ab} Aynı sütunda farklı harflerle gösterilen değerler istatistiksel olarak farklıdır (Uygulama: sabit – Depolama: sabit – Süre: farklı) ($P<0.05$).

^{ab} Different lowercase letters denote significant differences between treatment times in same treatment and storage time (Treatment: constant - Storage: constant - Time: variable) ($P<0.05$).

^{IV} Aynı alt satırda farklı harflerle gösterilen değerler istatistiksel olarak farklıdır (Depolama: sabit – Süre: sabit – Uygulama: farklı) ($P<0.05$).

^{IV} Different roman numbers denote significant differences between treatments in same treatment time and storage time (Storage: constant - Time: constant - Treatment: variable) ($P<0.05$).

muamele süresi açısından değerlendirildiğinde, sadece 6 ppm uygulamasının diğer uygulama ve kontrol grubu örneklerin *S. aureus* değerlerinden istatistiki olarak farklı olduğu tespit edilmiştir. Ozon uygulanan tüm yumurta örneklerinin *S. aureus* sayım değerlerinin azalttığı en çok azalma ise 6 ppm uygulamasında 1.67 ve 1.36 log KOB/yumurta değerleri ile saptanmıştır. Depolama süresince tüm uygulama gruplarında *S. aureus* değerlerindeki artış istatistiki olarak önemli ($P<0.05$) bulunmuştur. Uygulama sonrası depolanan yumurtalarda *S. aureus* gelişimi kontrol grubuna göre daha yavaş gerçekleşmiştir.

SONUÇ

Depolama boyunca ozon uygulanmasının (2 ppm, 4 ppm, 6 ppm; 2-5 dk) etkinliği araştırılmıştır. Ozonun özellikle 6 ppm depolama boyunca kaliteyi koruduğu belirlenmiştir. Ozon konsantrasyonu ve uygulama süreleri arttıkça, mikrobiyel gelişim azalmakta ve ozon uygulaması yapılan taze kabuklu yumurtalarda uygulama yapılmayanlara göre mikrobiyel yük daha düşük çıkmış ve ozon uygulamasının mikroorganizmalar üzerine etkileri önemli bulunmuştur. Uygulamanın

Enterobacteriaceae, koagülaz pozitif *Staphylococcus aureus*, toplam koloni, maya ve küf popülasyonu üzerine önemli düzeyde azalma sağladığı tespit edilmiştir. Buna göre taze yumurtaların yüzeyinin ozon ile muamele edilmesinin raf ömrü üzerine pozitif etkisi olduğu ve yapılan analizler ile yumurtanın depolama süresinin mikrobiyel yük üzerinde önemli derecede etkili olduğu belirlenmiştir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma, Bilim, Sanayi ve Teknoloji Bakanlığı, Bilim ve Teknoloji Müdürlüğü tarafından SAN-TEZ (00729.STZ.2010-2) projesi ile destek-lenmiştir.

KAYNAKLAR

1. Rzedzicki J, Stepien-Pysniak D, 2009. Antimicrobial defence mechanisms of chicken eggs and possibilities for their use in protecting human and animal health. *Ann* 64:1-8.
2. Braun PG, Fernandez N, Fuhrmann H, 2011. Investigations on the effect of ozone as a disinfectant of egg surfaces. *Ozone Sci Eng* 33:374-378.

3. Kim J-G, Yousef AE, Dave S, 1999. Application of ozone for enhancing the microbiological safety and quality of foods- a review. *J Food Protec* 62:1071-1087.
4. Erkmén O, 2001. Uses of ozone to improve the safety and quality of foods *Gıda Teknol* 5:58-64.
5. Beltrán D, Selma MV, Mar n A, Gil MI, 2005. Ozonated water extends the shelf life of fresh-cut lettuce. *J Agric Food Chem* 53:5654-5663.
6. Rodriguez-Romo LA, Vurma M, Lee K, Yousef AE, 2007. Research note: Penetration of ozone gas across the shell of hen eggs. *Ozone Sci Eng* 29:147-150.
7. Perry JJ, Rodriguez-Saona LE, Yousef AE, 2011. Quality of shell eggs pasteurized with heat or heat-ozone combination during extended storage. *J Food Sci* 76:S437-444.
8. Bailey JS, Buhr RJ, Cox NA, Berrang ME, 1996. Effect of hatching cabinet sanitation treatments on Salmonella cross-contamination and hatchability of broiler eggs. *Poult Sci* 75:191-196.
9. Ito H, Nakatani H, Bamba H, Hayashi T, 1999. Influence of the hatchability of Japanese quail eggs (Hatching eggs) and sterilization effect for Salmonella by ozone gas sterilization. *Res Bull Aichi-Ken Agric Res Cent* 31:305-310.
10. Fuhrmann H, Rupp N, Buchner A, Braun P, 2010. The effect of gaseous ozone treatment on egg components. *J Sci Food Agric* 90:593-598.
11. Gole VC, Chousalkar KK, Roberts JR, 2013. Survey of Enterobacteriaceae contamination of table eggs collected from layer flocks in Australia. *Int J Food Microbiol* 164:161-165.
12. Jones DR, Musgrove MT, Northcutt JK, 2004. Variations in external and internal microbial populations in shell eggs during extended storage. *J Food Protec* 67:2657-2666.
13. Cataldo F, 2003. On the action of ozone on proteins. *Poly Degr and Stab* 82:105-114
14. Güzel-Seydim Z, Bever, PI Jr, Greene AK, 2004. Efficacy of ozone to reduce bacterial populations in the presence of food components. *Food Microbiol* 21:475-479.
15. Kamotani S, Hooker N, Smith S, Lee K, 2010. Consumer acceptance of ozone-treated whole shell eggs. *J Food Sci* 75:S103-107.
16. Perry JJ, Yousef AE, 2011. Decontamination of raw foods using ozone-based sanitization techniques, *Annu Rev of Food Sci Technol* 1:281-298.
17. Whistler PE, Sheldon BW, 1989. Bactericidal activity, eggshell conductance, and hatchability effects of ozone versus formaldehyde disinfection. *Poult Sci* 68:1074-1077.
18. Musgrove M, Jones D, Hinton A, Ingram K ve Northcutt J, 2008. Identification of yeasts isolated from commercial shell eggs stored at refrigerated temperatures. *J Food Protec* 71:1258-1261.
19. Wellman-Labadie O, Picman J, Hincke MT, 2008. Comparative antibacterial activity of avian egg white protein extracts. *Br Poult Sci* 49:125-132.
20. Shenga E, Singh RP, Yadav AS, 2010. Effect of pasteurization of shell egg on its quality characteristics under ambient storage. *J Food Sci Technol* 47:420-425.
21. Al-Natour MQ, Alaboudi AR, Al-Hatamelh NA, Osaili TM, 2012. Escherichia coli O157:H7 facilitates the penetration of Staphylococcus aureus into table eggs. *J Food Sci* 77:M29-34.

YERLİ ZEYTİN ÇEŞİTLERİNDE ISLAH ÇALIŞMALARI: MEMECİK VE GEMLİK ÇEŞİDİ MELEZ BİREYLERDE TRİAÇİLGİSEROL DÜZEYLERİ

Harun Dıraman^{1**}, Hanife Telli Karaman², Filiz Sefer³,
Nurhayat Ersoy³, A.Haluk Arsel³, Eftal Özahçı³

¹Afyon Kocatepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Afyonkarahisar

²Zeytincilik Araştırma Enstitüsü, Gıda Teknolojileri Bölümü, İzmir

³Zeytincilik Araştırma Enstitüsü, İslah Bölümü, İzmir

Geliş tarihi / Received: 25.06.2015

Düzeltilerek Geliş tarihi / Received in revised form: 26.09.2015

Kabul tarihi / Accepted: 07.11.2015

Özet

Zeytin meyvesinin ıslahında agronomik ve teknolojik hedefler rol oynamaktadır. Zeytin ıslahında klonal seçim ve kontrollü çaprazlama en önemli ıslah teknikleridir. 1990'ların başında Türkiye'nin zeytincilik konusundaki ilk, en eski ve en yetkili resmi araştırma kurumu Bornova (İzmir) Zeytincilik Araştırma Enstitüsü'nde (ZAE), ulusal ve uluslararası düzeydeki iki çalışma ile kontrollü bir ıslah projesi başlatılmıştır. Bu çalışma 11 melez birey ve 2 ebeveynde gerçekleştirilmiş olup, melez bireyler "Memecik" (yağlık) [6 melez + 1 ebeveyn] ve "Gemlik" (sofralık + yağlık) [5 melez + 1] yerli zeytin çeşitlerinden elde edilmiştir. Bu çalışmada Memecik ve Gemlik melez ve ebeveynlerinin yağlarına ilişkin Triaçilgliserol (TAG) profilleri iki hasat yılı (2005 – 2007) süresince analiz edilmiştir. Melez ve ebeveynlerine ait TAG bileşenleri (ECN 42 – ECN 50, LLL and major fraksiyonlar LOO, OOO, POO, PLO ve SOO) Türk Gıda Kodeksi ve Avrupa Birliği Komisyonu (ABK) tarafından belirtilen HPLC – RID yöntemine göre belirlenmiştir. Yağ örneklerinin tamamında major TAG bileşenlerinin değişimi iki hasat yılı süresince OOO (% 22.06 – 53.89), POO (% 18.53 – 28.84), LOO (% 7.60 – 20.22), PLO (% 2.79 – 11.10) ve SOO (% 2.42 – 6.35) ve en önemli minor TAG olan LLL değeri (% 0.02 – 1.77) olarak bulunmuştur. TAG'ların eşdeğer karbon sayısı (ECN) değerleri ve bunlara bağlı bazı parametreler de hesaplanmıştır. Melez bireylerin ECN 42 (% 0.20 – 2.76), ECN 44 (% 2.32 – 13.84), ECN 46 (% 11.59 – 34.00), ECN 48 (% 45.66 – 78.94), ECN 50 (% 1.29 – 6.80) ve ECN 52 (% 0.37 – 1.35) arasında değişmiş olup, LLL/ECN42 (0.07 – 0.80) ECN48/ECN 46 (1.34 – 6.81), OOO/POO (1.06 – 2.91) arasında bulunmuştur.

Anahtar kelimeler: Zeytin ıslahı, Memecik, Gemlik, Yerli Melez zeytin bireyleri, natürel zeytinyağı, triaçilgliserol, HPLC-RID

BREEDING STUDIES ON DOMESTIC OLIVE CULTIVARS: THE TRIACYLGLYCEROL LEVELS IN OLIVE HYBRIDS OBTAINED FROM MEMECİK AND GEMLİK OLIVE CULTIVARS

Abstract

The agronomic and technological objectives were played role in the breeding of olive fruit. Clonal selection and controlled crossbreeding are the most breeding technics in olive breeding. In the beginning of 1990's, a controlled cross breeding projects based on national and international were started on Turkish domestic olive cultivars by Bornova Olive Research Institute, İzmir, the first and oldest official authority institution on olive culture of Turkey. This study was carried out with totally 11 hybrids and 2 parents, these hybrids were obtained from "Memecik" (oily) [6 sample + 1 parent] and "Gemlik" (table+oily) [5 samples + 1 parent] domestic olive cultivars. In this study, Triacylglycerol (TAG) profiles of olive (Memecik and Gemlik) hybrid and parent oils were analysed during 2005 – 2007 (two) crop years. TAG composition data (ECN 42 – ECN 50, LLL and major fractions LOO, OOO, POO, PLO and SOO) in the oil of hybrid and parent samples was determined according to the HPLC – RID method described in European Union Commision (EUC) and Turkish Food Codex. The major TAG's changes of all oil samples for two crop years were OOO (22.06 – 53.89 %), POO (% 18.53 – 28.84 %), LOO (7.60 – 20.22 %), PLO (2.79 – 11.10 %) and SOO (2.42 – 6.35 %) respectively, and LLL (trilinolein) alteration, the most important minor TAG component, was found 0.02 – 1.77 %. In addition, important TAG parameters in all oil samples were determined ECN 42 (0.20 – 2.76 %), ECN 44 (2.32 – 13.84 %), ECN 46 (11.59 – 34.00 %), ECN 48 (45.66 – 78.94 %), ECN 50 (1.29 – 6.80 %), ECN 52 (0.37 – 1.35 %) and LLL/ECN42 (0.07 – 0.80) ECN48/ECN 46 (1.34 – 6.81), OOO/POO (1.06 – 2.91).

Keywords: Olive breeding, Memecik, Gemlik, domestic olive hybrids, virgin olive oil, triacylglycerol, HPLC-RID

* Bu çalışma Yağ Bilimi ve Teknolojisi Derneği (YABİTED)'in 12 – 14 Nisan 2012'de Adana'da düzenlediği 1. Bitkisel Yağ Kongresi'nde poster bildiri olarak sunulmuştur. Bildiri metni basılmamıştır.

** Yazışmalardan sorumlu yazar / Corresponding author;

✉ hdiraman@aku.edu.tr,

☎ (+90) 272 228 1423 - 61107,

☎ (+90) 272 228 1422

GİRİŞ

Zeytinin kültürleştirilmesi yani zeytin meyvesinin özelliklerinin belirlenmesi ilk kez insanlığın olduğu Akdeniz'in doğu ucunda başlamıştır. Zeytin ıslahı, Akdeniz Havzası etrafındaki zeytin ağaçlarının seleksiyonunun sonucu olup, yabancı zeytinler içerisinde en iyi tiplerin seleksiyonuna dayanılarak yapılmıştır. Zeytinden faydalanma, zeytin ağacı yetiştirme ve zeytin "kültürü" ise batıya doğru medeniyetle birlikte yayılmıştır. (1). Yağlık zeytin çeşitlerinde, yağ verimi ve kalite özelliklerinin belirlenmesinde etkili faktörler arasında genetik yapı en önemlisidir. Bu nedenle zeytinde, birçok özellikte olduğu gibi yağ özelliklerinin iyileştirilmesi de ıslah çalışmaları ile mümkün olabilmektedir (2). Nitekim çağımızın değişen ekonomik şartlarına uygun yeni zeytin çeşitlerin elde edilmesi zorunluluğu son yıllarda zeytinde melezleme çalışmalarını yaygınlaştırmıştır (3, 4) Zeytin ıslahında klonal seleksiyon ve serbest / kontrollü çaprazlama yaygın olarak kullanılmaktadır (5). Bugün dünya üzerinde bilinen 2000'in üzerinde mevcut zeytin çeşit sayısı bulunmakta ve bu çeşitlerin büyük bir çoğunluğu, zeytinin asırlardır süregelen geleneksel yapısı içerisinde seleksiyonlarla ortaya çıkmış ve mevcut şartlara uyum sağlamış çeşitlerdir. Dünyada gelişen sosyo-ekonomik şartlar altında yeni bir yetiştirme tekniği temelinde entasif zeytin tarımının yaygınlaşmasının bir sonucu olarak, geleneksel zeytin çeşitlerinin çoğu oluşturulan yeni yapı içerisinde yetersiz kalmakta ve günümüz ihtiyaçlarına yeterince cevap verememektedir (4). Ülkemizde 1994 yılında Uluslararası Zeytin Konseyi'nin desteği ile katılımcı ülkelerin kendi yerli çeşitlerindeki eksik yönlerin genetik açıdan iyileştirilmesi ve böylece verimliliğin kalite ve kantite bakımından artırılması amaçlayan 'Zeytinde Melezleme ile Çeşit Geliştirme' projesi başlatılmıştır. Bu bağlamda, Türkiye'nin zeytincilik konusundaki tek ve en yetkili resmi araştırma kurumu Bornova Zeytincilik Araştırma Enstitüsü (ZAE – İzmir), bünyesinde 1990 ve 1994 yıllarında başlatılan ülkesel ve uluslararası düzeyde iki çalışma ile 2 700 melez fert elde edilmiş olup, bunlar üzerinde ZAE Islah Bölümünce çalışmalar sürdürülmektedir.

Zeytinde melezleme programlarının temel amaçları; agronomik (yüksek verimli, hastalıklara, zararlılara ve soğuga dayanıklı, et çekirdek oranı dengeli ve

ılımlı periyodiste gösteren) ve teknolojik (üstün sofralık ve yağlık özelliklere sahip yüksek düzeyde fenolik bileşen ve oleik asit içeren, düşük palmitik ve linoleik aside sahip, oksidatif stabilitesi yüksek ve zengin bir aromatik profile sahip gibi önemli hedefler rol oynamaktadır (1-3).

Triaçil Gliserol (TAG) veya Trigliseritler kimyasal olarak 3 aynı veya farklı yağ asidinin gliserol ile oluşturduğu metil ester olup, natürel zeytinyağının oluşturduğu nötral yağlardır. Bu bakımdan, yağ asitleri profilini etkileyen tüm faktörlerin TAG'lar için de geçerli olduğunu ifade etmek mümkündür. Yapılan HPLC analizi ile, yağı oluşturan ve sabunlaşan ana olan trigliserit (TAG) molekülleri üzerindeki yağ asitlerinin dağılımı ortaya konulmaktadır (6). TAG'lar yağın saflık kriterlerinden olup, yağ örneğinde diaçilgliseroller (DAG) mevcut olduğunda yağ düşük kaliteli veya taşışlı olarak görülür. TAG bileşenleri aynı zamanda bir taşış belirlene kriteri olarak da önem taşımaktadır. Avrupa Birliği (AB) normlarına göre natürel zeytinyağında Trilinolein (LLL) miktarı maksimum % 0.5 olmalıdır (7). Melez zeytin bireylerinin TAG profiline ilişkin yağ asidi profili ve fenolik bileşenleri konusunda uluslar arası düzeyde bazı çalışmalar (8-11) olmakla; doğrudan bu konuda Tunus 'ta geliştirilen melez bireyler hakkında bir çalışma bulunmaktadır (10). Melez zeytin bireylerine ait yağların TAG bileşenleri üzerine ülkemizde herhangi bir çalışma bulunmamasına karşın, Memecik ve Gemlik zeytin çeşitlerini de içine alan Türk tek çeşit natürel zeytinyağlarının TAG bileşenlerini konu alan bazı çalışmalar (7,12-14) bulunmaktadır.

Bu çalışmanın amacı, kontrollü çaprazlama (melezleme) ile *Memecik X Gemlik* (MG) ve *Gemlik X Memecik* (GM) kombinasyonlarından elde edilmiş, aynı agronomik ve pedoklimatolojik şartlarda iki hasat yılı süresince yetiştirilmiş olan ümitvar yerli zeytin melez bireylerine ve ebeveynlerine (Memecik [M, Yağlık] ve Gemlik [G, Yağlık + Sofralık]) ait natürel zeytinyağı örneklerinin Triaçilgliserol (TAG) profilini ortaya çıkarmak ve buna dayalı olarak yeni melez çeşitlerin ortaya çıkmasına imkan sağlamaktır. Melezleme için seçilen bu çeşitler (M ve G), ülke zeytin sektörü açısından ekonomik ve teknolojik açıdan büyük önem arz etmektedir. Memecik, Güney Ege orijinine sahip, genellikle yağlık olarak değerlendirilen bir

zeytin çeşidi olup ülke zeytin varlığının yaklaşık % 50'sini de oluşturmaktadır. Marmara orijinli bir zeytin çeşidi olan Gemlik; sahip olduğu bazı agronomik ve teknolojik özellikler (sofralık+ yağlık) sebebiyle ülkesel olarak bütün zeytinci bölgelerde son otuz yıldır yoğun bir şekilde yetiştirilmektedir.

MATERYAL ve METOT

Materyal

Bu çalışmada 1990 yılından beri sürdürülen "Türk Zeytin Çeşitlerinde Melez Bireyler Elde Edilmesi" projesinde geliştirilen *Memecik X Gemlik* ve *Gemlik X Memecik* melezleme kombinasyonlarına ait ortalama olarak toplam 11 yerli melez bireyi ve onların birer adet ebeveynleri (M ve G) kullanılmıştır.

Memecik çeşidi: Orijini Muğla İli (Milas) olan bu çeşit İzmir (Tire, Ödemiş, Torbalı), Aydın, Manisa, Muğla, Antalya, Sinop, Kahramanmaraş illerinde yetiştirilmektedir. Sinonimi *Taşarası, Aşiyeli, Tekir, Gülümbe, Şehir, Yağlık* olarak bilinmektedir. Yağ miktarı % 22 'den yüksek olup, genellikle yağlık değerlendirilmektedir (15,16).

Gemlik Çeşidi: Orijini Bursa İlinin Gemlik ilçesi olan bu çeşit Bursa ilinin ilçelerinde, Yalova ve Balıkesir'in Erdek ilçeleri başta olmak üzere ve ülkemizin (Ege, Akdeniz ve Güneydoğu Anadolu Bölgesi dahil) yaygın şekilde yetiştirilmektedir. Sinonimi *Trilye, Kaplık, Kıvrık, Kara* isimleri ile bilinmektedir. Yağ miktarı % 22'den yüksek olup, siyah sofralık ve yağlık olarak değerlendirilmektedir (15,16).

Melez bireyler ve ebeveynleri (Memecik n=2 ve Gemlik n=2) den elde edilen yağ örnekleri iki hasat (2005- 2006 n= 7 ve 2006 -2007 n=10) yılına ait olup, ağaçların tamamı ZAE'nin Kemalpaşa (İzmir) deki deneme bahçesinde bulunmaktadır. Fenolojik gözlemler sonrasında melez bireyler ve ebeveynlerinin ağaçları üzerinde bulunan ürünün % 80'inin kararmaya başladığı dönemde hasat edilen tüm zeytin örnekleri toplandıktan sonra hiç bekletilmeden laboratuarda çekiçli bir kırıcı, bir malaksör ve santrifüj kısımlarından oluşan Abencor Sistemi (MC2 Ingenierias y Sistemas, Sevilla – İspanya) kullanılarak yağa işlenmiştir. Çekiçli kırıcıda ezilen zeytinler $20 \pm 2^\circ$ C'de malaksörde 20-30 dakika karıştırılmış, daha sonra elde edilen $25 (\pm 2^\circ)$ C sıcaklıktaki hamur santrifüj

işlemine tabi tutularak yağ, pirina ve karasu fazları birbirinden ayrılmıştır. Yağdaki karasu doğal dekantasyon işlemi (yaklaşık 2 saat, $20 \pm 2^\circ$ C'de ve cam kavanoz içinde) ile yağdan uzaklaştırılmıştır. Zeytinyağı örnekleri vakum yardımıyla hidrofil pamuk bir filtreden geçirilerek diğer safsızlıkların giderilmesi sağlanmıştır. Yağ örnekleri, hava boşluğu kalmayacak şekilde koyu renkli 250 mL lik (n=2) cam şişelere doldurulmuş, kalite analizleri yapıncaya kadar $+ 4^\circ$ C sıcaklıkta buzdolabında bir ay boyunca saklanmıştır.

Metot

Triaçil Gliserol Analizi: Türk melez zeytin bireyleri ve ebeveynlerine ait natürel zeytinyağı örneklerinin trigliserit (TAG) analizi Agilent 1200 HPLC cihazında, Avrupa Birliği'nin ilgili direktifinde (EC 2568-91) önerilen ilgili uluslararası standarda (17) ve Türk Gıda Kodeksinin ilgili yöntemine (18) göre yapılmıştır. Melez zeytinlere ve ebeveynlerine ait yağlardaki TAG profilinin belirlenmesi çalışması, Refraktif İndeks Dedektörü (RID) ile Superspher 100 RP- 18 kolon (Almanya) (244×4 mm i.d x 4μ m), 35° C sıcaklıkta, maksimum 200 bar basınç altında ve 1.200 dk/ml mobil faz akışı hızında gerçekleştirilmiştir. Kullanılan Mobil faz % 63.6 Aseton + % 36.4 Asetonitril olup, enjeksiyon hacmi: 0.5μ l'dir. Zeytinyağındaki ana TAG'lar'ler LOO, OOO, POO, PLO ve SOO'dir. Bu çalışmada analiz edilen örneklerde bu ana fraksiyonlar ile birlikte, trilinolein (LLL) düzeyleri ve (ECN 42 –ECN 50 arasındaki) diğer TAG fraksiyonları ise içerdikleri eşdeğer karbon sayılarına (ECN) göre sırasıyla verilmiştir: 1.LLL, 2.LOLn+POLL, 3.PLLn, (ECN 42); 4.OLL, 5.OLnO, 6.PLL, 7. POLn, (ECN 44); 8. LOO +PLnP, 9.PoOO, 10.PLO + SLL, 11.PoOP, 12.PLP (ECN 46); 13. OOO, 14-15.SLO + POO, 16.POP,17. PPP (ECN 48); 18.SOO, 19.POS (ECN 50) 20.AOO,21.SOS (ECN 52). Ayrıca TAG analizlerine göre ECN (eşdeğer karbon sayılarının) yanında bazı parametrelerin de (PLO/OOO, LLL/ECN 42, PLL/OLL, ECN 48/ECN 46, LOO/PLO ve OOO/POO) hesaplamaları yapılmıştır.

İstatistiksel Analizler: Melez bireyler (MG ve GM) ve ebeveynlerine (M ve G) ait yağ örneklerindeki varyans analizi Tesadüf Blokları Deneme Desenine göre düzenlenmiş olup, grup ortalamalarının karşılaştırılması Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi ile gerçekleştirilmiştir (19). İstatistiksel analizlerin tümünde SPSS (10.0) paket programı kullanılmıştır (20).

ARAŞTIRMA SONUÇLARI ve TARTIŞMA

Araştırmada analiz edilen (MG) ve (GM) yerli zeytin melezleri ve onların ebeveynlerine (Memecik ve Gemlik) ait natürel zeytinyağı örneklerinin iki hasat yılına ait önemli minor ve major TAG profili, TAG profilinin sahip olduğu Eşdeğer Karbon sayıları (ECN) değerleri ve TAG bileşenlerine dayalı olarak hesaplanan ve natürel zeytinyağlarına yapılabilecek muhtemel taşıyış ve hileleri tespit etmek amacıyla kullanılabilecek bazı parametreler (PLO/OOO, LLL/ECN 42, PLL/OLL, ECN 48/ECN46, LOO/PLO ve OOO/POO) Çizelge 1'de topluca verilmiştir.

İlk hasat yılı için (MG) kombinasyonundan 3 melez birey (MG 123, MG 89 ve MG 5) ve ikinci hasat yılında da bir örnek (MG 10); (GM) grubundan sadece ilk hasat yılı için bir melez birey (GM 39) periyodiste göstermiştir (Çizelge 1, 2, 3). Periyodiste zeytin bitkisinin genetik özelliğinden kaynaklanan doğal bir özellik olup (1-3), melez zeytin bireylerinde de benzer durumun görülmesi bitkinin kendi genetik özelliğinden kaynaklanmaktadır (2).

Çizelge 1'den görülebileceği iki hasat yılı için MG ve GM grubu melez bireylerin ebeveynlerinden (Memecik ve Gemlik) yüksek LLL içerdiği görülmüştür. Ayrıca her iki ana grup kendi

ebeveynleri ile karşılaştırıldığında MG grubunun LLL değerlerinin genel olarak GM kombinasyonuna göre daha yüksek olduğu görülmüştür (Çizelge 1). Natürel zeytinyağına yapılabilecek muhtemel taşıyışların belirlenmesinde tipik bir kriter olan LLL düzeyi natürel zeytinyağlarında % 0 ile 1.5 arasında değişmekle birlikte, Avrupa Birliği (AB) normlarına göre natürel zeytinyağında LLL miktarı maksimum % 0.5 olmalıdır. Melez bireylere ait yağ örneklerinin tamamının (MG 10 hariç) AB tarafından verilen maksimum LLL kriterine uygun olduğu görülmüştür (Çizelge 1). Melez bireylere ait araştırma bulguları Memecik ve Gemlik çeşidine ait veriler (7, 13, 14) ile karşılaştırıldığında genel olarak (MG 123 ve MG 10 hariç) benzer olduğu görülmüştür. Ege bölgesine ait diğer yerli çeşitlere (Ayvalık, Uslu, Erkence) verileri (13,14) ve ticari özellikteki yerli ve yabancı natürel zeytinyağlarına (22,23) ait LLL bulgularının benzer ve yakın olduğu görülmüştür. Tunus melez bireylerine (n=5) ait LLL sonuçları (% 0.00 – 1.24) arasında değişmiş olup (10) genel olarak Türk melez bireylerinin çoğunluğundan (MG 123 ve MG 10 hariç) yüksek olduğu sonucuna varılmıştır. Ayrıca, Yunanistan çeşidi Koreneiki'nin LLL değeri ise genel olarak uyumlu olmakla birlikte melez bireylerden biraz düşük bulunmuştur (24).

Çizelge 1: Memecik X Gemlik ve Gemlik X Memecik yerli zeytin melez bireyleri ve ebeveynlerine (Memecik ve Gemlik) ait iki (2005 – 2006 ve 2006 – 2007) hasat yılı natürel zeytinyağı örneklerinin önemli minor ve major TAG profili Eşdeğer Karbon sayıları (ECN), and TAG profili temelinde hesaplanan bazı parametreler¹

Table 1: Important minor and major TAG profile, the Equivalent Carbon Numbers (ECN) and some parameters calculated based on TAG profile of virgin olive oils obtained from Memecik X Gemlik (MXG) and Gemlik X Memecik (GXM) domestic olive hybrids and their parents (Memecik ve Gemlik) for 2005-2006 crop years¹

2005 – 2006 Hasat Yılı																				
	LLL	OLL	LOO	PLO	OOO	POO	POP	SOO	ECN 42	ECN 44	ECN 46	ECN 48	ECN 50	ECN 52	PLO/OOO	LLL/E42	PLL/OLL	E 48/ E46	LOO/PLO	OOO/POO
Memecik	0.07 i	1.57 e	13.64 d	5.72 h	41.50 f	23.27 fg	3.08 ij	3.73 h	0.42 ef	4.13 g	21.64 h	68.28 gh	1.29 k	0.82 bc	0.14 g	0.17 i	0.26 i	3.16 h	2.38 c	1.78 cd
MXG 13	0.27 c	0.84 h	9.07 l	5.71 h	34.27 i	28.40 ab	6.41 a	2.86 j	0.35 g	4.07 gh	21.20 i	69.53 ef	4.03 i	0.37 f	0.17 ef	0.77 ab	0.54 a	3.28 h	1.59 f	1.21 h
MXG 10	1.77 a	8.83 a	19.80 a	11.10 a	22.06 l	19.43 i	3.98 g	2.42 k	2.76 a	13.84 a	34.00 a	45.66 l	3.23 j	0.50 a	0.50 a	0.64 d	0.29 g	1.34 j	1.78 e	1.14 hi
MXG 11	0.06 i	1.25 fg	11.45 i	7.40 e	35.98 h	28.48 ab	5.52 cd	3.33 i	0.30 gh	3.59 i	20.02 i	70.32 de	4.85 i	0.78 c	0.17 ef	0.20 i	0.37 e	3.51 f	1.75 e	1.26 h
Gemlik	0.03 i	1.04 h	9.70 j	4.35 ij	40.94 bc	25.44 e	4.23 f	5.86 ab	0.21 j	2.72 j	16.66 k	71.13 d	7.94 a	1.22 a	0.11 h	0.14 j	0.27 gh	4.27 d	2.23 cd	1.61 f
GXM 41	0.24 e	1.21 fg	11.57 i	4.76 i	43.51 a	23.34 fg	2.60 j	5.44 c	0.34 g	3.85 h	18.23 j	69.99 de	6.49 bc	1.10 a	0.11 h	0.71 bc	0.32 ef	3.84 e	2.43 c	1.86 c
GXM 32	0.20 ef	1.61 e	12.53 g	5.45 i	37.80 g	25.12 e	4.08 fg	4.64 e	0.25 ii	4.05 gh	21.27 i	67.35 gh	6.13 d	0.95 b	0.14 g	0.80 a	0.25 i	3.17 h	2.30 cd	1.50 f
GXM 28	0.08 d	2.04 d	12.81 f	6.64 fg	36.35 h	28.81 a	3.82 g	3.99 gh	0.34 g	4.68 f	22.66 g	69.31 f	5.09 h	0.37 f	0.18 e	0.24 h	0.36 e	3.06 h	1.93 e	1.26 h
GXM 19	0.11 h	2.03 d	13.03 e	4.27 ij	44.53 d	22.48 h	2.64 j	4.36 f	0.34 g	4.02 gh	19.27 ij	70.19 d	5.36 f	0.81 bc	0.10 hi	0.32 f	0.19 f	3.64 f	3.05 a	1.98 c
2006 – 2007 Hasat Yılı																				
Memecik	0.12 h	2.01 d	15.05 b	6.84 f	38.04 g	23.40 f	3.64 h	3.62 h	0.44 e	4.49 f	23.76 e	65.94 i	4.58 ii	0.78 c	0.18 d	0.27 g	0.27 gh	2.78 i	2.20 d	1.64 e
MXG 123	0.73 a	5.85 b	20.22 a	9.22 bc	29.33 j	20.05 i	3.16 i	3.37 i	1.29 b	9.30 b	31.91 b	52.81 k	4.33 i	1.35 a	0.31 bc	0.57 e	0.24 i	1.65 j	2.19 d	1.46 fg
MXG 89	0.05 b	1.39 f	13.25 de	5.39 i	43.87 de	22.8 g	2.95 i	4.33 f	0.30 gh	3.12 i	20.23 i	70.16 de	5.31 f	0.88 b	0.12 h	0.17 i	0.15 j	3.47 fg	2.46 c	1.92 c
MXG 13	0.19 g	0.97 h	8.97 l	6.24 g	32.73 i	28.84 a	5.86 b	3.55 hi	0.32 gh	4.17 g	21.98 h	68.00 fg	4.43 i	0.67 cd	0.19 e	0.59 e	0.51 ab	3.09 h	1.44 f	1.13 hi
MXG 11	0.25 cd	2.76 c	12.33 h	8.76 d	29.46 j	26.67 d	5.51 cd	3.10 i	0.72 c	6.93 c	25.31 d	65.31 ii	5.21 fg	0.79 c	0.30 bc	0.35 f	0.51 ab	2.45 i	2.94 b	1.10 i
MXG 5	0.02 i	0.50 i	8.19 ii	2.79 kl	50.45 bc	22.49 h	2.76 j	5.18 d	0.27 i	2.68 j	12.87 m	76.67 b	6.13 d	0.63 cd	0.06 i	0.07 g	0.30 ef	5.96 b	1.41 f	2.24 b
Gemlik	0.07 i	2.01 d	12.71 f	7.92 e	31.89 i	27.48 c	5.64 c	3.77 h	0.30 gh	4.85 ef	23.51 e	65.31 ii	5.21 fg	0.79 c	0.25 d	0.23 h	0.42 cd	2.78 i	1.60 ef	1.16 hi
GXM 41	0.03 i	0.64 j	9.31 k	3.25 k	53.89 a	18.53 k	0.90 l	6.35 a	0.30 gh	3.09 i	14.22 l	73.96 c	6.80 b	0.63 cd	0.06 i	0.10 k	0.33 e	5.20 c	2.86 b	2.91 a
GXM 39	0.02 e	0.45 ij	7.6 m	2.50 m	52.23 ab	23.63 f	2.35 k	4.91 d	0.20 j	2.32 f	11.59 m	78.94 a	5.93 de	1.03 b	0.05 g	0.10 k	0.31 ef	6.81 a	3.04 a	2.21 b
GXM 32	0.28 e	1.44 f	10.95 i	6.42 fg	33.75 i	27.49 c	5.06 e	3.97 gh	0.40 ef	4.68 f	22.02 i	66.60 i	5.41 f	0.84 bc	0.19 e	0.70 bc	0.44 c	3.02 h	1.71 e	1.23 h
GXM 28	0.23 e	2.93 c	13.09 e	9.49 b	27.73 k	26.21 d	5.68 c	3.41 i	0.70 c	6.67 cd	27.40 c	59.85 i	4.66 i	0.73 cd	0.34 b	0.33 f	0.46 c	2.18 i	1.38 fg	1.06 i
GXM 19	0.22 e	2.73 e	14.53 bc	5.94 h	38.52 g	21.97 i	3.22 i	4.25 fg	0.62 cd	5.42 e	23.06 f	64.18 i	5.67 e	1.05 b	0.15 g	0.35 f	0.25 cd	2.78 i	2.44 c	1.75 cd

¹Aynı harf ile gösterilen sütunlardaki ortalamalar (n=21) arasında Duncan Çoklu Karşılaştırma Testine göre fark yoktur (P>0.05).

¹ Means followed by the same letter in columns are not significantly different at P>0.05 according to Duncan's New Multiple Range Test (n=21).

Diğer minor TAG bileşeni olan OLL (Oleodilinolein) düzeylerinin iki hasat yılına ait değişimi Çizelge 1'de verilmiştir. Özellikle MG grubundaki MG 123 (% 5.85) ve MG 10 (% 8.83) melez bireylerine ait yüksek OLL değerleri oldukça dikkat çekici bulunmuştur. Ebeveyn olarak Memecik çeşidinin Gemlik çeşidine göre daha yüksek düzeyde bir OLL düzeyine sahip olduğu; melez bireylerin de büyük bir kısmının – MG10, MG123, MG 11, GM 28 ve GM 19 hariç – ebeveynlerinden düşük bir OLL içerdiği görülmüştür (Çizelge 1). Melez bireylere ve ebeveynlerine ait OLL (Oleodilinolein) düzeyleri Memecik ve Gemlik çeşidine ve diğer yerli çeşitlere ait bulgular (7, 13, 14) ve ticari özellikteki yerli natürel zeytinyağları ile bazı yabancı ticari zeytinyağları (22, 23) ve Yunanistan çeşidi Koreneiki'ye ait OLL ile karşılaştırıldığında (MG 10 hariç) genel olarak benzer bulunmuştur. Tunus melez bireylerinin (10) OLL değerleri (% 1.94 – 4.62) ile yerli melez bireyleri bulguları karşılaştırıldığında – yüksek değere sahip MG 123, MG 10 hariç- genel olarak Tunus melezlerinin yüksek düzeyde OLL içerdiği görülmüştür.

TAG bileşenlerinden LOO (Dioleo linolein) düzeyi değişiminin ele alındığında, ebeveyn olarak Memecik çeşidinin Gemlik çeşidine göre daha yüksek düzeyde bir LOO düzeyine sahip olduğu; melez bireylerin de büyük bir kısmının – MG10, MG123, GM 32, GM 28 ve GM 19 hariç – ebeveynlerinden düşük bir LOO içerdiği görülmüştür. Ancak, MG örneklerinin Memecik ebeveyn değerine göre oldukça geniş bir değişime sahip olduğu, GM grubu melezlerin ise genel olarak Gemlik ebeveynine yakın veya çok az yüksek olduğu görülmüştür (Çizelge 1). Melez bireylere ve ebeveynlerine ait LOO düzeyleri Memecik ve Gemlik çeşidine ve diğer yerli çeşitlere (7, 13, 14), ticari yerli – yabancı yağlara (22,23), Yunanistan çeşidi Koreneiki'ye ve Tunus melez bireylerine (10) ait bulgular ile karşılaştırıldığında düşük düzeylerdeki örnekler hariç (MG 13, MG 5 ve GM 39) genel olarak benzer bulunmuştur. Memecik çeşidine ait bulguları veren İlyasoğlu ve Özçelik (12) sonuçları melez bireylerden düşük bulunmuştur.

Major TAG bileşenlerinden PLO (Palmitooleolinolein) düzeyleri bakımından; Memecik ebeveyn ve melez bireylerinin Gemlik kombinasyonuna ait tüm melez bireylerden yüksek düzeyde PLO içerdiği; birinci hasat yılında MG ve GM kombinasyonların ait melezlerin – MG 13 ve GM 19 hariç –

ebeveynlerinden yüksek ve ikinci hasat yılında ise MG grubundan iki (MG 123, MG 11) ve GM kombinasyonundan bir (GM 28) örnek yüksek PLO değerine sahip olmuştur (Çizelge 1). PLO değişimi ebeveynler açısından değerlendirildiğinde, MG ve GM grubundaki örnekler (MG 89, MG11 ve GM 28) hariç tutulduğunda bu grup ile GM grubunun tüm örneklerinin genel olarak ebeveyn değerleri civarında veya çok az yüksek bir değer içerdikleri görülmüştür (Çizelge 1). Melez bireylere ve ebeveynlerine ait PLO düzeyleri, Memecik ve Gemlik çeşidine (7,13, 14), yerli ve yabancı ticari özellikteki natürel zeytinyağlarına (22,23), Yunanistan çeşidi Koreneiki'ye (24) ve Tunus melez bireylerine (7) ait bulgular ile karşılaştırıldığında (MG 5 ve GM 39 hariç) genel olarak benzer ve uyumlu bulunmuştur. Diğer yerli çeşitlere (Domat, Sarı Haşebi) ait PLO sonuçlarının (14) melez bireylerden yüksek olduğu da belirlenmiştir. Ancak, Memecik çeşidine ait bulguları veren İlyasoğlu ve Özçelik (12) sonuçlarının da genel olarak (MG 5 ve GM 39 hariç) melez bireylerden düşük olduğu görülmüştür.

Natürel zeytin yağlarında majör hakim TAG bileşeni olan OOO (Triolein) değerlerinin değişimi Çizelge 1'de verilmiştir. MG grubuna ait melez bireylerin GM kombinasyonu örneklerinden daha yüksek düzeyde OOO içerdiği; MG kombinasyonuna ait melez bireylerin de - MG 5 ve MG 89 hariç - iki hasat yılı süresince triolein değerlerinin genel olarak ebeveyninden düşük olduğu görülmüştür. GM grubu melez bireylerinin ise ilk hasat yılı için genelde ebeveyne yakın ve benzer değerlerde OOO içerir iken, ikinci hasat yılında iki örnek dışında – GM 41 ve GM 39 – ilk hasat yılında olduğu gibi ebeveyne benzer ve yakın değerlere sahip olduğu görülmüştür (Çizelge 1). Natürel zeytinyağlarında ikinci önemli majör TAG bileşeni olan POO (Palmitodiolein) değerlerinin, ebeveynler olarak karşılaştırıldığında Gemlik çeşidinin Memecik çeşidine göre yüksek POO değeri içerdiği belirlenmiş; MG grubunun iki hasat yılına ve GM kombinasyonun ise ilk hasat yılına ait örneklerinin yarısının POO değerlerinin ebeveynden yüksek olduğu; diğerlerinin ise yakın ve benzer olduğu görülmüştür. Melez bireylere ve ebeveynlerine ait OOO (trilinolein) ve POO (Palmitodiolein) düzeylerinin Memecik ve Gemlik çeşidine ve diğer yerli çeşitlere (7, 13, 14), yerli ve yabancı ticari natürel zeytinyağlarına (22,23) ve Koroneiki çeşidine (24) ve Tunus melez bireylerinin – düşük düzeydeki birkaç örnek hariç- (10) ait bulgular

ile karşılaştırıldığında genel olarak benzer ve uyumlu bulunmuştur. Memecik çeşidine ait bulguları veren İlyasoğlu ve Özçelik (12) OOO sonuçlarının da genel olarak melez bireylerden oldukça yüksek ancak POO sonuçlarının ise uyumlu ve benzer olduğu görülmüştür.

Major TAG bileşenlerinden POP (Dipalmitoolein) ve SOO (Stearodiolein) değerlerinin her iki hasat yılı için Gemlik ebeveyninde Memecik çeşidine göre daha yüksek olduğu bulunmuştur. MG ve GM kombinasyonlarına ait ilk hasat yılları POO değerleri ve ikinci hasat yılına ait iki adet (MG 13, MG 11) melez birey hariç diğer tüm bireylerin ebeveynlerinden yüksek olduğu belirlenmiştir (Çizelge 1). İlk hasat yılına ait MG ve GM grubu örneklerin SOO değerlerinin tamamı ebeveynlerinden düşük olmuş olup, ikinci hasat yılında MG grubunda bir adet (MG 89) ve GM 'de dört (GM 41, GM 39, GM 32 ve GM 19) örneklerinin sözkonusu değerinin ebeveynlerinden yüksek olduğu görülmüştür (Çizelge 1). Melez bireylere ve ebeveynlerine ait POP (Dipalmitoolein) ve SOO (Stearodiolein) düzeylerinin Memecik ve Gemlik çeşidine ve diğer yerli çeşitlere (7, 13, 14) ve Tunus melez bireylerinin (10) ait bulgular ile karşılaştırıldığında genel olarak benzer ve uyumlu bulunmuştur. Memecik çeşidine ait POP bulgularını veren İlyasoğlu ve Özçelik (12) sonuçları ile ticari yerli ve yabancı natürel zeytinyağları (22,23) ve Yunanistan çeşidi Koreneiki'nin (24) de genel olarak melez bireylerden oldukça düşük olduğu görülmüştür.

Ülke zeytinciliğinde ekonomik olarak büyük önem taşıyan Memecik ve Gemlik çeşitlerinden elde edilen MG grubu melez bireylerin, GM kombinasyonu örneklerine göre daha yüksek düzeyde ECN 42 değerine sahip olduğu; ebeveyn olarak ta Memecik ebeveyninin Gemlik çeşidine göre sözkonusu değeri daha yüksek düzeyde içerdiği belirlenmiştir (Çizelge 1). ECN 44 değerlerinin değişimi Çizelge 1'de verilmiş olup, Memecik ebeveyninin ilk hasat yılı için Gemlik çeşidine göre daha yüksek EC 44 değerine sahip olduğu ancak ikinci hasat yılında bunun tersi bir durum görülmüştür (Çizelge 1). İki hasat yılı süresince MG kombinasyonu – MG 10, MG 123 ve MG 11 hariç –kendi ebeveyninden daha yüksek düzeyde ECN 44 değeri içermiş olup, GM grubu bireylerde ise ilk yıl için tüm örnekler söz konusu değer açısından ebeveyninden

yüksek bulunmuştur. İkinci hasat yılında GM kombinasyonundaki – yüksek GM 28, GM 19 hariç – diğer bireyler ebeveynlerinden düşük düzeye sahiptiler. ECN 46 değeri ebeveynler arasında yıllara göre farklı olmuş, ilk hasat yılında Memecik çeşidinin Gemlikten daha yüksek düzeyde ECN 46 içerdiği görülmüştür. İkinci hasat yılında ise Gemlik ve Memecik ebeveynleri benzer ve yakın bir düzeyde ECN 46 değerine sahip olmuştur. MG kombinasyonu melez bireylerinden üç – MG 10, MG 123 ve MG 11 – ve GM grubuna ait iki melez - GM 32 ve GM 28 – örnek dışındaki örnekler kendi ebeveynlerinden yüksek düzeyde ECN 46 değerine sahip olmuşlardır (Çizelge 1). Natürel zeytinyağındaki en yüksek majör (OOO ve POO gibi) ana TAG bileşenleri parametresini içeren ECN 48 değeri ebeveynlere için yıllara göre farklı düzeylerde olmuş, ilk hasat yılında ebeveynler olarak Memecik Gemlikten daha yüksek düzeyde ECN 48 içermiş ancak ikinci hasat yılında ise Gemlik ve Memecik ebeveynleri benzer ve yakın bir düzeyde ECN 48 değerine sahip olmuştur (Çizelge 1). MG kombinasyonu melez bireylerinden beş – MG 13, MG 11, MG 89 ve MG 5 – ve GM grubuna ait iki melez - GM 19, GM 41, GM 39, GM 32 - örnek dışındaki örnekler kendi ebeveynlerinden yüksek düzeyde ECN 48 değerine sahip olmuşlardır. İslah çalışmaları sonucunda gerçekte istenilen, ECN 48 değerinin ebeveynlerden yüksek (yani oleik asit düzeyinin artırılmış) olmasıdır. Buna göre 4 adet (MG 11, MG 13, MG 89 ve MG 5) grubunda ve 4 adet de (GM 41, GM 32, GM 19 ve GM 39) grubunda istenilen melez bireyin elde edildiği görülmüştür. En az majör bileşen içeren ECN 50 değeri ebeveynler için yıllara göre farklı düzeylerde olmuş, iki hasat yılında da ebeveynler olarak Memecik Gemlikten daha düşük düzeyde ECN 50 içermiştir. MG kombinasyonu ilk hasat yılına ait melez bireylerinden tümü ebeveyninden yüksek olmuş, GM kombinasyonu örneklerinin tümü ise ebeveyninden düşük bulunmuştur. İkinci hasat yılında MG grubundan dört örnek – MG 89, MG 13, MG 11 ve MG 5 – ve GM grubundan ise yine dört örnek - GM 41, GM 39, GM 32 ve GM 19 – ebeveyninden yüksek ECN 50 değerine sahip olduğu belirlenmiştir. Natürel zeytinyağlarında minör bileşenlerin oluşturduğu ECN 52 değeri ebeveynler için yıllara göre farklı düzeylerde olduğu görülmüş, ilk hasat yılında ebeveynler olarak Memecik Gemlikten daha yüksek düzeyde ECN 52 içermiş ancak ikinci

hasat yılında ise Gemlik ve Memecik ebeveynleri benzer ve yakın bir düzeyde ECN 52 değerine sahip olmuştur. İlk hasat yılına ait MG ve GM kombinasyonuna ait melez bireylerinden tümü ebeveyninden yüksek olmuş, ikinci hasat yılında ise MG grubunda – MG 123, MG 89 - ve GM kombinasyonunda – GM 39, GM 32 ve GM 19 – ebeveynlerinden yüksek olmuş diğer örnekler düşük değer göstermiştir (Çizelge 1). ECN değerleri bakımından yerli ve yabancı natürel zeytinyağlarına (22,23) ait ECN 42, ECN 44, ECN 46 ve ECN 48 değerlerine ilişkin değişimin genel olarak MG ve GM melez bireylerle benzer olduğu görülmüş olup; ancak ticari örneklere ait ECN 50 değerinin melez bireylerden biraz yüksek olduğu gözlemlenmiştir. Yunanistan çeşidi Koreneiki'ye ait ECN bulgularının (24) genel olarak melez bireylerden biraz düşük olduğu, ECN 50 değerinin ise yüksek olduğu görülmüştür.

Melez bireylere ait TAG profiline ilişkin parametreler genel olarak değerlendirildiğinde, PLO/OOO, LLL/ECN 42 ve PLL/OLL oranlarının her iki hasat yılı için MG ve GM melez bireylerinin ebeveynlerinden yüksek düzeyde ilgili parametreleri içerdikleri görülmüştür (Çizelge 1). ECN 48/ ECN 46 değerlerinin değişimi değişkenlik göstermiş olup, MG grubu örneklerin tamamı ebeveynlerinden yüksek düzeyde ilgili orana sahip iken, GM grubunda bu durum sadece (GM 41 ve GM 39) ile sınırlı kalmıştır. LOO/PLO oranları da yıllara göre farklılık içermiş olup, MG grubu ilk hasat yılında ebeveyninden düşük LOO/PLO oranına sahip iken, ikinci hasat yılındakiler (MG 89 ve MG 11 hariç) ebeveynine göre yüksek bulunmuş, diğerleri yakın ve benzer kabul edilmiştir. OOO/POO parametresi de ilk hasat yılı için MG grubu ebeveyninden yüksek iken GM düşük bulunmuş olup, ikinci hasat yılında ise MG grubundan (MG 89 ve MG 5) ve GM kombinasyonundan ise (GM 41, GM 39, GM 32 ve GM 19) örnekler ebeveynlerinden yüksek düzeyde sözkonusu parametreyi içermişlerdir. Ebeveynler bakımından parametreler karşılaştırıldığında, PLO/OOO oranı ilk hasat yılı Memecik Gemlik'ten büyük iken, ikinci hasat yılında tersi olmuştur. LLL/ECN 42 oranı her iki hasat yılında Memecik Gemlikten büyük iken, ECN 48/ECN 46 oranı ilk hasat yılında Gemlik Memecikten büyük olmuş ancak ikinci hasat yılında ise söz konusu değer benzer ve yakın bulunmuştur. Her iki hasat yılı süresince Memecik ebeveynine ait LOO/PLO ve OOO/POO oranlarının

Gemlik çeşidinden düşük olduğu belirlenmiştir. Memecik ve Ayvalık çeşitlerine ait ilgili parametreleri veren Gökçebağ ve ark (7), Dıraman ve Dibeklioğlu (13) bulgularının ve yerli- yabancı ticari natürel zeytinyağlarına (22,23) ait sonuçlarının MG ve GM melez bireyleri ve ebeveynleri ile genel olarak benzer ve uyumlu bulunmuşlardır.

Kontrollü çaprazlama ile elde edilmiş ve aynı pedoklimatolojik şartlarda (Kemalpaşa – İzmir) yetiştirilmiş MG ve GM grubu melez bireyler ve onların ebeveynlerine (M ve G) ait yağların majör TAG profilleri (LOO, PLO, OOO, POO, POP ve SOO) ve minör bileşenleri (LLL, OLL), TAG bileşenlerine göre hesaplanan Eşdeğer Karbon Sayıları (ECN 42 - 52) ve bunlara ilişkin hesaplanan parametere değerleri arasında yıllara göre istatistiksel olarak önemli farklılıkların olduğu belirlenmiştir (Çizelge 1). Ebeveynler kendi aralarında karşılaştırıldığında Memecik çeşidinin TAG bileşenlerinden LLL, OLL (ilk hasat yılı için), LOO, PLO ve OOO değerleri açısından yüksek olduğu belirlenmiş iken; diğer TAG bileşenleri olan POO, POP ve SOO değerlerinin ise Gemlik çeşidinde daha yüksek olduğu görülmüştür (Çizelge 1). Bu husus Memecik ve Gemlik zeytinlerine ait natürel zeytinyağlarının TAG karakterizasyonu bakımından önem taşımaktadır. Belirlenen bu farklılıkların esas olarak zeytin çeşitlerinin genetik özelliklerine bağlı olarak (10), yıllar içindeki klimatolojik – agronomik (yağış, gübreleme, budama) ve hasat döneminde (özellikle olgunluk indeksi) bağlı değişimlerden kaynaklanması kuvvetle muhtemeldir (7, 14, 23, 24).

SONUÇ

Memecik X Gemlik (MG) grubu yerli zeytin melezlerine ait MG 5, MG 13 bireyleri ile Gemlik X Memecik (GM) grubuna ait GM 19, GM 41 ve GM 39 bireylerinin, genel olarak ebeveynlerine göre özellikle sahip olduğu yüksek triolein (OOO) ve ECN 48, ECN 48/ ECN 46, OOO/POO değerlerinden dolayı yağ teknolojisinde kullanılabilir ümitvar bireyler olduğu düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

1. Lavee S, 2011 Trends in breeding new olive varieties in Israel for quality and economic management. (Sözlü Bildiri) Ulusal Zeytin Kongresi 21-23 Şubat, 2011. Akhisar, Manisa http://zeytinkongresi.ege.edu.tr/files/trends breeding new_turkey.pdf

2. Lavea S, Avidan B, Meni Y. 2003. 'Askal, a new high-performing oil variety for intense and super-intensive olive orchards. *Olivea*, 97: 53-59.
3. Doveri S, Baldoni. 2007. Olive In: Fruits and Nuts. Genome Mapping and Molecular Breeding in Plants. Kole C.Ed, Volume 4, pp 253-264. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg.
4. Ranalli A, Lucera L, Contento S, Panelli G, Alfei B. 2008. Evaluation of functional analytical fractions in extra virgin olive oils from four new genotypes. *Acta Horticulturae*, 791:705– 712.
5. Bellini E, Giordani E, Rosati A. 2008. Genetic improvement of olive from clonal selection to cross-breeding programs. *Adv. Hort. Sci.*, 22(2): 73-86.
6. Kiritsakis AK.1998. Olive Oil: From the Tree to the Table. Food & Nutrition Press, Inc. Trumbull, Connecticut. USA.
7. Gökçebağ M, Diraman H, Özdemir D. 2013. Classification of Turkish monocultivar (*Ayvalık* and *Memecik* cv.) virgin olive oils from North and South Zones of Aegean Region based on their triacylglycerol profiles. *J Am Oil Chem Soc*, 90 (11): 1661-1671.
8. Leon L, De La Rosa R, Garcia A, Barranca D, Rallo L. 2008. Fatty acid composition of advanced olive selections obtained by crossbreeding. *J Sci Food Agric*. 88: 1921-1926.
9. Ripa V, De Rose F, Caravita M.A, Parise M.A, Perri E, Rosati A, Pandolfi S, Paoletti A, Pannelli G, Padula G, Giordani E, Bellini E, Buccoliero A, Mennone C. 2008. Qualitative evaluation of olive oils from new olive selections and effects of genotype and environment on oil quality. *Adv. Hort. Sci.* 22 (2): 95 – 103.
10. Dabbou S, Rjiba Ichbili A, Gazzah N, Mechri B, Hammami M. 2010. Effect of Controlled Crossing on the Triglyceride and Fatty Acid Composition of Virgin Olive Oils. *Chemistry & Biodiversity*, 7: 1801-1813.
11. El Riachy M, Priego – Capote F, Leon L, Luque de Castro MD, Rallo L. 2012. Virgin olive oil phenolic profile and variability in progenies from olive crosses. *J Sci Food Agric*, 92: 2524-2533.
12. Ilyasoğlu H, Özçelik B. 2011. Memecik Zeytinyağlarının Biyokimyasal Karakterizasyonu. *GIDA*, 36 (1): 33-41.
13. Diraman H, Dibeklioğlu H. 2014. Using lipid profiles for the characterization of Turkish monocultivar olive oils produced by different systems. *Int J Food Properties*, 17 (5): 1013-1033.
14. Yorulmaz A, Yavuz H, Tekin A. 2014. Characterization of Turkish olive oils by triacylglycerol structures and sterol profiles. *J Am Oil Chem Soc*, 91 (12): 2077-2090.
15. Özilbey N. 2011. Zeytin Çeşitlerimiz. SİDAS Yayıncılık. Yayın No:010-1B. 192 sayfa. İzmir.
16. ZAE (Zeytincilik Araştırma Enstitüsü). 2015. Türkiye Zeytin Çeşit Kataloğu (Hazırlayanlar: Kaya H, Sefer F, Mete N, Çetin Ö, Hakan M, Şahin M, Güloğlu Uluçay N, Gürbüz Veral M, Savran K). Baskı: Bassaray Matbaası Çamdibi-İzmir, Nisan 2015. 200 sayfa, Bornova-İzmir.
17. EEC 1991. Characteristics of olive and olive pomace oils and their analytical methods. Regulation EEC/ 2568/ 91 and later modifications. Official Journal of the European Communities, L 248, 1-82.
18. Anonymous 2014. Türk Gıda Kodeksi Zeytinyağı Ve Pirina Yağı Numune Alma Ve Analiz Metotları Tebliği Tebliğ no:2014/53 Sayı:2181 Ek-14: Gerçek ve Teorik ECN 42 Triglicerid İçeriği Arasındaki Maksimum Farkın Tayini.
19. Soysal İ. 1998. Biometrinin Temel Prensipleri. Trakya Univ. Tekirdağ Ziraat Fak.Yay. No: 95. Tekirdağ
20. SPSS 2001. Base 10.0 Applications Guide SPSS Inc.Chicago, USA.
21. Flor RV, Hecking LT, Martin BD. 1993. Development of high – performance liquid chromatography criteria for determination of grades of commercial olive oils. *Olivae*, 48: 37-42.
22. Ünal MK, Gültekin G. 1996. Triglyceride Composition of Turkish Virgin Olive Oils. In: Advances in Oils and Fats, Antioxidants and Oilseed By-Products Volume II." The Proceedings of The World Conference on Oilseed and Edible Oils Processing, Istanbul, October 6-10, 1996, Turkey." Eds, Köseoğlu SS, Rhee KC, Wilson RF. Pages: 201-204. AOCS Press. Champaign, IL, USA.
23. Diraman H, Çam M, Özder Y. 2009. Yerli ve Yabancı Kökenli Bazı Zeytinyağlarının Triglicerit Düzeylerine Göre Kemometrik Sınıflandırılması. *GIDA* 34 (3): 157-164.
24. Stefanoudaki E, Kotsifaki F, Koutsaftakis A.1997. The potential of HPLC triglyceride for the classification of Cretan olive oils. *Food Chem*, 60: 425-432.

ANTALYA KOŞULLARINDA YETİŞTİRİLEN BAZI YERFISTIĞI (*Arachis hypogaea*) ÇEŞİTLERİNİN YAĞ İÇERİKLERİ VE YAĞ ASİDİ BİLEŞİMLERİ*

Muharrem Gölükcü**, Ramazan Toker, Haluk Tokgöz, Abdullah Kadiroğlu

Batı Akdeniz Tarımsal Araştırma Enstitüsü, Antalya

Geliş tarihi / Received: 02.07.2015

Düzeltilerek geliş tarihi / Received in revised form: 09.09.2015

Kabul tarihi / Accepted: 15.09.2015

Özet

Yerfıstığı ülkemizde tarımı yapılan önemli tarla bitkilerinden birisidir. Bu çalışmanın amacı Türkiye’de şimdiye kadar tescil ettirilmiş ve Antalya koşullarında yetiştirilen yerfıstığı çeşitlerinin yağ içerikleri ve yağ asidi bileşimlerini belirlemektir. Örneklerin yağ içerikleri soxhelet yağ ekstraktörü ile yağ asitleri bileşimi de GC-MS/FID cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Araştırma sonucunda örneklerin toplam yağ içeriklerinin %49.15 (Batem-Cihangir) ile %54.95 (Florispan) aralığında dağılım gösterdiği görülmüştür. Örneklerden elde edilen yağlarda da altı farklı yağ asidinin varlığı tespit edilmiştir. Örneklerde tanımlaması yapılan yağ asitleri; palmitik, stearik, oleik, linoleik, araşidik ve behenik asitler olup bunlar sırasıyla %9.58-11.82, %2.31-3.70, %39.80-55.09, %27.54-41.53, %1.17-1.66, %1.15-3.51 aralığında değişmiştir. Analiz sonuçları yerfıstığında çeşide göre toplam yağ içeriği ve yağ asidi açısından geniş bir varyasyonun olduğunu göstermektedir.

Anahtar kelimeler: Yerfıstığı, *Arachis hypogaea*, çeşit, yağ asidi bileşimi

OIL CONTENT AND FATTY ACID COMPOSITION OF SOME PEANUT (*Arachis hypogaea*) CULTIVARS GROWN IN ANTALYA CONDITIONS

Abstract

Peanut is one of the extensively cultivated field crops in Turkey. This study was conducted to determine the oil content and fatty acid composition of the certificated peanut cultivars which were grown in Antalya province. Total oil content was determined by using soxhelet apparatus and fatty acid composition of these oils was analysed by GC-MS/FID equipment. As a result, total oil content of these cultivars was ranged from 49.15% (Batem-Cihangir) to %54.95 (Florispan). The peanut oils composed from six different fatty acids. These fatty acids were palmitic, stearic, oleic, linoleic, arachidic and behenic acids and varied between 9.58-11.82%, 2.31-3.70%, 39.80-55.09%, 27.54-41.53%, 1.17-1.66%, 1.15-3.51%, respectively. This research results showed that there were large variation in oil content and fatty acid composition for these peanut cultivars.

Keywords: Peanut, *Arachis hypogaea*, cultivar, fatty acid composition

* Makalenin özet kısmı YABİTED II . Bitkisel Yağ Kongresinde yayınlanmıştır.

** Yazışmalardan sorumlu yazar/Corresponding author;

✉ muharrem98@yahoo.com, ☎ (+90) 242 321 6797, 📠 (+90) 242 321 1512

GİRİŞ

Baklagiller (*Fabaceae*) familyasından olan yerfıstığı tek yıllık ve sıcak iklim bitkisidir. Bu bitkinin Anavatanı Güney Amerika olduğu bildirilmektedir. Yerfıstığı yüksek yağ içeriği ile önemli bir yağ bitkisidir (1). Dünyada 2013 yılında 45.225.332 ton yerfıstığı üretimi gerçekleşmiştir. Dünyada önemli yerfıstığı üretici ülkeler Çin (16.860.000 ton), Hindistan (9.472.000 ton) ve Nijerya'dır (3.000.000 ton). Türkiye'nin 2013 yılı yerfıstığı üretimi ise 141.263 tondur (2). Dünya toplam yerfıstığı üretimi dikkate alındığında Türkiye'de üretiminin istenilen düzeyde olmadığı görülecektir. Ülkemizde yerfıstığı özellikle Akdeniz Bölgesi'nde yetiştirilmektedir (3).

Yerfıstığı özellikle yağ ve protein açısından zengin bir kaynaktır. Ham yerfıstığının (kavrulmamış) %5.6 nem, %18.6 karbonhidrat, %26.0 protein, %47.5 yağ, %2.6 lif içerdiği bildirilmektedir (4). Yerfıstığı yağının bileşiminde ise oleik ve linoleik asit oldukça önemli yer tutmaktadır. Yerfıstığı yağının oleik ve linoleik asit içeriklerinin sırasıyla %36.4-67.1 ile %14.0-43.0 aralığında değişim gösterdiği bildirilmiştir (1). Ancak yerfıstığının bileşimi kullanılan çeşit, genotip, ekim zamanı, olgunluk durumu ve yetiştirme koşulları gibi faktörlere göre önemli farklılıklar gösterebilmektedir. Nitekim bu konuda yapılan çalışmalar bunu doğrular niteliktedir (5-13). Yerfıstığının Virginia, Spanish, Valencia ve Runner olmak üzere popüler dört tipi mevcuttur (14).

Üretimin yüksek olduğu ülkelerde yerfıstığı yağ üretimi başta olmak üzere fıstık ezmezi, fıstık şekeri gibi ürünlerin üretiminin yanında kavru olarak çerez olarak da tüketilmektedir (4, 15, 16). Dünyada yerfıstığından önemli miktarda yağ üretimi gerçekleştirilmekte olup, toplam bitkisel yağ üretiminin ortalama %4'ü yerfıstığından karşılanmaktadır (17). Ülkemizde yerfıstığı genellikle çerez olarak değerlendirilmektedir. Bu amaçla farklı yerfıstığı çeşitlerinden yararlanılabilmektedir. Dünyada olduğu gibi ülkemizde de çeşit geliştirme amaçlı yerfıstığı

ıslahı çalışmaları yapılmaktadır. Geliştirilen bu yerfıstığı çeşitleri ve uygulanan yetiştirme koşullarının elde edilen ürünün bazı temel kalite özellikleri üzerine yapılmış azda olsa araştırma mevcuttur (8, 18-20). Ancak mevcut tescilli yerfıstığı çeşitlerinin bir arada değerlendirildiği ve bitkisel yemeklik yağların en önemli özelliklerinden birisi olan yağ asitleri bileşimi üzerine bir çalışmaya rastlanılamamıştır.

Bu doğrultuda çalışmanın amacı ülkemizde tescil ettirilen on adet yerfıstığı çeşidinin önemli kalite özelliklerinden olan yağ içeriği ve yağ asitleri bileşiminin çeşitlere göre dağılımını ortaya koymaktır.

MATERYAL ve YÖNTEM

Materyal

Araştırma Antalya-Alanya Karayolu üzerinde, Antalya ilinin 20 km doğusunda bulunan Batı Akdeniz Tarımsal Araştırma Enstitüsü arazisinde yürütülmüştür. Deneme yeri 36 ° 52' kuzey enlemi ve 30 ° 50' doğu boylamında yer almakta, ortalama yükselti 15 m'dir. Denemenin yürütüldüğü lokasyona ait toprak örneklerinin fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 1'de verilmiştir. Araştırma lokasyonuna ait 2014 yılı ve uzun yıllar iklim verileri de Çizelge 2'de verilmiştir (21). İklim verilerinden de görüleceği üzere yağışın yeterli olmaması nedeniyle, çiçeklenme döneminden itibaren hasada kadar 3'er haftalık aralıklarla karık usulü salma sulama yapılmıştır. Sulama suyunun özellikleri Çizelge 3'te yer almaktadır. Çalışmada 2014 yılı hasat döneminde hasat edilen on yerfıstığı çeşidi (Çom, NC-7, Florispan, Gazipaşa, Arıoğlu-2003, Osmaniye-2005, Batem-5025, Sultan, Halisbey, Batem-Cihangir) kullanılmıştır.

Yöntem

Yerfıstığı çeşitlerinin yağ içerikleri kabukları ayrılmış iç fıstıklarda yapılmıştır. Bu amaçla iç fıstıklar öncelikle kurutma işlemine tabi tutulmuştur. Kurutma işlemi kurutma fırınında 70 °C'de gerçekleştirilmiştir. Örnekler kurutulduktan sonra öğütme değirmeninde (Retsch Grindomix

Çizelge 1. Araştırma alanı toprağının özellikleri.

Table 1. Soil properties of experimental area.

Derinlik (cm)	Kil (%)	Silt (%)	Kum (%)	Sınıfı	EC _e (dS/m)	pH	Kireç (%)
Depth (cm)	Loam (%)	Silt (%)	Sand (%)	Class	EC _e (dS/m)	pH	Lime (%)
0-30	30	35	35	Killi tın	0.189	8.2	26.8
30-60	24	45	31	Tın	0.089	8.4	27.4
60-90	28	45	27	Killi tın	0.080	8.4	23.7

Çizelge 2. Araştırma lokasyonuna ait iklim verileri.
Table 2. Climate data for research location

	2014 yılı Year 2014					Uzun yıllar (1950-2014) Long term (1950-2014)			
	Sıcaklık (°C) Temperature (°C)			Yağış (mm)	Nem (%) RH ^a (%)	Sıcaklık (°C) Temperature (°C)			Yağış (mm)
	Min ^a	Mak ^b	Ort ^c	R ^d (mm)		Min	Mak	Ort	R (mm)
Ocak (January)	6.4	17.4	11.2	111.0	83.3	6.0	14.9	9.9	229.9
Şubat (February)	5.3	18.5	11.4	47.4	76.3	6.2	15.5	10.4	150.0
Mart (March)	7.4	19.9	13.5	76.4	70.4	8.0	18.0	12.7	102.7
Nisan (April)	10.2	22.7	16.6	41.0	75.4	11.2	21.3	16.2	56.2
Mayıs (May)	14.3	25.9	20.2	27.2	73.4	15.0	25.5	20.5	31.9
Haziran (June)	18.0	32.1	25.3	0.0	57.9	19.6	30.9	25.4	7.7
Temmuz (July)	21.3	33.1	27.5	0.0	68.9	22.7	34.2	28.4	2.8
Ağustos (August)	22.3	34.8	28.4	5.4	71.6	22.7	34.2	28.2	3.1
Eylül (September)	19.4	31.1	25.0	20.0	17.3	19.3	31.2	24.8	13.5
Ekim (October)	14.1	26.9	20.1	120.2	66.8	15.2	26.6	20.0	79.8
Kasım (November)	9.4	21.3	14.0	39.4	68.8	10.6	21.1	14.9	136.1
Aralık (December)	9.8	18.4	13.3	125.8	81.0	7.5	16.6	11.4	261.7

^aMin: Minimum, ^bMak: maksimum, ^cOrt: ortalama, ^dR: Rainfall, ^eRH: Relative humidity

Çizelge 3. Sulama suyunun bazı özellikleri.
Table 3. Some properties of irrigation water.

Katyonlar (me/L)				Anyonlar (me/L)				pH	EC (ds/m)
Na ⁺	K ⁺	Ca ⁺⁺	Mg ⁺⁺	CO ₃ ⁻	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ⁻		
0.49	0.05	4.23	1.85	0.0	5.03	0.53	1.06	7.3	0.56

GM 200) öğütülmüştür. Bu işlemden sonra örneklerin toplam yağ içeriği Soxhlet yağ ekstraktörü (Gerhardt Soxtherm 2000 automatic) cihazı kullanılarak petrol eteri ile ekstrakte edilmesiyle belirlenmiştir (22). Çeşitlerden elde edilen yağların yağ asitleri bileşimi de gaz kromatografisi (7890A)-kütle detektörü (5975C)/FID (Agilent) cihazı ile analiz edilmiştir. Bu amaçla öncelikle ekstrakte edilen yağların yağ asitleri metil esterleri hazırlanmıştır (23). Daha sonra hazırlanan metil esterleri karışımı 40:1 split oranında 10 µl olarak gaz kromatografisi cihazına enjekte edilmiştir. Taşıyıcı gaz olarak helyum kullanılmıştır. Yağ asidi metil esterlerinin ayırımında kapiler kolon (HP Innowax Capillary; 60.0 m x 0.25 mm x 0.25 µm) kullanılmıştır. Kolon sıcaklık programı, 150 °C'den 230 °C'ye 2°/dakika ile yükselme ve 230 °C'de 10 dakika tutma şeklinde ayarlanmıştır. Bu doğrultuda toplam analiz süresi 50 dakika olmuştur. Enjeksiyon bloğu ve detektör sıcaklıklarının her ikisi de 250 °C'dir. Sonuçların bileşen yüzdeleri FID dedektörü ile, bileşenlerin teşhisi ise kullanılan yağ asidi standartları ve MS detektörü yardımıyla yapılmıştır. Bu amaçla WILEY7N, NIST05, OIL ADAMS kütüphane verilerinden yararlanılmıştır.

İstatistiksel analiz

Araştırma tesadüf parsellerinde iki tekerrürlü, analizler de her bir tekerrür için iki paralelli olarak gerçekleştirilmiştir. Elde edilen bulgular SAS paket programı kullanılarak Duncan çoklu karşılaştırma testi işlemine tabi tutulmuştur. Sonuçlar ortalama± standart hata şeklinde verilmiştir (24).

BULGULAR ve TARTIŞMA

Araştırma kapsamında analiz edilen yerfıstığı çeşitlerinin Duncan Çoklu Karşılaştırma testi sonuçlarına ait ortalama toplam yağ içerikleri ve doymuş yağ asidi bileşimleri Çizelge 4'te, doymamış yağ asidi bileşimleri de Çizelge 5'te verilmiştir.

Yerfıstığı örneklerin yağ içerikleri kurumadde üzerinden verilmiş olup %49.15 ile %54.95 aralığında dağılım göstermiştir. Duncan Çoklu Karşılaştırma testi sonuçlarına göre çeşitlerin yağ içerikleri arasında $P < 0.05$ önem seviyesinde fark vardır. Bu veriler yerfıstığında yağ içeriğinin yapılacak ıslah çalışmaları ile kısmen yükseltilebileceğini göstermektedir. Nitekim dünyada yerfıstığı ıslahı konusunda yapılan çalışmalarla bu anlamda önemli varyasyonlar oluşturulmuştur. Hassan ve Ahmed (10) tarafından

Pakistan'da yetiştirilen yedi yarfıstığı çeşidi üzerine gerçekleştirilen çalışmada örneklerin yağ içeriğinin %49.83-53.06 aralığında dağılım gösterdiği tespit edilmiştir. Wang vd (11) tarafından USDA gen bankasından temin edilen 50 yarfıstığı hattı üzerine yapılan çalışmada da örneklerin yağ içeriğinin %45.93 ile %55.41 aralığında varyasyon gösterdiği ortaya konulmuştur. Campos-Mondragon vd (25) 6 yarfıstığı çeşidi üzerine yaptıkları çalışmada da örneklerin yağ içeriğinin %49.8-53.4 arasında değişim gösterdiği saptanmıştır. Rodrigues vd (9) tarafından da üç yarfıstığı çeşidinin yağ içeriğinin %37.25-49.45 aralığında değiştiği ortaya konulmuştur. Bulgularımız ülkemizde geliştirilen çeşitlerin yağ içeriğinin dünya yarfıstığı çeşitleri ile benzerlikler gösterdiğini ortaya koymuştur. Ancak araştırmamız kapsamında incelenen çeşitlerin yağ içeriği Rodrigues vd (9) tarafından ortaya konulan değerlerden daha yüksektir. Bunun çeşit farklılığından ileri gelebileceği düşünülmektedir. Kadiroğlu vd (8) tarafından yapılan çalışmada ise yarfıstığı yetiştiriciliğinde jips uygulaması ile yağ içeriğinin kısmen arttırılabileceği ortaya konulmuştur. Bu çalışmada en düşük yağ içeriği jips uygulanmamış örneklerde tespit edilmiş (%49.5) en yüksek değer dekara 30 kg jips uygulanmış örneklerde tespit edilmiştir (%50.7). Bu bulgular ile de verilerimiz arasında benzerlikler vardır.

Yarfıstığının toplam yağ içeriği yanında yağ asitleri bileşimi de oldukça önemli kalite parametrelerinden birisidir. Örneklerin yağ asitleri sonuçlarına bakıldığında yarfıstığı yağının oleik ve linoleik asitler açısından oldukça zengin olduğu görülecektir. Duncan Çoklu Karşılaştırma testi sonuçları çeşitlere göre örneklerin oleik ve linoleik asit içerikleri arasında $P < 0.05$ düzeyinde

istatistiksel olarak önemli farklılıklar olduğunu göstermiştir. Çeşitler arasında en yüksek oleik asit içeriğine %55.09 ile Batem-5025 çeşidi sahip olmuş bunu %53.89 ile NC-7 ve %50.88 ile Sultan çeşidi takip etmiştir. En düşük oleik asit içeriğine sahip çeşit ise %39.80 ile Florispan olmuştur. Veriler örneklerin oleik asit içeriğinde geniş bir varyasyon olduğunu göstermektedir. Oleik asit içeriğinde olduğu gibi örneklerin linoleik asit içeriklerinde de geniş bir varyasyon olduğu tespit edilmiştir. Araştırma kapsamında incelenen çeşitlerin linoleik asit içerikleri %27.54 (Batem-5025) ile %41.53 (Florispan) arasında dağılım göstermiştir. Elde edilen veriler oleik asit içeriği ile linoleik asit içeriği arasında ters orantılı bir ilişki olduğunu ortaya koymaktadır. Yağların oksidasyon stabilitesi hakkında bilgi veren oleik/linoleik asit (O/L) oranları 0.96 ile 2.00 arasında değişim göstermiştir. O/L oranı yüksek olan yağların oksidasyon stabilitesinin daha yüksek olduğu bildirilmektedir (12). Bu bilgilere göre oksidasyon stabilitesi en yüksek çeşidin Batem-5025 olduğu görülmektedir. Hinds (5) tarafından yürütülen bir çalışmada NC2 yarfıstığı çeşidinin olgunluk durumuna göre oleik ve linoleik asit içeriklerinin sırasıyla %56.4-58.6 ile %19.9-22.4 aralığında değişim gösterdiği saptanmıştır. Hassan ve Ahmed (10) yaptıkları çalışmada yarfıstığı yağının oleik ve linoleik asit içeriklerinin sırasıyla %49.34-54.83 ve %28.99-34.23 aralıklarında değişim gösterdiğini tespit etmişlerdir. Wang vd (11) tarafından yapılan çalışmada yarfıstığı yağının oleik asit içeriğinin %37.0-55.6, linoleik asit içeriğinin de %25.2-39.7 aralığında varyasyon gösterdiği ortaya konulmuştur. Bishi vd (12) tarafından yapılan bir diğer çalışmada da 60 farklı genotipten elde

Çizelge 4. Yarfıstığı çeşitlerinin ortalama yağ içerikleri ve yağın doymamış yağ asidi bileşimleri (% , ortalama±standart hata).

Table 4. Mean oil content and unsaturated fatty acid composition of peanut cultivars (% , mean±standard error).

Çeşit Cultivar	Toplam Yağ Total Oil	Oleik (O) Oleic (O)	Linoleik (L) Linoleic (L)	O/L O/L
Çom	49.95 ^{cd} ±0.51	48.58 ^d ±0.17	35.38 ^e ±0.19	1.37
NC-7	53.41 ^b ±0.17	53.89 ^b ±0.19	28.76 ^a ±0.27	1.87
Florispan	54.95 ^b ±0.20	39.80 ^c ±0.15	41.53 ^a ±0.22	0.96
Gazipaşa	50.48 ^c ±0.31	45.50 ^c ±0.29	37.02 ^c ±0.22	1.23
Arıoğlu	52.9 ^b ±0.15	46.63 ^c ±0.15	38.01 ^b ±0.21	1.23
Osmaniye 2005	53.58 ^b ±0.47	47.97 ^c ±0.20	35.61 ^a ±0.30	1.35
Batem-5025	53.73 ^b ±0.08	55.09 ^a ±0.20	27.54 ^b ±0.16	2.00
Sultan	53.77 ^b ±0.13	50.88 ^c ±0.20	31.59 ^c ±0.17	1.61
Halisbey	54.75 ^a ±0.24	48.86 ^d ±0.06	33.39 ^c ±0.09	1.46
Batem Cihangir	49.15 ^d ±0.45	48.64 ^d ±0.22	33.71 ^c ±0.20	1.44

Her sütündeki farklı harfler ortalamalar arasında $P < 0.05$ seviyesinde fark olduğunu göstermektedir.

Means followed by different letter within same column are significantly different at $P < 0.05$.

edilen yerfıstığı yağlarının oleik ve linoleik asit içeriklerinin sırasıyla %40.3-51.5 ile %18.7-40.6 aralığında dağılım gösterdiği tespit edilmiştir. Literatür değerleri ile verilerimiz karşılaştırıldığında bulgularımızın Hassan ve Ahmed (10), Bishi vd (12) ile Wang vd (11) tarafından yapılan çalışmalarla benzerlikler gösterdiği, Hinds (5) tarafından yapılan çalışmadan ise bazı farklılıklar gösterdiği görülmüştür. Bu farklılığın başta çeşit olmak üzere yetiştirme koşulları gibi farklılıklardan ileri gelebileceği düşünülmektedir.

Yerfıstığı örneklerinin doymuş yağ asitleri içeriği doymamış yağ asitleri içeriğine göre oldukça düşük düzeyde kalmıştır. Çeşitlerin, oransal olarak doymamış yağ asitlerine göre daha düşük düzeyde olan doymuş yağ asidi içerikleri arasında da istatistiksel olarak önemli farklılıklar tespit edilmiştir. Örneklerde oransal olarak en yüksek olan doymamış yağ asidi palmitik asittir. Araştırma kapsamında analizi yapılan on yerfıstığı çeşidine ait yağların palmitik asit içerikleri %9.58 (NC-7) ile %11.82 (Florispın) arasında dağılım göstermiştir. Bu yağ asidini stearik, behenik ve araşidik asitler takip etmiş ve sırasıyla %2.31-3.70, %1.15-3.29, %1.17-1.66 aralığında varyasyon göstermiştir. Sebei vd (13) Tunus'ta dört yerfıstığı çeşidi üzerine yürüttükleri çalışmada örneklerde doymuş yağ asidi olarak miristik, palmitik, stearik, behenik ve lignoserik yağ asitlerin varlığı tespit edilmiş ve oranlarının sırasıyla %0.77-1.56, %11.89-17.45, %4.01-4.59, %0.39-1.10, %2.04-2.82 aralıklarında değişim gösterdiği tespit edilmiştir. Hassan ve Ahmed (10) çalıştıkları yerfıstığı çeşitleri için palmitik ve stearik oranlarını sırasıyla %9.95-10.79, %1.63-2.19 olarak belirlemişlerdir. Wang vd (11) tarafından yapılan çalışmada da yerfıstığı yağında doymuş yağ asidi olarak miristik, palmitik,

stearik, araşidik, behenik ve lignoserik asitlerin oranlarının sırasıyla %0.02-0.05, %8.21-13.76, %1.73-6.49, %1.04-2.61, %2.49-4.77, %1.17-2.10 aralığında değişim gösterdiği tespit edilmiştir. Halihazırdaki araştırma sonuçları ile Hassan ve Ahmed (10) ve Wang vd (11)'nin bulguları benzerlikler göstermekte iken, Sebei vd (13) tarafından ortaya konulan verilerden farklılıklar göstermiştir. Bu farklılıkların başta çeşit özelliği olmak üzere yetiştirme koşulları, uygulanan kültürel işlemler gibi birçok faktör farklılığından ileri gelebileceği düşünülmektedir.

SONUÇ

Araştırma sonucunda ülkemizde yetiştiriciliği yapılan on tescilli yerfıstığı çeşidinin toplam yağ içerikleri ve yağın kalitesini ortaya koyan yağ asitleri bileşimleri birlikte ortaya konulmuştur. Elde edilen veriler mevcut yerfıstığı çeşitlerinin yağ içeriklerinin farklı ülkelerde yetiştiriciliği yapılan çeşitlerle genel olarak benzeştiğini göstermiştir. Yağ asitleri bileşimleri değerlendirmeye alındığında da araştırma kapsamında analiz edilen çeşitlerin toplam doymuş yağ asitleri içeriğinin %15.36-18.68 aralığında, doymamış yağ asitlerinin de %81.32 ile %84.64 aralığında dağılım gösterdiği görülecektir. Doymuş yağ asitlerinin doymamış yağ asitlerine oranı da bu çeşitler için ortalama 0.21 olarak hesaplanmıştır. Analiz sonuçları özellikle yağ asidi açısından mevcut yerfıstığı çeşitleri için geniş bir varyasyonun olduğunu göstermektedir. Bulgular bu anlamda mevcut yerfıstığı çeşitlerinin çerezlik, fıstık ezmesi, yağ üretimi gibi kullanım alanlarının çeşitlilik gösterebileceğini ortaya koymaktadır. Buna ilave olarak mevcut veriler yapılacak ıslah çalışmaları ile örneklerin kalite özelliklerinin istenilen yönde geliştirilebileceğini göstermektedir.

Çizelge 5. Yerfıstığı çeşitlerine ait yağların doymuş yağ asidi bileşimleri (% , ortalama±standart hata).

Table 5. Saturated fatty acids composition of peanut cultivars (% , mean±standard error).

Çeşit Cultivar	Palmitik Palmitic	Stearik Stearic	Araşidik Arachidic	Behenik Behenic
Çom	10.83 ^b ±0.15	2.72 ^c ±0.07	1.34 ^{bc} ±0.05	1.15 ^d ±0.03
NC-7	9.58 ^b ±0.11	3.70 ^a ±0.07	1.63 ^a ±0.08	2.43 ^d ±0.09
Florispın	11.82 ^a ±0.12	3.30 ^b ±0.11	1.45 ^{ab} ±0.03	2.10 ^e ±0.08
Gazipaşa	10.72 ^{ab} ±0.14	2.31 ^a ±0.05	1.17 ^c ±0.04	3.29 ^{ab} ±0.08
Arıoğlu	10.29 ^d ±0.16	2.35 ^{ab} ±0.04	1.23 ^{bc} ±0.08	1.48 ^e ±0.03
Osmaniye 2005	9.77 ^{cd} ±0.05	2.55 ^{cd} ±0.10	1.36 ^{bc} ±0.04	2.75 ^c ±0.11
Batem-5025	9.78 ^{cd} ±0.10	3.66 ^a ±0.08	1.65 ^a ±0.11	2.28 ^{de} ±0.11
Sultan	10.09 ^{cd} ±0.13	3.32 ^b ±0.07	1.66 ^a ±0.07	2.46 ^d ±0.03
Halisbey	10.17 ^{cd} ±0.14	2.70 ^c ±0.06	1.37 ^{bc} ±0.08	3.51 ^a ±0.07
Batem Cihangir	10.37 ^{cd} ±0.12	2.77 ^c ±0.07	1.39 ^{bc} ±0.05	3.11 ^b ±0.09

Her sütündeki farklı harfler ortalamalar arasında $P<0.05$ seviyesinde fark olduğunu göstermektedir.

Means followed by different letter within same column are significantly different at $P<0.05$.

KAYNAKLAR

1. Suchoszek-Lukaniuk K, Jaromin A, Korycinska M, Kozubek A. 2011. Health benefits of peanut (*Arachis hypogaea* L.) seeds and peanut oil consumption. In: *Nuts and Seeds in Health and Disease Prevention*, Preedy VR, Watson RR, Patel VB (Chief eds), 1st Edition, Academic Press, UK, pp: 873-880.
2. FAO 2015. *FAO Statistical Database*. <http://faostat3.fao.org/home/E>. (Erişim tarihi 15.04.2015)
3. TUIK 2015. *Bitkisel Üretim İstatistikleri* (<http://tuikapp.tuik.gov.tr/bitkiselapp/bitkisel.zul>), (Erişim Tarihi: 15 Nisan 2015).
4. Salunkhe DK, Chavan JK, Adsule RN, Kadam SS. 1992. *World Oilseeds: Chemistry, Technology and Utilization*. New York, USA, pp. 140-196.
5. Hinds MJ. 1995. Fatty acid composition of Caribbean-grown peanuts (*Arachis hypogaea* L.) at three maturity stages. *Food Chem*, 53: 7-14.
6. Canavar Ö, Kaynak MA. 2008. Effect of different planting dates on yield and yield components of peanut (*Arachis hypogaea* L.). *Turk J Agric For*, 32: 521-528.
7. Çalışkan S, Çalışkan ME, Arslan M. 2008. Genotypic differences for reproductive growth, yield, and yield components in groundnut (*Arachis hypogaea* L.). *Turk J Agric For*, 32: 415-424.
8. Kadiroğlu A, Baydar H, Kocatürk M. 2011. Yerfıstığı (*Arachis hypogaea* L.)'nda jips uygulamasının verim ve kalite özellikleri üzerine etkisi. *Derim*, 28 (2): 42-54.
9. Rodrigues AC, Ströher GL, Freitas AR, Visentainer JV, Oliveira CC, de Souza NE. 2011. The effect of genotype and roasting on the fatty acid composition of peanuts. *Food Res Int*, 44: 187-192.
10. Hassan F, Ahmed M. 2012. Oil and fatty acid composition of peanut cultivars grown in Pakistan. *Pak J Bot*, 44(2): 627-630, 2012.
11. Wang ML, Raymer P, Chinnan M, Pittman RN. 2012. Screening of the USDA peanut germplasm for oil content and fatty acid composition. *Biomass and Bioenergy*, 39: 336-343.
12. Bishi SK, Kumar L, Dagla MC, Mahatma MK, Rathnakumar AL, Lalwani HB, Misra JB. 2013. Characterization of Spanish peanut germplasm (*Arachis hypogaea* L.) for sugar profiling and oil quality. *Ind Crop Prod*, 51: 46-50.
13. Sebei K, Gnouma A, Herchi W, Sakouhi F, Boukhchina S. 2013 Lipids, proteins, phenolic composition, antioxidant and antibacterial activities of seeds of peanuts (*Arachis hypogaea* L) cultivated in Tunisia. *Biol Res*, 46: 257-263.
14. Kadiroğlu A. 2012. Yerfıstığı (*Arachis hypogaea* L.) yetiştiriciliğinde farklı çeşitler ve sıra üzeri mesafelere göre tek ve çift sıralı ekim yöntemlerinin karşılaştırılması. Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Tarla Bitkileri Anabilim Dalı, Doktora Tezi, Isparta.
15. Özdemir F, Gölükcü M, Topuz A. 2003. Yer fıstığının (*Arachis hypogaea*) bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri ve fıstık kavurmada mikrodalga uygulamasının yağ asitleri bileşimi üzerine olan etkisi. *GIDA*, 28 (1): 39-45.
16. Dhamsaniya NK, Patel NC, Dabhi MN. 2012. Selection of groundnut variety for making a good quality peanut butter. *J Food Sci Technol*, 49(1): 115-118.
17. Dean LL, Davis JP, Sanders TH. 2011. Groundnut (Peanut) oil. In: *Vegetable Oils in Food Technology: Composition, Properties and Uses*, Gunstone FD (Chief ed), Second Edition, Wiley-Blackwell Publishing Ltd. UK. p: 225-242.
18. Eskalen A, Yılmaz A. 1993. Kahramanmaraş koşullarında ana ürün olarak yetiştirilen yerfıstığı çeşitlerinin verim ve kimi özelliklerinin belirlenmesi. *GOÜ Ziraat Fakültesi Dergisi*, 10: 210-220.
19. Yılmaz HA, Bayraktar N. 1996. Şanlıurfa ve Kahramanmaraş koşullarında II. Ürün yerfıstığı (*Arachis hypogaea* L.) çeşitlerinin verim ve bazı verim öğeleri. *Tarla Bitkileri Merkez Araştırma Enstitüsü Dergisi*, 5 (1): 29-39.
20. Özcan M, Seven S. 2003. Physical and chemical analysis and fatty acid composition of peanut, peanut oil and peanut butter from ÇOM and NC-7 cultivars. *Grasas Aceites*, 54(1): 12-18.
21. Anonim 2015. Meteoroloji Genel Müdürlüğü (<http://www.mmm.gov.tr>).
22. AOAC 2005. *Official Methods of Analysis*. Washington, DC, USA: AOAC
23. Garces R, Mancha M. 1993. One step lipid extraction and fatty acids methyl esters preparation from tree plant tissues. *Anal Biochem*, 211: 139-143.
24. Düzgüneş O, Kesici T, Kavuncu O, Gürbüz F (ed). 1987. *Araştırma ve Deneme Metotları*. Ankara Üniversitesi, Ziraat Fakültesi Yayınları No: 1021, Ankara.
25. Campos-Mondragon MG, Calderon De La Barca AM, Duran-Prado A, Campos-Reyes LC, Oliart-Ros RM, Ortega-Garcia J, Medina-Juarez LA, Angulo O. 2009. Nutritional composition of new peanut (*Arachis hypogaea* L.) cultivars. *Grasas Aceites*, 60 (2): 161-167.

KARPUZ ÇEKİRDEĞİ YAĞININ KİMYASAL ÖZELLİKLERİ VE BESİN İÇERİĞİ

Recep Güneş, Buket Aşkın*

Kırklareli Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Kırklareli

Geliş tarihi / *Received*: 02.06.2015

Düzeltilerek Geliş tarihi / *Received in revised form*: 17.06.2015

Kabul tarihi / *Accepted*: 22.06.2015

Özet

Karpuz kabakgiller familyasında yer alan ve dünyanın özellikle sıcak ve ılıman bölgelerinde yetişen tek yıllık bir sebzedir. Ülkemiz, karpuz üretiminde dünyada 3. sırada gelmekte ve taze tüketim başta olmak üzere meyve suyu üretimi, şurup, turşu, reçel ve konserve üretiminde de kullanılmaktadır. Kabukları hayvan beslenmesinde kullanılırken, çekirdekleri kozmetik ve ilaç sanayinde değerlendirilmektedir. Ancak son zamanlarda yapılan araştırmalarda, karpuz çekirdeğinin besleyici yönü araştırılmış ve gıda alanında tüketimi önerilmiştir. Önde gelen ilk özelliği yüksek ve besleyici yağ içeriği olmuştur. Karpuz çekirdeği yağının gıdalarda kullanılabilirliğini belirlemek amacıyla fiziksel, kimyasal ve besinsel özellikleri çeşitli araştırmaların konusu olmuş, saflık ve kalite kriterleri araştırılmıştır. Çekirdekten soğuk pres veya çözgen ekstraksiyonu gibi değişik yollarla elde edilebilen bu yağ, açık sarı renkte olup, esansiyel yağ asitleri bakımından potansiyel bir kaynak teşkil etmektedir.

Anahtar kelimeler: Esansiyel yağ asitleri, karpuz çekirdeği yağı, yağ kalitesi

CHEMICAL PROPERTIES AND NUTRITIONAL CONTENT OF WATERMELON SEED OIL

Abstract

Watermelon is a member of the *Cucurbitaceae* family and an annual plant which is cultivated in a wide range of tropical and semi-tropical regions of the world. Turkey is the third watermelon producer in the world. It is consumed primarily as a fresh fruit, but also used in producing juices, syrups, jellies, jams and canned food. In addition, its skin is used in animal feeding and the seeds are used in the cosmetics and pharmaceutical industries. However, in recent studies, nutritional aspects of watermelon seeds have been investigated, and it was proposed to be consumed in food industry. The first functionality of watermelon seeds is that they have a high fat content and are nutritious. Physical, chemical and nutritional properties of watermelon seed oil have been the subject of several studies to determine the usability of it in food industry, and its purity and quality criteria were also investigated. The oil of watermelon can be extracted from the seeds in various ways; such as cold pressing or solvent extraction. It is light yellow in color, and is potentially an important source of essential fatty acids.

Keywords: Essential fatty acids, oil quality, watermelon seed oil.

*Yazışmalardan sorumlu yazar / *Corresponding author*;

✉ buketaskin@klu.edu.tr, ☎ (+90) 288 214 0514, 📞 (+90) 288 214 0516

GİRİŞ

Karpuz, kabakgiller familyası içerisinde yer alan, dünyanın bütün tropikal ve subtropikal bölgelerinde yaygın bir şekilde yetiştirilen ekonomik bir türdür (1). Karpuz, ülkemizde domates ve patatesten sonra en fazla üretimi yapılan üçüncü sebzedir. Dünyada ve ülkemizde oldukça geniş bir alanda yetiştiriciliği yapılmaktadır. Dünya karpuz yetiştiriciliğinde Çin yaklaşık 73 milyon tonluk üretimle ilk sırada yer almakta ve Çin'i İran ve Türkiye izlemektedir. Türkiye, yaklaşık 3.9 milyon ton karpuz üretimi ile 3. sırada yer almaktadır (2, 3). *C. lanatus* var. *lanatus* alt türüne ait çekirdekli ve çekirdeksiz olan karpuz meyveleri, şekil, boyut ve kabuk özellikleri bakımından zengin bir çeşitlilik göstermektedir. Yaygın bir şekilde tüketime sunulanların ağırlıkları genellikle 2 ile 14 kg arasında değişmektedir (4-6).

Karpuzun yenilebilir olan meyve eti kısmı, tüm meyve ağırlığının yaklaşık %65'i kadardır ve bunun da %88-95'i sudur (7). Meyve etinde yüksek oranda şeker bulunmakta ve bu şekerin önemli bir bölümünü fruktoz oluşturmaktadır. Taze olarak tüketilen kısımda %7-10 oranlarında suda çözünebilir kuru madde bulunmaktadır (8). Karpuz; karbonhidrat, lif, protein, A, B, C vitaminleri ile çeşitli mineral maddeleri de içermektedir (9). Ayrıca fitokimyasal ve likopen bakımından da iyi bir kaynaktır (10). Bunun yanı sıra üre döngüsü için gerekli olan ve vücutta arginin aminoasidine dönüşen sitrulin de karpuzda yüksek miktarda bulunmaktadır (11-13).

Yakın zamana kadar karpuzun gıda olarak değerlendirilmeyen tek ögesi çekirdeği idi. Günümüzde karpuz çekirdeğinin besleyici bir gıda olarak çok çeşitli kullanımı mevcuttur. Yapılan araştırmalarda, kurutulmuş karpuz çekirdeğinin önemli miktarda yağ (%25-55) ve protein (%27-36) içerdiği belirlenmiştir (14-16). Yüksek yağ oranına sahip olması, karpuz çekirdeği yağının bitkisel yağ olarak değerlendirmeye yönelik çalışmaları arttırmıştır (17).

KARPUZ ÇEKİRDEĞİ YAĞININ ELDE EDİLMESİ

Karpuz çekirdeğinden yağın elde edilmesi, çekirdeklerin meyve etinden uzaklaştırılmasıyla başlamaktadır. Bu işlem özellikle küçük ölçekli üretimlerde genellikle manuel olarak yapılmaktadır. Karpuz öncelikle keskin bir bıçak yardımıyla küçük parçalara bölünür ve çekirdekler elle,

meyve etli kısımlarıyla birlikte ayrılır. Ardından akan su altında elekler üzerinde ovularak ayırma işlemi tamamlanır (18). Meyve eti çekirdeklerden uzaklaştırıldıktan sonra kurutma işlemi güneşte doğal olarak ya da sıcaklık derecesi ayarlanabilen kurutma dolaplarında yapılmaktadır (19, 20). Çekirdek içinin kabuktan ayrılması kurutma işlemi sonunda daha kolay gerçekleşmekte ve soyma işlemi genel olarak kabukların çatlatılması ve bunu takiben elle soyulması şeklinde gerçekleştirilmektedir (20, 21).

Sonrasında yağ eldesinde ise; kurutulan çekirdekler kabuklu veya kabuksuz olarak, ısıya maruz bırakılmadan veya kavrulduktan sonra (sıcak zincir) preslenir ya da süperkritik CO₂ ekstraksiyonu veya çözen ekstraksiyonu (n-hekzan, petrol eteri) kullanılarak 4 farklı metotla yağ üretimi gerçekleştirilmektedir (14, 16, 20, 22, 23).

KARPUZ ÇEKİRDEĞİ YAĞININ KİMYASAL ÖZELLİKLERİ

Karpuz çekirdeğinden değişik yollarla elde edilebilen yağın rengi, açık sarı olarak belirlenmiştir. Yemelik yağların rengi, ürünün kalitesinin ve ağartma derecesinin belirlenmesinde büyük bir önem taşımaktadır. Yağlardaki koyu rengin, düşük kalitenin göstergesi olduğu düşünülürse karpuz çekirdeği yağının açık sarı rengi, hem yemelik yağlar hem de teknolojik uygulamalar açısından yüksek bir kabul edilebilirlik göstermektedir (14, 24).

Yağların saflık kriterleri hakkında bilgi veren ilk iki özellik özgül ağırlık ve kırılma indisidir. Yapılan araştırmalarda karpuz çekirdeği yağının 25°C'deki özgül ağırlığı ve kırılma indisi (refraktif indeks) sırasıyla 0.85-0.93 ve 1.35-1.46 değerleri arasında bulunmuştur (13, 14, 19, 24). Farklı araştırmalarda belirlenen sonuçlar, karpuz çekirdeği yağının yüksek saflıkta ve aynı zamanda diğer yağlarda olduğu gibi suya göre daha az yoğunluğa sahip olduğunu göstermiştir (19, 24, 25).

Karpuz çekirdeği yağının sabunlaşma ve iyot sayısı sırasıyla 148.5-255 mg KOH/kg ve 58-114 g I₂/100g değerleri arasında olduğu görülmüştür (24-26). Elde edilen sonuçlar, karpuz çekirdeği yağının esas olarak orta zincirli yağ asitlerinden (özellikle C₁₆ ve C₁₈) oluştuğunu göstermektedir (20). Buna istinaden karpuz çekirdeği yağının emülsiyonlar, sabun yapımı ve tıraş köpüğü üretimi için de iyi bir kaynak olabileceği düşünülmektedir

(24). Diğer yandan karpuz çekirdeği yağının iyot değerinden; kurumayan veya yarı kuruyan yağlar kategorisinde olduğu anlaşılmaktadır. İyot değeri, yağ içerisinde mevcut olan yağ asitlerinin doymamışlık derecesinin bir ölçüsü olarak kabul edilmektedir (27). Hidrojene yağ yapımında kullanılacak hidrojen miktarının yanı sıra yağların ransiditeye karşı stabilitesinin belirlenmesinde de kullanılmaktadır (28). Aynı zamanda, yağın erime noktası ya da sertliği ile de ilgilidir. Yağların iyot değerinin, olumsuz depolama şartları ve özellikle sıcaklık etkisiyle doymamış yağ asitlerinin oksidasyonu sonucu azaldığı bildirilmektedir (29, 30). Karpuz çekirdeği yağının iyot değeri, yağın doymamışlık derecesinin fazla olduğunu ve yemeklik yağ olarak kullanılabileceğini göstermektedir. *Citrullus lanatus* çekirdek yağının kuruyan yağlara göre düşük iyot sayısına sahip olması, önemli miktarda doymamış karbon zinciri içerdiğini göstermekte ve bu nedenle depolanması esnasında koşulların oksidatif bozulmayı önleyecek nitelikte olması gerekmektedir (25, 26).

Literatürdeki araştırmalar, sabunlaşmayan madde miktarını ise %0.54-3 değerleri arasında olduğunu belirtmiştir (14, 20, 31, 32). Yağlarda sabunlaşmayan madde miktarındaki artış, yağın sadece oksidatif stabilitesini değil aynı zamanda potansiyel tıbbi değerini de belirleyen tokoferoller, karatenoitler, skualen ve fitosterol gibi minör bileşenlerin yüksek konsantrasyonunu da ifade etmektedir (33).

Tüm bu kalite ve saflık kriterlerini göz önüne alarak, karpuz çekirdeği yağı diğer bitkisel yemeklik yağlarla karşılaştırıldığında benzer özellikler gösterdiği görülmektedir. Söz konusu bu özellikler karşılaştırmalı olarak Çizelge 1'de sunulmuştur. Karpuz çekirdeği yağı değerleri, yapılan tüm araştırma çalışmalarında elde edilen verilere ait sınır değerler ile ifade edilmiştir.

Yağların bir diğer önemli kalite kriteri, işleme ve depolama esnasında oksidasyona karşı direncini ifade eden oksidatif stabilitedir (35). Oksidatif

stabilite katı ve sıvı yağların kalitesinin değerlendirilmesinde önemli bir parametredir (36). Belirtildiği gibi sabunlaşmayan madde miktarı, iyot sayısı, yağ asidi bileşimi, tokoferol içeriği gibi değerler oksidasyon stabilitesi hakkında bilgi verse de, bu amaca yönelik olarak genellikle peroksit değeri, ρ -anisidin analizi, toplam oksidasyon analizi (Totox-Totoks), UV ışığında özgül soğurma analizi, fırın testi (Schaal Oven), aktif oksijen metodu (AOM, Ransimat metodu) gibi analizler ve bunlardan elde edilen değerler kullanılmaktadır (16, 19, 20, 37, 38).

Karpuz çekirdeği yağı, yeni bir alternatif ürün olma potansiyeli taşıdığı için oksidasyon parametreleri üzerine yapılan araştırmalar sınırlıdır. Literatürdeki çalışmalarda yağın peroksit değeri, ρ -anisidin değeri, yağ asidi bileşimi, UV ışığında özgül soğurma değeri ve toplam tokoferol içeriği belirlenmiştir (14, 16, 24).

Literatürdeki araştırmalarda karpuz çekirdeği ham yağının peroksit değerlerinin genel olarak 2.8 ile 12 meq O_2/kg arasında değişiklik gösterdiği belirlenmiştir (13, 19, 25). Ancak değişik coğrafi bölgelerdeki çeşitli varyasyonlarda daha yüksek değerlere de rastlamak mümkündür (24). Peroksit değeri yağların oksidatif ransiditesinin bir ölçüsüdür ve bu değer düşük olması karpuz çekirdeği yağının yüksek oranda iz element içermediğini (özellikle bakır) ve otooksidasyonu hızlandırıcı bir etken olan nem değerinin kabul edilebilir bir seviyede olduğunu göstermektedir (25, 26).

ρ -anisidin (ρ -AV) değeri yağlarda bulunan sekonder parçalanma ürünlerinden özellikle aldehitlerin (2-alkenaller ve 2,4-dienaller) miktarını belirlemektedir. Diğer bir ifade ile triaçilgliserollerdeki (TAG) yüksek molekül ağırlıklı doymuş veya doymamış karbonil bileşiklerinin seviyesini ölçmektedir. Anisidin değeri, çoğu kez peroksit değeri ile birleştirilerek toplam oksidasyon değeri ya da totoks değeri (2PV + ρ -AV) olarak da kullanılmaktadır (36).

Çizelge 1. Karpuz çekirdeği yağı ve diğer bazı bitkisel yağların kimyasal özellikleri (13, 14, 24, 34)

Yağ Örneği	ÖA	RI	IS	SS	SMM
Karpuz Ç.Yağı	0.850-0.930	1.350-1.460	58-114	148-255	<3.0
Ayçiçek Yağı	0.915-0.919	1.472-1.474	125-136	188-194	<1.5
Zeytin Yağı	0.909-0.915	1.460-1.470	80-88	184-196	<1.5
Mısır Yağı	0.915-0.920	1.470-1.474	103-128	187-193	<2.0
Pamuk Yağı	0.916-0.918	1.468-1.472	99-113	189-198	<1.5
Susam Yağı	0.914-0.919	1.470-1.474	103-116	188-195	<1.8
Soya Yağı	0.917-0.921	1.470-1.476	120-140	189-195	<7.5

ÖA: Özgül Ağırlık, RI: Refraktif İndeks, IS: İyot Sayısı (g $I_2/100g$), SS: Sabunlaşma Sayısı (%), SMM: Sabunlaşmayan Madde Miktarı (%)

Karpuz çekirdeği yağının ρ -anisidin değeri, 5.60-7.70 aralığında tespit edilmiştir. Bitkisel yağların kaliteli olarak kabul edilebilmesi için ρ -anisidin değerinin bazı kaynaklarda 10, bazı kaynaklarda ise 2'nin altında olması gerektiği yer almıştır (39, 40). Elde edilen sonuçlar, bu limitler doğrultusunda karpuz çekirdeği yağının ikincil oksidasyona karşı makul bir stabilite gösterdiğini ortaya koymuştur (14).

Toplam oksidasyon değeri; yemeklik yağların depolanması esnasında yağın oksidasyon değerinin doğru olarak belirlenebilmesi ve bunun sayısallaştırılması için kullanılmaktadır (41). Ancak literatürde depolama sürecinin karpuz çekirdeği yağının totoks değerini nasıl etkilediğine yönelik çalışma bulunmamaktadır. Bu durum karpuz çekirdeği ham yağının depolama öncesindeki peroksit ve ρ -anisidin değerinden, sadece başlangıçtaki toplam oksidasyon değerine ulaşmayı mümkün kılmaktadır. Raziq ve ark. (14) tarafından yapılan çalışmada elde olunan peroksit ve ρ -anisidin değerleri kullanılarak bu değer 11.4-17.82 arasında olduğu anlaşılmaktadır. Literatürdeki çalışmalarda karpuz çekirdeği ham yağının peroksit ve ρ -anisidin değerinin tavsiye edilen kritik limitlere uygun olması, başlangıçtaki toplam oksidasyon değerinin de düşük olmasını sağlamaktadır. Bu değer düşük olması da yağın iyi bir başlangıç kalitesine sahip olduğunu göstermektedir.

Spektrofotometrik ölçümler gıdaların kalitesinin değerlendirilmesinde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Yağların "UV ışığında özgül soğurma değeri" yani 232 ve 270 nm'de ölçülen özgül absorbans değerleri, oksidasyona karşı dayanıklılıklarının ölçütü olarak değerlendirilen önemli bir diğer kalite kriteridir (42). Yağların K_{232} ve K_{270} değerlerindeki artış; oksijen alımı, oksidasyonun erken safhalarındaki peroksit oluşumu ve aynı zamanda linoleik asidin degradasyon hızı ile doğru orantılıdır (43). Karpuz çekirdeği yağının karakterizasyonuna yönelik yapılan bir çalışmada, 4 farklı karpuz türünün çekirdeğinden elde edilen ham yağın 232 ve 270 nm'deki özgül absorbans değerleri sırasıyla 2.90-4.40 ve 2.05-3.09 değerleri arasında bulunmuştur (14). Elde edilen bu bulgular aynı familyadan kabak çekirdeği yağı ile karşılaştırıldığında, değerler arasında önemli bir farklılık olmadığı anlaşılmaktadır (38).

KARPUZ ÇEKİRDEĞİ YAĞININ BESİN PROFİLİ

Temel besin maddelerinden olan ve insan beslenmesinde önemli bir yere sahip olan yağlar, insan organizması için gerekli olan ve insanların yaşamsal faaliyetlerinin sürdürülmesinde beslenme zinciri içerisinde mutlaka yer alması gereken ana besin maddelerindedir (44). Yağlar, insan vücudundaki temel yaşamsal fonksiyonlara katılmalarının yanı sıra, yağ asidi bileşimleri, içerdikleri yağda çözünen vitaminler ve diğer besin bileşenleri ile yegâne kaynak durumundadırlar (45). Ancak, tabiatıyla yağ kaynağına bağlı olarak besin içeriği de değişim göstermektedir.

Karpuz çekirdeği yağı, ana bileşen olarak, yüksek seviyede doymamış yağ asitlerini (%68-82) ihtiva etmektedir. İçermiş olduğu doymamış yağ asitlerinden linoleik asit (%56-65) ve oleik asit (%13-19) başat yağ asitleridir. Toplam doymuş yağ asidi oranı ise %18-28 olup, bunun %9-11'ini palmitik asit ve geri kalanını stearik asit oluşturmaktadır (14, 20, 23, 46). Wani ve ark. (16) tarafından yapılan bir çalışmada, 2 farklı karpuz varyasyonunun çekirdeklerinden elde edilen ham ve rafine yağın, ortalama yağ asidi bileşimi Çizelge 2'de verilmiştir.

Karpuz çekirdeği yağının yağ asidi içeriğinin; oleik, linoleik, palmitik ve stearik asit olmak üzere dört ana yağ asidinden oluştuğu görülmektedir. Yapılan çalışmalarda farklı karpuz çeşitlerinden elde edilen yağlara ait başat yağ asitlerinin aynı olduğu fakat oransal farklılıklar görülebildiği tespit edilmiştir. Büyük miktarda linoleik ve oleik yağ asidi içermesi nedeniyle, karpuz çekirdeği yağı gıda olarak tüketime uygun niteliktedir. İçerdiği yağ asidi bileşimi margarin üretiminde kullanımına da imkan vermektedir. Ayrıca, kendine has tat ve aroma karakteristikleri nedeniyle salata yağı olarak da tüketilebilmektedir (46).

Karpuz çekirdeği yağı damarlarda birikerek damar sertleşmesine neden olan kolesterolü (%0) içermemektedir. Karpuz çekirdeği yağının önemli miktardaki linoleik asit içeriği, çeşitli hastalıklar için potansiyel bir kür özelliği sağlamakta ve ayrıca diğer yağlara göre kardiyovasküler bir seçenek sunmaktadır (9). Benzer şekilde, yeterli bir omega-6 (linoleik asit) konsantrasyonu, potansiyel olarak yararlı bir gıda katkı maddesi şeklinde kullanılabilir. Bunun yanı sıra hamile bayanlarda, bebeğin büyümesi, beyin gelişimi, öğrenme ve

Çizelge 2. Ham ve rafine karpuz çekirdeği yağına ait yağ asidi bileşimi (16)

Yağ Asidi	Ham Yağ	Rafine Yağ
Doymuş Yağ Asidi (%)	14.64-16.51	13.70-17.49
Kaprilik asit (C _{8:0})	0.02-0.03	0.03-0.05
Kaprik asit (C _{10:0})	0.02	0.01-0.02
Miristik asit (C _{14:0})	0.05-0.07	0.06-0.07
Palmitik asit (C _{16:0})	9.18-9.48	8.24-9.28
Stearik asit (C _{18:0})	4.84-7.08	5.12-7.94
Eikosanoik asit (C _{20:0})	0.13-0.17	0.12-0.20
Dokosanoik asit (C _{22:0})	0.02-0.04	0.02-0.03
Monoen doymamış yağ asitleri (%)	15.27-19.94	15.79-20.97
Palmitoleik asit (C _{16:1})	0.16-0.23	0.22-0.23
Oleik asit (C _{18:1})	14.85-19.32	15.41-20.18
Erüsik asit (C _{22:1})	0.19-0.46	0.16-0.56
Polien doymamış yağ asitleri (%)	64.58-66.61	65.26-67.32
Linoleik asit (C _{18:2})	64.45-66.49	65.14-67.19
Linolenik asit (C _{18:3})	0.12-0.13	0.12-0.13

davranış kazanmasında omega-3 ve omega-6 yağ asitleri bakımından yüksek bir gereksinim duyulmaktadır. Ayrıca, bebeklerin ihtiyaç duyduğu temel yağ asitlerini alabilmesi için, emziren bayanların bu yağ asitlerinin alımını arttırması gerekmektedir (26).

Karpuz çekirdeği yağı diğer bitkisel yağlarda olduğu gibi yağda çözünen vitaminler açısından önemli bir kaynaktır. Öncelikli olarak tokoferol içeriği bakımından zengindir. Tokoferoller bitkisel yağlarda doğal olarak bulunan fenolik bileşiklerdir ve aynı zamanda serbest radikalleri inhibe ederek oksidasyona karşı koruma sağlamaktadır (47). Bitkisel ürünlerin çekirdeklerden elde edilen yağların tokoferol içermesi, antioksidan etkileri bakımından ve insan metabolizmasındaki pozitif etkilerinden dolayı önem taşımaktadır (48). Ayrıca, depolama ve işleme sırasında bitkisel yağların oksidatif stabilitesine önemli katkılar sağlayan minör bileşenlerdir (29, 49).

Raziq ve ark. (14) tarafından yapılan bir çalışmada; 4 farklı karpuz türünün çekirdek ham yağlarındaki toplam tokoferol miktarının 131.1-222.6 mg/kg arasında değiştiği tespit edilmiştir. Yapılan bu çalışmaya göre toplam tokoferolün önemli bir kısmını ise α -tokoferolün (120.62-195.60 mg/kg) oluşturduğu belirlenmiştir. Bu durum, karpuz çekirdeği ham yağının iyi bir E vitamini kaynağı olduğunu göstermektedir. Diğer bitkisel yağların α -tokoferol içeriği ile karşılaştırıldığında ise kabak çekirdeği, palm ve Hindistan cevizi yağından daha yüksek, soya ve pamuk tohumu yağı ile aynı seviyede olduğu görülmektedir (50). Karpuz

çekirdeği yağındaki δ - tokoferol miktarı ise 9.08-58.29 mg/kg arasında tespit edilmiş olup, elde edilen bu değer soya, susam ve aynı familyadaki kabak çekirdeği yağından düşük ancak Hindistan cevizi, palm ve ayçiçeği yağından daha yüksektir (14, 50, 51).

Karpuz çekirdeği yağının mineral madde bileşimini inceleyen sınırlı sayıda araştırma bulunmaktadır. Mevcut bu çalışmalarda, karpuz çekirdeği yağının Ca, Mg, Fe, ve Zn bakımından zengin olduğu ortaya koyulmuştur (13, 26). Araştırmalarda, özellikle magnezyum (11 mg/g) ve demir (3.3-7.5 μ g/mL) içeriğinin yüksek olduğu ifade edilmiştir (13).

SONUÇ

Tüm dünyada, bitkisel yağlara olan talebin artması, üretim için yeni ve atıl bitki kaynaklarının keşfedilmesine yönelik çalışmaları arttırmıştır. Bu nedenle, pek çok meyvenin çekirdek yağı, gıda sektöründe veya diğer sektörlerde yeni bir kaynak olarak değerlendirilmektedir. Son zamanlarda karpuz çekirdeği de bu alana yönelik çeşitli araştırmaların konusu olmuştur.

Yakın zamanda çeşitli araştırmalara konu olmuş karpuz çekirdeği yağının kimyasal özellikleri ile rafinasyon ve depolama öncesindeki başlangıç oksidatif göstergelerinin tavsiye edilen kritik limitler içerisinde olduğu görülmektedir. Diğer yandan farklı coğrafi bölgelerde yetişen karpuzların çekirdeklerinden üretilen yağların oksidatif stabilitesi çeşitli faktörlere bağlı olarak değişebilmektedir. Bu durum karpuzun türünden, çekirdeğin fiziksel

özelliklerinden ve kimyasal bileşiminden, yağın üretim aşamasında uygulanan işlemlerden ve çoklu doymamış yağ asitlerinin miktarca farklılığından kaynaklanmaktadır.

Yapılan araştırmalar karpuz çekirdeği yağının besin içeriğinin de zengin olduğunu göstermiştir. İçeriğinin önemli bir kısmını doymamış yağ asitlerinden olan linoleik asidin oluşturduğu tespit edilmiştir. Klinik çalışmalar ile çoklu doymamış yağ asitlerince zengin yağların yüksek kolesterolü önlediği, kan basıncını düşürdüğü ve kalp krizi riskini azalttığı bilinmektedir.

Ancak tüm bunların yanı sıra; sterol bileşimi, antioksidan aktivitesi, vitamin içeriği, fenolik bileşik içeriği, renk maddeleri içeriği, antimikrobiyel özellikleri gibi birçok özelliğinin ayrıntılı bir şekilde araştırılması gerekmektedir. Özellikle ülkemizde yetiştirilen karpuz çeşitlerinin çekirdek yağlarına ait herhangi bir çalışma bulunmamaktadır. Farklı çeşitlere ait besin içeriği, kimyasal ve fiziksel özellikler, mikrobiyolojik özelliklerin belirlenmesi ve yöresel farklılıkların ortaya konmasının literatürde önemli bir alana ışık tutacağı düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

1. Munisse P, Andersen SB, Sensen BD, Christiansen JL. 2011. Diversity of Landraces, Agricultural Practices and Traditional Uses of Watermelon (*Citrullus lanatus*) in Mozambique. *Afr J Plant Sci*, 5 (2): 75.
2. FAO 2013. Year Production, Statistics, FAOSTAT, Watermelon Production, <http://faostat3.fao.org/download/Q/QC/E> (Accessed 28 January 2015).
3. TÜİK 2014. Tarım, Bitkisel Üretim İstatistikleri, Veri Sorgulama. <http://tuikapp.tuik.gov.tr/bitkiselapp/bitkisel.zul>. (Erişim tarihi: 28.01.2015).
4. Anonymous. 2011. Production Guidelines, Watermelon (*Citrullus lanatus*). Department of Agriculture, Forestry and Fisheries, Republic of South Africa, 2p.
5. Wehner TC. 2008. Watermelon. Handbook of Plant Breeding; Vegetables I: *Asteraceae*, *Brassicaceae*, *Chenopodiaceae*, and *Cucurbitaceae*. Springer Science and Business LLC, New York, USA.

6. Lim TK. 2012. Edible Medicinal and Non-Medicinal Plants, In: *Fruits*. Volume 2, Springer Science& Business Media, 179- 190.
7. Adewuyi A, Oderinde RA, Ademisoje AO, 2013. Antibacterial activities of nonionic and anionic surfactants from *Citrullus lanatus* seed oil, *Jundishapur J Microbio*, 6 (3): 205-208.
8. Yoo KS, Bang H, Lee EJ, Crosby K, Patil BS, 2012. Variation of Carotenoid, Sugar, and Ascorbic Acid Concentrations in Watermelon Genotypes and Genetic Analysis. *Hor. Environ Biotechnol*, 53 (6): 552-560.
9. Sodeke VA, 2005. Extraction of oil from water melon seed and analysis. *Quarterly Res Service*, 25-30.
10. Johnson JT, Iwang EU, Hemen JT, Odey MO, Efiog EE, Eteng OE, 2012. Evaluation of anti-nutrient contents of watermelon *Citrullus lanatus*. *Ann Biol Res*, 3 (11): 5145-5150.
11. Collins JK, Wu G, Perkins-veazie P, Spears K, Claypool PL, Baker RA, Clevidence BA, 2007. Watermelon consumption increases plasma arginine concentrations in adult. *Nutr*, 23 (3): 261-266.
12. Tarazona-Díaz MP, Viegas J, Moldao-Martins M, Aguayo E, 2011. Bioactive compounds from flesh and by-product of fresh-cut watermelon cultivars. *J Sci Food Agr*, 91(5): 805-812.
13. Sabahelkhier MK, Ishag KEA, Sabir Ali, AK, 2011. Fatty acid Profile, Ash Composition and Oil Characteristics of Seeds of Watermelon Grown in Sudan. *Brit J Sci*, 1 (2): 76-80.
14. Raziq S, Anwar F, Mahmood Z, Shahid SA, Nadeem R, 2012. Characterization of seed oils from different varieties of watermelon [*Citrullus lanatus* (Thunb.)] from Pakistan. *Int J Fats & Oils*, 63 (4): 365-372.
15. Ogundele JO, Oshodi AA, Amoo IA, 2012. Comparative Study of Amino Acid and Proximate Composition of *Citrullus colocynthis* and *Citrullus vulgaris* Seeds. *Pakistan J Nutr*, 11 (3): 247-251.
16. Wani AA, Sogi DS, Singh P, Götz A. 2013. Impacts of Refining and Antioxidants on the Physico-Chemical Characteristics and Oxidative Stability of Watermelon Seed Oil. *J Am Oil Chem Soc*, 90 (9): 1423-1430.

17. Anhwange BA, Ikyenge BA, Nyiatagher DT, Ageh JT. 2010. Chemical analysis of *Citrullus lanatus*, *Cucumcropsis mannii* and *Telfairia occidentalis* seed oils. *J Appl Sci Res*, 6 (3): 265-268.
18. Anonim, 2015. <http://tohumcu.org/index.php?page=teknikbilgi1DetayT&pid=45> (Profesyonellere Teknik Bilgiler-Sebze Türlerinin Sistematiğindeki Yeri ve Yetiştiriciliği- *Citrullus lanatus*). (Erişim tarihi: 28.01.2015).
19. Oluba, OM, Ogunlowo YR, Ojeh GC, Adebisi KE, Eidangbe, GO, Isiosio IO, 2008. Physicochemical Properties and Fatty Acid Composition of *Citrullus lanatus* (Egusi Melon) Seed Oil. *J Biol Sci*, 8 (4): 814-817.
20. Baboli ZM, Kordi AAS. 2010. Characteristics and composition of watermelon seed oil and solvent extraction parameters effects. *J Am Oil Chem Soc*, 87 (6): 667-671.
21. Gökseven A. 2013. Çerezlik Potansiyeli Olan Karpuz Gen Kaynaklarının Verimliliği ile Meyve ve Tohum Kalitesi. Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Bahçe Bitkileri Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi, Adana, Türkiye, 5s.
22. Anonim, 2015. <https://www.ciftcizade.com.tr/urunler/karpuz-cekirdegi-yagi/> (Tıbbi Bitkisel Yağlar-Karpuz Çekirdeği Yağı). (Erişim tarihi 28.01.2015).
23. Rai A, Mohanty B, Bhargava R. 2015. Modeling and response surface analysis of supercritical extraction of watermelon seed oil using carbon dioxide. *Separ Purif Technol*, 141: 354-365.
24. Essien AE, Eduok MU. 2013. Chemical analysis of *Citrullus lanatus* seed oil obtained from Southern Nigeria. *Elixir Org Chem*, 54: 12700-12703.
25. Oyeleke GO, Olagunju EO, Ojo A. 2012. Functional and Physicochemical Properties of Watermelon (*Citrullus Lanatus*) Seed and Seed-Oil. *J Appl Chem*, 2 (2): 29-31.
26. Garba ZN, Galadima A, Siaka AA. 2014. Mineral Composition, Physicochemical Properties and Fatty Acids Profile of *Citrullus Vulgaris* Seed Oil. *Res J Chem Sci*, 4 (6): 54-57.
27. Gunstone FD. 2011. Vegetable Oils in Food Technology-Composition, Properties and Uses. 2nd edition, Wiley&Sons Publication, (4),123.
28. Agbaire PO. 2012. Quality assessment of palm oil sold in some major markets in Delta State, southern Nigeria. *Afr J Food Sci Technol*, 3 (9): 223-226.
29. Rossell JB.1991. Vegetable oil and fats. In: *Analysis of Oilseeds, Fats and Fatty Foods*. Rossell, J.B. and Pritchard, J.L.R. (chief eds), Elsevier Applied Science, 261-327.
30. Alireza S, Tan, CP, Hamed M, Che Man YB. 2014. Effect of frying process on fatty acid composition and iodine value of selected vegetable oils and their blends. *Am J Food Sc. Tech*, 2 (5): 162-174.
31. Mabaleha M, Mitei Y, Yeboah SA. 2007. A comparative study of the properties of selected melon seed oils as potential candidates for development into commercial edible vegetable oils. *J Am Oil Chem Soc*, 84 (1): 31-36.
32. Falade OS, Obuseh V. 2014. Evaluation of Physicochemical Properties and Total Phenol Contents of Watermelon (Rothmas and Sugar Baby) Seed Oils. *IJS*, 16 (2): 257-263.
33. Fontanel D. 2013. Unsaponifiable Matter in Plant Seed Oils. Springer Science&Business Media, Heidelberg, (1): 2.
34. Nas S, Gökalp HY, Ünsal M. 2001. Bitkisel Yağ Teknolojisi, Pamukkale Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Ders Kitapları Yayın No: 005: 51-62.
35. Guillen MD, Cabo N. 2002. Fourier transform infrared spectra data versus peroxide and anisidine values to determine oxidative stability of edible oils. *Food Chem*, 77 (4): 503-510.
36. Moigradean D, Poiana MA, Gogoasa I. 2012. Quality characteristics and oxidative stability of coconut oil during storage. *JAPT*, 18 (4): 272-276.
37. Dıraman H, Söbüçovalı S, Yüksel F. 2015. Çeşitli Bölgelerde Üretilen Gemlik Çeşidi Natürel Zeytinyağlarında Oksidatif Stabilite ve Yağ Asidi Bileşenleri. *GTED*, 40 (2): 93-100.
38. Ardabili GA, Farhoosh R, Khodaparast HMM. 2011. Chemical composition and physicochemical properties of pumpkin seeds (*Cucurbita pepo* Subsp. *Pepo* var. *Styriaka*) grown in Iran. *J Agr Sci Tech*, 13: 1053-1063.
39. Rossell JB. 1989. Measurement in rancidity. In: *Rancidity in food*. Hamilton R.J. (chief ed), 2nd edition, Elsevier Applied Science, 23-52.
40. Subramaniam R, Nandinim KE, Sheila PM, Gopalakrishna AG, Raghavarao KSMS, Nakajima M, Kimura T, Maekawa T. 2000. Membrane processing of used frying oil. *J Am Oil Chem Soc*, 77 (3): 323-328.

41. Ngando EGF, Mpondo MEA, Dikotto EEL, Koono P. 2011. Assessment of the quality of crude palm oil from smallholders in Cameroon. *J. Stored Prod. Postharvest Res*, 2 (3): 52-58.
42. Abbadi J, Afaneh I, Ayyad Z, Al-Rimawi F, Sultan W, Kanaan K. 2014. Evaluation of the effect of packaging materials and storage temperatures on quality degradation of extra virgin olive oil from olives grown in Palestine. *Am J Food Sci Tech*, 2 (5): 162-174.
43. Poiana MA. 2012. Enhancing Oxidative Stability of Sunflower Oil during Convective and Microwave Heating Using Grape Seed Extract. *Int J Mol Sci*, 13 (7): 9240-9259.
44. Sarwar MF, Sarwar MH, Sarwar M, Qadri NA, Moghal S. 2013. The role of oilseeds nutrition in human health: A critical review. http://www.academicjournals.org/article/article1382541802_Sarwa%20et%20al.pdf. (Accessed 17 March 2015).
45. FAO. 2010. Fats and fatty acids in human nutrition, Report of an expert consultation, Food and Nutrition, 91.
46. Conto LC, Gragnani MAL, Maus D, Ambiel HCI, Chiu MC, Grimaldi R, Gonçalves LAG. 2011. Characterization of crude watermelon seed oil by two different extractions methods. *J Am Oil Chem Soc*, 88 (11): 1709-1714.
47. Elisia I, Young JW, Yuan YV, Kitts DD. 2013. Association between tocopherol isoform composition and lipid oxidation in selected multiple edible oils. *Food Res Int*, 52 (2): 508-514.
48. Ju J, Picinich SC, Yang Z, Zhao Y, Suh N, Kong AN, Yang CS. 2010. Cancerpreventive activities of tocopherols and tocotrienols. *Carcinogenesis*, 31 (4): 533-542.
49. Seppanen CM, Song Q, Csallany AS. 2010. The Antioxidant Functions of Tocopherol and Tocotrienol Homologues in Oils, Fats, and Food Systems. *J Am Oil Chem Soc*, 87 (5): 469-481.
50. USDA. 2015. Oilseeds: World Markets and Trade <http://apps.fas.usda.gov/psdonline/circulars/oilseeds.pdf>. (Accessed 08 February 2015).
51. Stevenson DG, Eller FJ, Wang L, Jane J, Wang T, Inglett GE. 2007. Oil and Tocopherol Content and Composition of Pumpkin Seed Oil in 12 Cultivars. *J Agri Food Chem*, 55 (10): 4005-4013.

GIDALARIN YAPISINDAKİ FENOLİK BİLEŞİKLERİN VE PROTEİNLERİN İNTERAKSİYON MEKANİZMALARI VE İNTERAKSİYONA ETKİ EDEN FAKTÖRLER

V. Hazal Özyurt*, Semih Ötles

Ege Üniversitesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Bornova/İzmir

Received / Geliş tarihi: 29.06.2015

Received in revised form / Düzeltilerek Geliş tarihi: 17.09.2015

Accepted / Kabul tarihi: 11.10.2015

Özet

Fenolik bileşikler ve gıda proteinlerinin kovalent olmayan ve kovalent ilişkileri, polifenolce zengin gıda ürünlerinin kalitesini etkileyen en temel iki faktördür. Bu derlemeyle, proteinler ve fenolik bileşikler arasındaki ilişkilerin biyokimyasal temelleri ve dolayısıyla polifenolce zengin gıda ve içeceklerin duyu ve besleyici kalitelerinin açıklanması amaçlanmaktadır. Ayrıca, gıda örneklerindeki bu interaksyonlar ile, gıdaların fonksiyonel sonuçlarının daha iyi anlaşılması sağlanmaktadır. Mevcut çalışmalar, interaksyonlar sonucunda proteinlerin ikincil ve üçüncül yapısının değiştiğini, proteinlerin çözünürlüğünün azaldığını, ancak termal stabilitenin geliştiğini göstermektedir. Ayrıca, bazı amino asitlerin miktarı ve protein sindirilebilirliğinin azaldığı ve fenolik bileşiklerin antioksidan kapasitesinin azaltıldığını göstermektedir. Polifenol yapısı ve tipi, protein tipi ve konsantrasyonu, polifenollerin konsantrasyonu, sıcaklık ve pH, interaksyonları etkileyen parametrelerdir. Bu derlemede, fenolik bileşik ve gıda proteinlerindeki temel etkileşimler incelenmiş ve temel bulgular özetlenmiştir.

Anahtar kelimeler: Protein, fenolik bileşik, interaksyon, kovalent, kovalent olmayan

INTERACTION MECHANISMS and EFFECT of PARAMETERS to THESE INTERACTIONS of PHENOLIC COMPOUNDS and PROTEINS in FOOD

Abstract

Non-covalent and covalent associations of phenolic compounds with food protein are two of the most fundamental factors affecting the quality of phenol-rich food products. This review describes the biochemical bases of associations between phenolic compounds and proteins, therefore it will help to understand organoleptic and nutritional qualities of phenol-rich foods and drinks. It will also allow a better understanding of the functional consequences of these interactions on food samples. Recent studies showed that while secondary and tertiary structures of the proteins were changed, solubility of the protein was decreased, however its thermal stability can be improved. Moreover, the amount of some amino acids and protein digestibility were reduced and proteins significantly decrease the antioxidant capacity in general. The effects of factors such as phenolic compound structure and type, protein type and concentration, concentration of phenolic compounds, temperature, and pH are discussed. In this review, the interactions of phenolic compounds and protein are investigated and basic findings are summarized.

Keywords: Protein, phenolic compounds, interaction, covalent, non-covalent

*Yazışmalardan sorumlu yazar / Corresponding author;

✉ hazal.ozyurt@gmail.com,

☎ (+90) 232 311 3010,

☎ (+90) 232 342 7592

GİRİŞ

Protein-fenolik interaksyonları son yıllarda oldukça dikkat çekmektedir. Diyetin bir parçası olan süt, yumurta, et, tahıllar ve yağlı tohumların içerdiği proteinlerin, insan vücudu için önemi tartışılmayacak kadar büyüktür. Proteinler; karboksil grubu, amino grubu, hidrojen atomu ve yan zincirin (R) α -karbonuna kovalent bağlarla bağlanmasıyla oluşan 20 farklı aminoasitin bir araya gelmesiyle meydana gelen kompleks polimerlerdir. Proteinlerin yapısındaki ve fonksiyonlarındaki farklılık, bu aminoasitler arasında oluşan amid bağlarının yanı sıra, aminoasitlerin sıralanışından meydana gelmektedir (1).

Fenolik bileşikler ise aromatik halkaya bağlı hidroksil grubu içeren kimyasal yapılar olarak adlandırılan enerji metabolizmasında ve büyümede görev almayan ikincil metabolitlerdir (2). Fenolik bileşikler, bitkilerden elde edilen gıdaların ve içeceklerin duyuşal karakterlerinden sorumludur. Bu bileşiklerin antimutajenik ve antikarsinojenik etkilerinden dolayı gıdalarda, katkı maddesi olarak kullanıldığı bilinmektedir (3). Ancak, yapılan çalışmalar sonucunda fenolik bileşikler yüksek konsantrasyonda uygulandığında zararlı etkilerinin (sindirim enzimlerinin inhibisyonu, vücut ağırlığında azalma vb.) olduğu belirlenmiştir. Bugün gıdalarda 8000'den fazla fenolik bileşiğe rastlanmaktadır (4). Diyet polifenollerini çok çeşitli yapılar göstermektedir: molekül ağırlığı yaklaşık 100 Da olan basit moleküllerden molekül ağırlığı 1000 Da ulaşan moleküllerdir (4, 5). Yüksek protein ilgisine sahip olan fenolik bileşiklerin protein moleküllerinin iç bölgesine sızabilecek kadar küçük, peptit zinciriyle bir ana noktadan daha fazla bağ yapacak kadar da büyük olduğu bilinmektedir (6). Fenolik bileşenler iki gruba ayrılmaktadırlar: basit fenolik bileşenler ve polifenoller (7). Polifenoller ise karbon yapılarına göre fenolik asitler, flavonoidler, stilbenler ve lignanlar olarak sınıflandırılırlar. Fenolik asitler, kafeik asit, ferulik asit ve hidroliz edilebilir taninlerden oluşurken, flavonoidler ise flavonoller, flavonlar, izoflavonlar, flavanonlar, antosiyaninler, flavanollerden oluşur (8). İnsan ve hayvan çalışmalarından alınan verilere göre, fenolik bileşikler osteoporozun önlenmesi, kanserin bazı tiplerinin ve kalp hastalıklarını da içeren bazı hastalıklardan korunmada önemli rol oynarlar. Polifenollerin sağlık üzerine olumlu

etkilerinin olduğu yönünde çok fazla çalışma bulunmaktadır (9-14).

Polifenollerin besleyici etkisi, onların proteinleri çöktürmesi ve bağlaması sonucunda meydana gelebilmektedir (15). Proteinler ve polifenoller (taninler) arasındaki interaksyonları anlamak, etkili kontroller ve doğal içeceklerde çöken kısmın uzaklaşması için önemlidir (16).

Yapılan çalışmalar, gıdalardaki fenolik bileşiklerin, proteinlerle çeşitli etkileşimlerde bulduklarını ve bunun sonucunda gıdanın yapısının, besleyici değerinin ve antioksidan aktivitesinin değiştiğini göstermektedir. Dolayısıyla gıdalarda bulunan fenolik bileşiklerin ve proteinin birbirleriyle interaksyonlarının incelenmesi büyük öneme sahiptir. Bu derlemede fenolik bileşiklerin ve proteinlerin reaksiyonuyla sergilenen interaksyonlar, sonuçları ve tespit için kullanılan analiz yöntemleri incelenmiş ve özetlenmiştir.

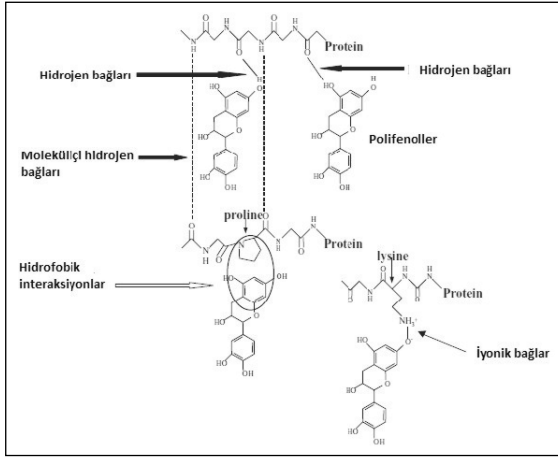
Fenolik Bileşik-Protein Komplekslerinin Oluşumu

Fenolik bileşikler ve proteinlerin etkileşim mekanizmaları tam olarak aydınlatılamamıştır. Ancak, bu mekanizmaları açıklayabilmek için, protein ve fenolik yapısındaki değişimlerin ayrı ayrı incelenmesi gerekmektedir.

Teorik olarak, protein ve polifenoller arasındaki interaksyonlar 3 aşamaya ayrılmaktadır: (i) birçok polifenol moleküller, proteinlere eklendikten sonra proteinlerin peptitleri ile bağlanabilmektedir; (ii) polifenol miktarı yetersizse, iki peptit molekülü polifenol kaplı dimerler oluşturabilmekte ve çökme meydana gelebilmektedir (iii) daha polifenoller ile proteinlerin reaksiyonu sonrasında, büyük partiküller daha büyük kompleksler oluşturmaktadır (17, 18).

Fenolik bileşikler ve proteinler arasındaki etkileşimin temelinde farklı mekanizmaların etkili olduğu tespit edilmiştir: hidrojen bağlama, -bağlama, hidrofobik, iyonik ve kovalent bağlanma (Şekil 1) (19). Fenolik bileşiklerin aromatik halkalarındaki hidroksil grupları ve aromatik çekirdekler fenolik bileşikler-protein kompleksi için temel bağlanma bölgesini oluşturur. Protein molekülleri ve fenolik gruplar arasındaki temel çekici kuvvet hidrojen bağları ve hidrofobik interaksyonlardır. Hidrojen bağlama, hidrojen atomu ve ona kovalent olarak bağlanan N, O ya da S gibi elektronegatif atomların

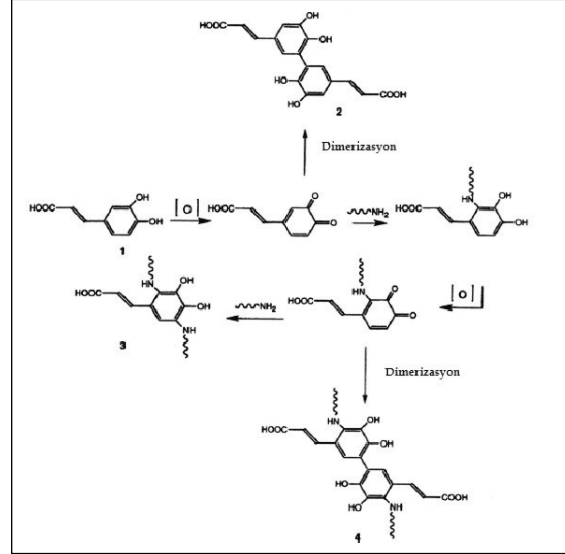
arasında gerçekleşmektedir. Bu bağlar, sudan korundukları sürece stabillerdir (20). Van der Waals interaksyonları, çevrelenen solventler tarafından etkilenen moleküler içi interaksyonlardır. Nötr pH da proteinler pozitif ya da negatif yüklere sahiptir. Proteinlerdeki bu yüklü gruplar protein moleküllerinin yüzeyine dağılır. Elektrostatik interaksyonlar benzer yükler ve zıt yükler arasında meydana gelebilir. Çeşitli polar gruplar arasındaki hidrojen bağlama ve elektrostatik interaksyonlar stabil değildir ve onların stabilitesi apolar çevresel bakıma bağlıdır (21). Polar olmayan gruplar arasında hidrofobik interaksyonlar daha güçlüdür (22).



Şekil 1: Protein ve fenolik bileşikler arasındaki interaksyon mekanizmaları (17)

Fenolik bileşik ve protein interaksyonları ya dönüşümlü ya da dönüşümsüz olarak sınıflandırılmaktadır. Fenolik bileşik ve protein arasında oluşan bağ hidrojen, hidrofobik ve vander Waals gibi kovalent-olmayan kuvvetlerden oluşursa bu geri dönüşümlü reaksiyon olarak adlandırılmaktadır. Geri dönüşümlü fenolik bileşik-protein interaksyonları, çözeltilerde çözilemeyen komplekslerin oluşmasına yol açmaktadır (23, 24). Fenolik bileşikler ve proteinler arasında kovalent bağlanmalar oluştuğunda ise geri dönüşümsüz reaksiyonlar meydana gelmektedir (4). Polifenoller (Şekil 2, 1), moleküler oksijen varlığında veya enzimatik reaksiyonlar sonucunda alkali pHlarda protein çapraz bağlarının oluşumuna yol açan kininleri oluşturmaktadır. Yüksek aktiviteye sahip olan kininler proteinlerin sülfidril ve amino gruplarıyla reaksiyon göstermektedirler ve böylece ya kinonları (Şekil2, 3) oluşturmaktadır ya da yan zincirde bir dimer (Şekil 2, 4) oluşturmaktadır. Kininler, tanin olarak adlandırılan yüksek molekül

ağırlıklı pigmentlerin oluşmasıyla sonuçlanan yoğunlaşma reaksiyonlarına maruz kalmaktadırlar (Şekil 2) (21).



Şekil 2: Fenolik bileşik ve proteinlerin etkileşimi (1).

Fenolik Bileşikler ve Protein Interaksyonunu Etkileyen Faktörler

Protein ve fenolik bileşikler arasındaki interaksyonları etkileyen çok fazla değişken vardır. Bunların başında sıcaklık, pH, protein tipi ve konsantrasyonu, fenolik bileşiklerin yapısı ve konsantrasyonu, tuz konsantrasyonu ve bazı ajanların eklenmesi gelmektedir (25).

Sıcaklık, hidrojen bağlarının oluşumuna neden olarak interaksyonu etkileyen faktörlerin başında gelmektedir. Sastry ve Rao (26) ayçiçeği tohumlarındaki polifenol içermeyen 11S proteinlerinin 5-O-kafeoilkinik asit ile interaksyonu üzerine farklı sıcaklıkların etkisini incelemişlerdir. Bu çalışma sonucunda, sıcaklığın azalmasıyla interaksyonun azaldığı ve sıcaklık 55 °C'nin üzerine çıktığında interaksyonun kaybolduğu belirlenmiştir. Ancak Hoffmann ve ark. (27) nın yaptığı çalışma, prosiyanidin türevleri ile BSA(bovine serum albümin)nin çöktürülmesinin sıcaklıktan bağımsız olduğunu göstermiştir.

pH'nin etkisini araştıran çalışmalar incelendiğinde ise, proteinin izoelektrik noktasının altındaki pHlarda meydana gelen fenolik bileşik-protein komplekslerinin düşük çözünürlük gösterdikleri görülmüştür. Sastry ve Rao (26) yaptıkları çalışmada düşük pHlarda, bağlanma bölgesinde daha güçlü bağlanmanın meydana gelmesinin

nedenini proteinin bu pHlarda daha fazla ayrılmasından kaynaklandığını belirtmişlerdir. Kroll and Rawel (28) peyniraltı suyu proteinleriyle bitkisel fenollerin pH 9'da reaksiyona girdiğini göstermişlerdir. Ancak, hiçbir gıda bu kadar yüksek pH değerlerinde bulunamayacağı için gıda ile ilgili çalışmaları aydınlatmamıştır. Yuksel ve ark. (29) asidik şartlar ve düşük sıcaklıklarda, hidrofobik interaksiyonların ve hidrojen bağlanmanın baskın olduğunu göstermişlerdir. Polifenol oksidaz varlığında, sıcaklık yükselmesinde ve nötral ya da alkali pH'da hidrokisinamik asit ve klorojenik asitten kinon ya da yarı-kinonların kovalent bağlanma ile oluştuğunu belirlemişlerdir.

Wang ve ark. (30) epigallokateşin gallat (EGCG) ve α -Laktalbumin arasındaki kovalent bağlanmayı ve α -Laktalbumin'in emülsifiye edici özellikleri ve antioksidan aktivitesi üzerine EGCG'nin farklı pH, sıcaklık ve ısıtma sürelerindeki etkisini araştırmışlardır. α -Laktalbumin önemli bir süt proteindir ve bebek gıdaları ve besleyici barlar gibi yüksek protein içeren gıdalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. α -Laktalbumin küçük (14 200 Da), asidik (pI 4-5) ve globüler bir proteindir (33). Bu çalışma sonucunda, pH 8'de EGCG'nin α -Laktalbumine kovalent olarak bağlandığı tespit edilmiştir. Ayrıca pH 6'da EGCG ve α -Laktalbumin arasında, sıcaklığın artmasıyla hidrofobik etkileşimlerden dolayı bir kompleksin oluştuğu ve bulanıklığın arttığı gözlenmiştir. Bu, sıcaklıktaki artışı ile tanin ve prolin arasında oluşan kompleksten kaynaklanmaktadır. Ancak pH'nın artmasıyla α -Laktalbumin'in yapısı değiştiğinden ve oksitlenen EGCG ve α -Laktalbumin arasındaki kovalent interaksyondan dolayı bulanıklıkta bir azalma olduğu tespit edilmiştir. pH'nın artmasıyla, alkali şartlarda, kinonun oluşmasına yol açan fenolik hidroksil gruplarının protondan arındırılması sağlanarak kinonların elektrofilik özelliklerine sahip o-kinonlar proteinlerin nükleofilik merkezinde reaksiyona girmektedir ve kovalent bağlanma gerçekleşmiş olur. Çalışma sonucunda, α -Laktalbumin yapısında bazı değişmelerin meydana gelmesi sonucunda, antioksidatif ve emülsifiye edici aktivitelerinin arttığı belirlenmiştir.

Almajano ve ark. (31) ise *protein çeşidinin* fenolik bileşikler ile interaksiyon üzerine bir etkisi olup olmadığını incelemek için 5 farklı proteinden (BSA, α -Laktalbumin, β -Laktalbumin, α -kazein ve β -kazein) birini içeren çözeltinin antioksidan özellikleri üzerine EGCG'nin etkisini araştırmışlardır.

EGCG'nin bu proteinlerle reaksiyona girdiği, floresans kayıplarıyla ve antioksidan aktivitedeki artış ile doğrulanmıştır. EGCG ve α -kazeinden oluşan kompleks (30°C) en yüksek antioksidan aktiviteye sahipken bunu sırasıyla β -kazein, BSA, β -Laktalbumin ve α -Laktalbumin kompleksleri takip etmektedir. Fenolik bileşikler, proteinlerin bağlanma bölgesine bağımlı olarak ya hidrofilik ya da hidrofobik olarak bağlanmaktadır. Fenolik bileşiklerin proteinlere bağlanma ilgisi, proteinlerin hidrofobisite, izoelektrik nokta ve aminoasit bileşimiyle ilgilidir (23).

Soares ve ark. (32) (+)-kateşin, (-)-epikateşin, (-)-epikateşin gallat, malvidin-3-glukosid, tannik asit, prosiyanidin B4, prosiyanidin B2 galat ve prosiyanidin oligomerleri gibi *farklı fenolik bileşikler* ile sığır serum albümini ve α -amilazın (insandan) interaksiyonunu floresans azalmasıyla belirlemişlerdir. Analiz edilen her iki proteinde globülerdir ve benzer büyüklükte dirler (66kDa ve 56kDa, sırasıyla). Yapısal olarak birbirlerine benzemelerine rağmen bağlanma ilgileri oldukça farklıdır. Her iki proteinde de aminoasit kalıntılarının 3 boyutlu yapıları farklıdır. Bu 3 boyutlu yapı proteinin fonksiyonunun belirlenmesinde önemlidir. Bu çalışma sonucunda, polifenollerin bağlanma ilgisinin, onun molekül ağırlığı ve gallol gruplarının sayısı ile doğrudan ilgili olduğu belirlenmiştir. Aynı proteinler için farklı fenolik bileşikler karşılaştırıldığında, daha küçük polifenol bileşenleri daha az bağlanma grubu içerdiklerinden en zayıf bağlanma ilgisine sahiplerdir. Ancak farklı proteinlerle karşılaştırıldığında, aynı polifenol molekülü proteinin 3 boyutlu yapısıyla ilgili olarak farklı bağlanma etkisi göstermektedir. Bartolome ve ark. (33) ise düşük molekül ağırlıklı fenolikler (p-kumarik asit, p-hidroksibenzoik asit, protokateşik asit, kafeik asit ve +kateşin) ile BSA'nın interaksiyonunu incelemişlerdir. En güçlü BSA'ya bağlanma ilgisi 3,4-dihidroksil benzoik asit ve sinamik asitler (protokateşik asit ve kafeik asit) de gözlenirken, p-hidroksibenzoik asitler BSA ile interaksiyon göstermemiştir. Bu yapılan çalışmalar ışığında fenolik bileşiklerin moleküler ağırlıklarının, metilasyon, hidrolizasyon, glikosilasyon ve hidrojenasyon derecelerinin proteinlerle yaptıkları interaksiyonu etkilediği görülmüştür.

Ferrer-Gallego ve ark. (34) BSA ve α -amilaza üzüm çekirdeği ekstraktının bağlanma yeteneğini triptofan floresansındaki azalma ile ölçmüşlerdir. Bu çalışma sonucunda üzüm çekirdeği ekstraktları

proteinlerle bağlanma yeteneğine ölçülmüştür. Olgunlaşma derecesi ile ilişkili tanin yapısındaki değişimlerle tanin-protein interaksyonları değişmiştir. Hasat aşamasındaki çekirdek ekstraktları hasat sonrası aşamaya göre daha çok bağlanma ilgisi göstermiştir. Olgunlaştıkça, moleküllerin hidrofobitesinde artışla ilgili molekül kütesindeki taninlerin artışı protein ilgisini artırır. Ancak bunu aksine, olgunlaşmayla üzüm çekirdeklerinin acılığında azalma meydana gelir. Bu çalışma sonucunda, tanin-protein interaksyonlarının tek bir açıklamasının olmadığı tespit edilmiştir.

Zhang ve ark. (35) farklı protein tipleri ve farklı fenolik bileşikler çeşitlerinin interaksiyona etkisini incelemek için α -laktalbumin ve β -laktalbumin ile klorojenik asit, kafeik asit, ferulik asit ve kumarik asidin interaksyonunu araştırmışlardır. Bağlanma modu, bağlanma sabitleri ve peyniraltı suyu proteinlerinin yapısı üzerine kompleks oluşturmanın etkilerini analiz etmek için Floresans, CD ve FTIR spektroskopilerini kullanılmıştır. Bu çalışma sonucunda peynir proteinlerinin yapısının değiştiği ve α -heliks miktarında önemli azalma meydana gelirken β -diziminde artış meydana gelmiştir.

Proteinler ve Fenolik Bileşikler üzerine Fenolik Bileşik ve Proteinlerin İnteraksyonunun Etkisi

Proteinlerle fenolik bileşiklerin interaksyonu sonucunda, çözünebilirlik, ısıl stabilite ve sindirilebilirlik gibi proteinlerin fizikokimyasal özelliklerinde değişimler meydana gelirken (36), proteinlerin besleyici özellikleri proteaz inhibisyonundan ve zorunlu aminoasitlerin modifikasyonundan dolayı değişmektedir. Protein yapının yanı sıra, gıdanın fenolik yapısı, serbest polifenol içeriği, antioksidan kapasitesi ve gıdadaki fenolik bileşenlerin biyoyararlılığı da değişebilmektedir (16). Fenolik-protein interaksyonlarını daha iyi anlamak, işleme, taşıma ve depolama süresi boyunca gıda ürünlerindeki proteinlerin ve fenolik bileşiklerin özelliklerinin kontrol edilmesi gerekmektedir (37).

Prigent ve ark. (38) kinon oluşturmak için kahve polifenollerinin pH 8.0 de lizozimle interaksyonu sonucunda lizozim çözünürlüğünü azalttığını belirtmişlerdir.

Gallo ve ark. (39) süt proteinleri ile kakao polifenollerinin moleküler interaksyonlarını araştırmış ve peynir altı suyu ve kazein fraksiyonlarının kakao polifenollerine bağlanmasını

gözlemlemişlerdir. Kateşin ve epikateşinli β -laktoglobulinin interaksyon yapısı ve bağlı bölgedeki aminoasit kalıntıları tanımlanmıştır.

Naczek ve ark (40) mangostan meyvesindeki fenolik bileşiklerin sığır serum albümini ile oluşturdukları interaksyonu değerlendirmişlerdir. Kabuk kısmından elde edilen fenolik bileşikler güçlü protein çöktürme yeteneğine sahipken, meyvenin yenilebilir kısmından elde edilen fenolik bileşikler, diğer ekstraktlarla karşılaştırıldığında sığır serum albümini için daha büyük ilgi göstermişlerdir.

Budryn ve ark. (41), interaksyonlar sonucunda hem fenolik bileşiklerin hem de proteinlerin fonksiyonel özelliklerinde, özellikle antioksidan aktivitede ve onların emilimindeki azalmadan dolayı fenolik bileşiklerin enkapsüle edilerek gıdalarda kullanılmasının faydalı olacağını düşünmüşlerdir. β -siklodeksitirin ile hidroksisünamik asit ve klorojenik asidi inklüzyon içinde hapsedmişler ve yumurta, soya ve peyniraltı suyu izolatlarında kullanmışlardır. Sonuç olarak, yumurta proteinleri, peynir altı suyu ve soya proteinleri ile yeşil kahveden klorojenik, ferulik ve kafeik asidin güçlü interaksyonu 90 °C de ve oda sıcaklığında, asidik ve nötral pHlarda belirlenmiştir. Bu interaksyonlar hidrofobik interaksyonlar, hidrojen bağları ve kovalent bağlar ile gerçekleşmiştir. Fenolik bileşiklerin inklüzyonu sonucunda, proteinlere fenolik bileşiklerin bağlanması azalmış ve fenolik bileşikler B-siklodeksitirinle oluşturulan çözelti içinde kalmıştır.

Rawel ve ark. (42) farklı fenolik bileşiklerle interaksyon sonrasında soya proteinlerinde bulunan lizin, sistein ve triptofanın miktarının azaldığını belirlemişlerdir. Aynı zamanda proteinlerin in vivo ve in vitro sindirilebilirliğinin kondense taninlerin varlığında azaldığını tespit etmişlerdir. Onların interaksyonları sindirilemeyen proteinleri ve inhibitör sindirim enzimleri oluşturmaktadır.

Von Staszewski ve ark. (43) peyniraltı suyu proteinleri farklı yeşil çay çeşitlerine eklenerek antimikrobiyal kapasitelerinin değişimi incelenmiştir. Peyniraltı suyu proteinleri eklendiğinde yeşil çayın antimikrobiyal aktivitesinin maskelendiği ortaya çıkmıştır.

Kırmızı şarapta bulunan fenolik antioksidanlarının, insanlarda bulunan lipoproteinlere bağlandığı ve bu sayede sağlık üzerine olumlu aktiviteler gösterdiği yapılan çalışmalarla belirlenmiştir (44).

Protein-Fenolik İnteraksiyonlarının Ölçümünde Kullanılan Teknikler

Protein ve fenolikler arasındaki interaksiyonların ölçülmesi kullanılan bazı yöntemler arasında Matris destekli lazer dezorpsiyon iyonizasyon-uçuş zamanlı Kütle Spektroskopisi (MALDI-TOF MS), Nükleer manyetik rezonans (NMR) spektroskopisi, Florasans spektroskopisi, Atomik Kuvvet Mikroskopu (AKM), FT-IR spektroskopisi (Fourier transform kızılotesi), mikrokaloimetri, enzim inhibisyonu, protein çöktürme, kapiler elektroforez, bulanıklılık ve nefelometre sayılabilmektedir. Son yıllarda bu amaçla flüoresans söndürme yaygın olarak kullanılmaktadır (45-50).

MALDI TOF-MS polifenollerin, proteinler ve peptitlerle yaptığı komplekslerin analizlerinde yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntemde öncelikle lazer ışınlarıyla moleküller iyonlaştırılmakta ve moleküller arasında olan interaksiyon kütle spektroskopisiyle tespit edilebilmektedir (51, 52).

NMR ile atom çekirdekleri 4-900 MHz frekans aralığında elektromanyetik ışınları absorbe ederek ve dönme enerji seviyelerine uyarılmaktadır. Bu seviyenin ölçülmesiyle katı veya sıvı fazdaki moleküllerin dinamiği ve konformasyonları hakkında detaylı bilgi sahibi olunmaktadır. Bu yöntem protein ve fenolik bileşikler arasındaki etkileşimin hangi bağlarda etkili olduğunun aydınlatılmasında kullanılmaktadır. Charlton ve ark. (21) prolince zengin proteinler ile polifenollerin interaksiyonları sonucunda yapısal değişimleri tanımlamak için pH 3.8-6.0 aralığında NMR kullanmışlardır.

Flüoresans spektroskopisinde ise interaksiyonun tespitinde florasan özelliğine sahip aminoasitlerden yararlanılmakta veya daha spesifik olarak moleküller florasan boyalarla işaretlenmektedirler (53). Flüoresan şiddetine bağlı olarak aralarındaki enerji transferi ölçülebilmekte ve birbirleriyle olan etkileşimleri ve konformasyonları hakkında bilgiler edinilebilmektedir (54). Flüoresans ölçümler, kromofor molekülün dolaylarındaki moleküler çevre hakkında bilgi sağlamaktadır. Proteinin flüoresans özelliğinin azalması söndürme olarak adlandırılmaktadır (47).

FT-IR spektroskopisi, kızılotesi bölgede moleküllerin uyarılmasıyla moleküller arası etkileşim sonucu oluşan bağlar tayin edilebilmektedir. Wang ve ark. (30) EGCG ile kompleks oluşturan α -laktalbuminin yapısal değişimlerini analiz etmek için 4000-400 cm^{-1}

aralığında FT-IR spektrumunu kullanmışlardır. Proteinlerin ikincil yapısının 1600-1700 cm^{-1} arasındaki bölgede karakteristik amid I bağlarını oluşturan hidrojen bağlarıyla ilişkili olduğunu tespit etmişlerdir. pH 8'de α -laktalbumin 3298 cm^{-1} , 1635 cm^{-1} ve 1542 cm^{-1} de ana bantlar sergilerken, EGCG ile interaksiyon sonucunda bu değerlerde azalma gözlenmiştir.

SONUÇLAR

Gıdaların yapısında bulunan fenolik bileşikler ve proteinler molekül düzeyinde etkileşim içindedir ve son ürünlerin fonksiyonel özelliklerinde değişime neden olmaktadır. Daha da önemlisi, bu gıdaların besleyici değerlerinde de olumlu ve olumsuz değişimler olmaktadır. Bu nedenle, interaksiyonların ve interaksiyon mekanizmalarının incelenmesi gıda açısından büyük önem arz etmektedir.

KAYNAKLAR

- 1.Ozdal T, Capanoglu, E, Altay F. 2013. A review on protein-phenolic interactions and associated changes. *Food Res Int*, 51: 954-970.
- 2.Harnly JM., Bhagwat S., Lin LZ. 2007. Profiling methods for the determination of phenolic compounds in foods and dietary supplements. *Anal Bioanal Chem*, 389: 47-61.
- 3.Swieca M. Seczyk L. Gawlik-Dziki U. Dziki D. 2014. Bread enriched with quinoa leaves – The influence of protein-phenolics interactions on the nutritional and antioxidant quality. *Food Chem*, 162:54-62.
- 4.Guo W, Kong E, Meydani M. 2009. Dietary polyphenols, inflammation, and cancer. *Nutr Cancer*, 61: 807-810.
- 5.Haslam E. 1996. Natural polyphenols (vegetable tannins) as drugs: Possible modes of action. *J Nat Prod*, 59:205-215.
- 6.Mulauzi RB, Ndhala AR, Kulkarni MG, Staden JV. 2012. Pharmacological properties and protein binding capacity of phenolic extracts of some Venda medicinal plants used against cough and fever. *J Ethnopharmacol*, 143: 185-193.
- 7.Vermerris W, Nicholson R. 2006. Families of phenolic compounds and means of classification. In: *Phenolic Compound Biochemistry* Vermerris W. Nicholson R. (Eds.), London: Springer, pp. 3-25.
- 8.Acar J, Gökmen V, 2005. Fenolik Bileşikler. Gıda Kimyası. Saldamlı, İ (Baş editör). Hacettepe yayınları, Ankara, Türkiye.

9. Chen D, Wan SB, Yang H, Yuan J, Chan TH, Dou QP. 2011. EGCG, green tea polyphenols and their synthetic analogs and prodrugs for human cancer prevention and treatment. *Adv Clin Chem*, 53:155-177.
10. Zakaria ZA, Hisam EEA, Rofiee MS, Norhafizah M, Somchit MN, Teh LK., Salleh MZ. 2011. In vivo antiulcer activity of the aqueous extract of Bauhinia purpurea leaf. *J Ethnopharmacol*, 137:1047-1054.
11. Han N, Gu Y, Ye C, Cao Y, Liu Z, Yin J. 2012. Antithrombotic activity of fractions and components obtained from raspberry leaves (*Rubus chingii*). *Food Chem*, 132: 181-185.
12. Tao WW, Duan JA., Yang NY., Tang YP, Liu MZ., Qian YF. 2012. Antithrombotic phenolic compounds from *Glycyrrhiza uralensis*. *Fitoterapia*, 83: 422-425.
13. Beara IN, Lesjak MM, Orcic DZ, Simin ND, Cetoyevic-Simin DD, Bozin B, Mimica-Dukic NM, 2012. Comparative analysis of phenolic profile, antioxidant, anti-inflammatory and cytotoxic activity of two closely-related Plantain species: *Plantago altissima* L. and *Plantago lanceolata* L. *LWT -Food Science and Technology* 47: 64-70.
14. Zimmer AR, Leonardi B, Miron D, Schapoval E, Oliveira JR, Gosmann G. 2012. Antioxidant and anti-inflammatory properties of *Capsicum baccatum*: from traditional use to scientific approach. *J Ethnopharmacol*, 139: 228-233.
15. Jansman AJM. 1993. Tannins in feedstuffs for simple stomached animals. *Nutr Res Rev* 6:209-236.
16. Thongkaew C, Gibis M, Hinrichs J, Weiss J. 2014. Polyphenol interactions with whey protein isolate and whey protein isolate-pectin coacervates. *Food Hydrocoll*, 41: 103-112.
17. Bourvellec CL, Renard, CMGC. 2012. Interactions between polyphenols and macromolecules: Quantification methods and mechanisms. *Crit Rev Food Sci Nutr*, 52:213-248.
18. Diniz A, Escuder-Gilabert L, Lopes NP, Villanueva-Camañas RM, Sagrado S, Medina-Hernández MJ. 2008. Characterization of interactions between polyphenolic compounds and human serum proteins by capillary electrophoresis. *Anal Bioanal Chem*, 391(2):625-632.
19. Hasni I, Bourassa P, Hamdani S, Samson G, Carpentier R, Tajmir-Riahi H. 2011. Interaction of milk a- and b-caseins with tea polyphenols. *Food Chem*, 126 (2): 630-639.
20. Loomis WD, Battaile J. 1966. Plant phenolic compounds and the isolation of plant enzymes. *Phytochemistry* 5:423-438.
21. Damodaran S. 1996. Amino acids, peptides, and proteins. In *Food chemistry*, Fennema O.R. (Ed.), Marcel Dekker, Inc. pp. 321-429.
22. Hagerman AE, Butler LG. 1978. Protein precipitation method for the quantification of tannins. *J Agric Food Chem*. 26:809-812.
23. Prigent SV, Voragen AG, Visser AJ, van Koningsveld GA, Gruppen H. 2007. Covalent interactions between proteins and oxidation products of caffeoylquinic acid (chlorogenic acid). *J Sci Food Agric*, 87(13): 2502-2510.
24. Charlton AJ, Baxter NJ, Khan ML, Moir AJG, Haslam E, Davies AP, Williamson MP. 2002. Polyphenol/peptide binding and precipitation. *J Agric Food Chem*, 50:1593-1601.
25. Oliveira A, Alexandre EMC, Coelho M, Lopes C, Almeida DPF, Pintado M. 2015. Incorporation of strawberries preparation in yoghurt: Impact on phytochemicals and milk proteins. *Food Chem*, 171: 370-378.
26. Sastry MCS, Rao MSN. 1990. Binding of CGA by the isolated polyphenol-free 11S protein of sunflower (*Helianthus annuus*) seed. *J Agric Food Chem*, 38, 2103-2110.
27. Hoffmann T, Glabasnia A, Schwarz B, Wisman KN, Gangwer KA, Hagerman AE. 2006. Protein binding and astringent taste of a polymeric procyanidin, 1,2,3,4,6-penta-O-galloyl-beta-D-glucopyranose, castalagin, and grandinin. *J Agric Food Chem*, 54, 9503-9509.
28. Kroll J, Rawel HM. 2001. Reactions of plant phenols with myoglobin: Influence of chemical structure of the phenolic compounds. *J Food Sci*, 66:48-58.
29. Yuksel Z, Avci E, Erdem YK. 2010. Characterization of binding interactions between green tea flavanoids and milk proteins. *Food Chem*, 121: 450-456.
30. Wang X, Zhang J, Lei F, Liang C, Yuan F, Gao Y. 2014. Covalent complexation and functional evaluation of (-)-epigallocatechin gallate and α -lactalbumin. *Food Chem*, 150:341-347.
31. Almajano MP, Delgado ME, Gordon MH, 2007. Changes in the antioxidant properties of protein solutions in the presence of epigallocatechin gallate. *Food Chem*, 101:126-130.
32. Soares S, Mateus N, Freitas V, 2007. Interaction of Different Polyphenols with Bovine Serum Albumin (BSA) and Human Salivary α -Amylase (HSA) by Fluorescence Quenching. *J Agric Food Chem*, 55:6726-6735.

33. Bartolome B, Estrella I, Hernandez MT, 2000. Interaction of low molecular weight phenolics with proteins (BSA). *J Food Sci*, 65(4): 617-621.
34. Ferrer-Gallego R, Gonçalves R, Rivas-Gonzalo JC, Escribano-Bail n MT, Freitas V, 2012. Interaction of phenolic compounds with bovine serum albumin (BSA) and α -amylase and their relationship to astringency perception. *Food Chem*, 135:651-658.
35. Zhang H, Yu D, Sun J, Guo H, Ding Q, Liu R., Ren F. 2014. Interaction of milk whey protein with common phenolic acids. *Journal of Molecular Structure*, 1058: 228-233.
36. Labuckas DO, Maestri DM, Perell M, Mart nez ML, Lamarque AL. 2008. Phenolics from walnut (*Juglans regia* L.) kernels: Antioxidant activity and interactions with proteins. *Food Chem*, 107: 607-612.
37. Jakobek L. 2015. Interactions of polyphenols with carbohydrates, lipids and proteins. *Food Chem*, 175:556-567.
38. Prigent SVE, Gruppen H, Visser AJWG, Van Koningsveld GAHD, Alfons GJV. 2003. Effects of non-covalent interactions with 5-o-caffeoylquinic acid (CGA) on the heat denaturation and solubility of globular proteins. *J Agric Food Chem*, 51:5088-5095.
39. Gallo M, Vinci G, Graziani G, Simone CD, Ferranti P. 2013. The interaction of cocoa polyphenols with milk proteins studied by proteomic techniques. *Food Res Int*, 54:406-415.
40. Naczek M, Townsend M, Zadernowski R, Shahidi F. 2011. Protein-binding and antioxidant potential of phenolics of mangosteen fruit (*Garcinia mangostana*). *Food Chem*, 128:292-298.
41. Budryn G, Palecz B, Rachwal-Rosiak D, Oracz J, Zaczynska D, Belica S, Navarro-Gonzalez I, Meseguer JMV, Perez-Sanchez H. 2015. Effect of inclusion of hydroxycinnamic and chlorogenic acids from green coffee bean in β -cyclodextrin on their interactions with whey, egg white and soy protein isolates. *Food Chem*, 168: 276-287.
42. Rawel HM, Czajka D, Rohn S, Kroll J. 2002. Interactions of different phenolic acids and flavonoids with soy proteins. *Int J Biol Macromol*, 30: 137-150.
43. Von Staszewski, M. V., Pilosof, A. M. R., & Jagus, R. J. (2011). Antioxidant and antimicrobial performance of different Argentinean green tea varieties as affected by whey proteins. *Food Chem*, 125, 186-192.
44. Ivanov V, Carr AC, Frei B. 2001. Red wine antioxidants bind to human lipoproteins and protect them from metal ion-dependent and -independent oxidation. *J Agric Food Chem*, 49(9): 4442-4449.
45. de Freitas V, Carvalho E, Mateus N. 2003. Study of carbohydrate influence on protein-tannin aggregation by nephelometry. *Food Chem*, 81:503-509.
46. Frazier RA, Papadopoulou A, Mueller-Harvey I, Kisson D, Green RJ. 2003. Probing protein-tannin interactions by isothermal titration microcalorimetry. *J Agric Food Chem*, 51:5189-5195.
47. Carvalho E, Povoas MJ, Mateus N, de Freitas V. 2006. Application of flow nephelometry to the analysis of the influence of carbohydrates on protein-tannin interactions. *Journal of Science and Food Agriculture*, 86:891-896.
48. Papadopoulou A, Frazier RA. 2004. Characterization of protein-polyphenol interactions. *Trends Food Science and Technology*, 15:186-190.
49. Horne J, Hayes J, Lawless HT. 2002. Turbidity as a measure of salivary protein reactions with astringent substances. *Chemical Senses*, 27:653-659.
50. Fickel J, Pitra Ch, Joest BA, Hofmann RR. 1999. A novel method to evaluate the relative tannin-binding capacities of salivary proteins. *Comp Biochem Physiol Part C Toxicol Pharmacol*, 122: 225-229.
51. Flaudrops C, Armstrong N, Raoult D, Chabrière E. 2015. Determination of the animal origin of meat and gelatin by MALDI-TOF-MS. *J Food Compos Anal*, 41: 104-112.
52. Rohn S. 2014. Possibilities and limitations in the analysis of covalent interactions between phenolic compounds and proteins. *Food Res Int*, 65:13-19.
53. Park YS, Polovka M, Martinez-Ayala AL, González-Aguilar GA, Ham KS, Kang SG, Park YK, Heo BG, Namiesnik J, Gorinstein S, 2015. Fluorescence studies by quenching and protein unfolding on the interaction of bioactive compounds in water extracts of kiwi fruit cultivars with human serum albumin. *Journal of Luminescence*, 160: 71-77.
54. Wang X, Liu F, Liu L, Wei Z, Yuan F, Gao Y. 2015. Physicochemical characterisation of β -carotene emulsion stabilised by covalent complexes of α -lactalbumin with (-)-epigallocatechin gallate or chlorogenic acid. *Food Chem*, 173:564-568.

BİTKİ KAYNAKLI FENOLİK BİLEŞİKLERİN ULTRASONİK DALGA DESTEKLİ EKSTRAKSİYONU

Özge Algan Cavuldak¹, Nilüfer Vural², R. Ertan Anlı³

¹Bülent Ecevit Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Zonguldak

²Ankara Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Ankara

³Ankara Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Ankara

Geliş tarihi / Received: 02.10.2015

Düzeltilerek Geliş tarihi / Received in revised form: 24.11.2015

Kabul tarihi / Accepted: 10.12.2015

Özet

Bitki kaynaklı gıdalarda yaygın olarak bulunan fenolik bileşikler doğal renklendirici ve koruyucu olarak gıda endüstrisinde geniş çaplı kullanılmaktadır. Ayrıca, serbest radikal temizleme yeteneklerine bağlı olarak kalp damar hastalıkları ve kanser gibi kronik dejeneratif hastalıkların gelişimini önlemektedir. Günümüzde biyoaktif fonksiyonlarına bağlı olarak fenolik bileşiklerin tüketimine yönelik ciddi bir eğilim söz konusudur. Bu durum güçlü antioksidan özellik gösteren polifenollerin çeşitli bitkisel materyallerden eldesi amacıyla yeni tekniklerin araştırılmasına sebep olmuştur. Geleneksel ekstraksiyonun uzun zaman alması ve çok fazla çözücüye ihtiyaç duyulması nedeniyle ultrasonik dalga destekli ekstraksiyon uygulaması son yıllarda geniş çaplı olarak araştırılmaktadır. Yapılan çalışmalarda bitkisel materyal ile etkileşime giren ses ötesi dalgaların materyalin fiziksel ve kimyasal özelliklerini değiştirerek ekstraksiyon veriminde ve ekstrakt kalitesinde artış sağladığı ortaya konmuştur. Bu çalışmada basit, hızlı, ucuz ve çevre dostu bir teknik olan ultrasonik dalga uygulaması ile fenolik bileşiklerin çeşitli bitkisel ürünlerden ekstraksiyonunun incelendiği araştırmalar derlenmiştir.

Anahtar kelimeler: Ultrasonik ses dalgası, fenolik bileşikler, ekstraksiyon.

ULTRASOUND ASSISTED EXTRACTION OF PLANT-DERIVED PHENOLIC COMPOUNDS

Abstract

Phenolic compounds which are broadly distributed in plant-derived foods have been widely used as natural colorants and preservatives in food industry. They also prevent the development of chronic degenerative diseases such as cardiovascular disease and cancer depending on the free radical scavenging ability. Nowadays, there is a serious tendency towards the consumption of phenolic compounds due to their bioactive functions. This trend provided the investigation of new techniques to extract polyphenols which have strong antioxidant properties obtained from plant materials. Recently, ultrasound assisted extraction has been widely reported since the conventional extraction is time consuming and requires large amount of solvent. The literature demonstrates that ultrasound provides increased yield extraction and quality of extracts with changing physical and chemical properties of plant material. This paper reviewed the studies on the extraction of phenolic compounds from various plant products with ultrasound which is simple, quick, inexpensive and environment friendly technique.

Keywords: Ultrasonic sound waves, phenolic compounds, extraction.

*Yazışmalardan sorumlu yazar / Corresponding author;

✉ ozge.ac@beun.edu.tr, ☎ (+90) 372 643 6601,

☎ (+90) 372 643 6604

GİRİŞ

Fenolik bileşikler; gıdaların renk, tat, koku gibi organoleptik özellikleri ve besinsel kalitesi üzerine etkileri, gıdalarda doğal renklendirici ve doğal antioksidan olarak alternatif kullanımı (1) ve son yıllarda sağlık üzerine olumlu etkilerinin ortaya çıkarılması nedeniyle oldukça önemli bileşiklerdir. Gıdalarda ransit tat ve aroma oluşumu, renk değişimi, besin değerinde azalma ile raf ömrünü kısaltan oksidasyonun kontrolü için yapay antioksidanların kullanımının sağlığa zararlı etkilerinden dolayı doğal antioksidanların kullanımı (2) yaygın olarak araştırılmaktadır. Bununla birlikte polifenoller serbest radikalleri temizleyerek ve oksidatif stresi azaltarak çok sayıda hastalığın oluşumunu engellemektedir. Antioksidan aktiviteleri (3) yanında antitümör (4), antikarsinojenik (5), antibakteriyel (6), antiviral (7) antitümör (8), antiinflamatuvar (9) özelliklere sahip olan fenolik bileşiklerin yeterli miktarda tüketiminin kanser, kardiyovasküler ve nörodejeneratif hastalıkların oluşum riskini azalttığı çok sayıda epidemiyolojik çalışma ile saptanmıştır (10, 11). Yapılan araştırmalarda bu hastalıkların azalan oranı ile meyve ve sebze tüketimi arasında açık ve önemli bir pozitif ilişki gösterilmiştir. Buna bağlı olarak son yıllarda fenolik bileşiklerin yüksek oranda bulunduğu meyve ve sebze tüketimi de artmıştır (12). Yüksek fenolik içeriğe sahip meyveler daha yüksek antioksidan kapasiteye sahiptirler (13). Bununla birlikte fenolik maddeler sadece meyve sebzelerde değil ayrıca baklagiller, tahıllar, zeytin, çikolata ve çay, şarap, bira, kahve gibi içeceklerde de bulunmaktadır. Bitkisel âlemde geniş olarak dağılmış olup bitkilerin ikincil metabolitleri olan polifenoller grubuna ait yaklaşık 8000 bileşik bulunmaktadır. Bu bileşiklerin her biri genel bir yapısal özellik göstermekte olup en az bir hidroksil grubu içeren bir veya daha fazla aromatik halkaya sahiptir. Bu halkaya fenol adı verilir. Fenolik bileşikler içerdikleri fenol halkası sayısına bağlı olarak sınıflandırılır. Başlıca grupları; flavonoidler, fenolik asitler, tanenler (hidrolize ve kondanse tanenler) ve daha az bulunan stilbenler ve lignanlardır (14).

Beslenmemizde en fazla yer alan fenolik bileşikler; fenolik asitler (benzoik ve sinamik asitler) ve flavonoidlerdir. Flavonoidler merkez C halkasındaki değişime göre flavonlar, flavonoller, flavanoller, flavanonlar, izoflavonlar ve antosiyaninler şeklinde altı alt gruba ayrılır (15). Fenolik asitler ise hidroksibenzoik ve hidroksisinamik asitler olarak incelenmektedir. Ana iskelet aynı kalsa da

aromatik halka üzerindeki hidroksil gruplarının sayısı ve yeri farklılık sağlamaktadır (16). Hidroksibenzoik asitler genel olarak C6-C1 yapısına sahip gallik, p-hidroksibenzoik, protokateşuik, vanilik ve şirincik asitleri içerir. Diğer taraftan hidroksisinamik asitlerin (C6-C3) en yaygınları; kafeik, ferulik, p-kumarik ve sinapik asittir (17). Tanenler, yüksek moleküllü bileşikler olup hidrolize tanenler ve kondense tanenler olarak gruplanmaktadır. Kondense tanenler (proantosiyanidinler) polimerik flavonoidler olup bu grupta flavan-3-ol'ler, epikateşin ve kateşin en fazla çalışılan proantosiyanidinlerdir. Hidrolize tanenler ise gallik asidin türevleridir (18).

Çoğu meyve, sebze, tahıl, çiçek ve bitkiye turuncu, kırmızı, mor ve mavi renk veren antosiyaninler sağlık üzerine yararları ve doğal gıda renklendirici olarak kullanımına bağlı olarak fenolik bileşiklerin dikkat çeken bir grubunu oluşturmaktadır. Bazı yapay gıda boyalarının yasaklanması nedeniyle parlak çekici renklere sahip olan ve suda kolay çözünen antosiyaninler önemli bir alternatif haline gelmiştir. Antosiyaninler gıda, ilaç ve kozmetik endüstrilerinde yüksek kullanım potansiyeline sahiptir ancak kısmi kararsızlık ve düşük ekstraksiyon yüzdelere bağlı olarak kullanımları sınırlıdır. Bu nedenle son yıllarda antosiyaninler ve diğer fenolik bileşiklerin ekstraksiyonu için bazı yeni ekstraksiyon teknikleri geliştirilmektedir (19).

Fenolik bileşiklerin izolasyonu, tanımlanması ve kullanımında ekstraksiyon önemli bir aşamadır. Fenolik bileşiklerin ekstraksiyonu için kullanılan klasik yöntem genellikle çözücü ekstraksiyonudur. Ancak pahalı ve sağlığa zararlı organik çözücülerin fazla miktarda kullanılması, atık sorunun ortaya çıkması, ekstrakt içinde çözücü kalması, ekstraksiyon süresinin uzun olması ve buna bağlı olarak polifenollerin kaybı gibi dezavantajları söz konusudur (1, 12). Dolayısıyla ekstraksiyon süresini kısaltan, organik çözücü tüketimini azaltarak çevre kirliliğini önleyen yeni ekstraksiyon tekniklerine olan ihtiyaç giderek artmaktadır. Bu teknikler arasında mikrodalga destekli ekstraksiyon (20), kritikaltı su ekstraksiyonu (21), süperkritik akışkan ekstraksiyonu (22), basınçlı akışkan ekstraksiyonu (23), ultrasonik ekstraksiyon (24) sayılabilir.

Bu derlemede fenolik bileşiklerin eldesinde geleneksel ekstraksiyon yöntemine kıyasla daha hassas, seçici, hızlı ve çevre dostu olması yanında yüksek ekstrakt verimi sağlaması gibi avantajları ile son yıllarda dikkat çeken ultrasonik dalga destekli ekstraksiyonun incelenmesi amaçlanmaktadır.

Gıda Teknolojisinde Ultrasonik Dalga Uygulaması

Ultrasonik ses dalgaları insan kulağının işitebileceğinin üzerindeki ses dalgalarıdır. Gıda teknolojisinde genel olarak 20 kHz ile 10 MHz frekans aralığındaki ultrasonik ses dalgası ekipmanları kullanılmaktadır (25, 26). Ultrasonik dalga uygulaması, gıda endüstrisinde düşük enerjili ve yüksek enerjili uygulama olarak iki gruba ayrılmaktadır. Bu sınıflandırmada üretilen enerji miktarı en önemli kriter olup ses gücü (W), ses yoğunluğu (W/m²) veya ses enerji yoğunluğu (W.s/m³) ile tanımlanmaktadır. Düşük enerjili ultrasonik uygulamada 1 W/cm²'den düşük ses yoğunluğu ve 100 kHz'den yüksek frekans kullanılırken, yüksek enerjili ultrasonik uygulamada 1 W/cm²'den yüksek ses yoğunluğu ve 18-100 kHz gibi daha düşük frekans aralığı kullanılmaktadır (27). Kullanımı daha eskiye dayanan yüksek frekans düşük enerjili ultrasonik uygulamada ultrasonik dalgaların geçtiği materyalin özelliklerinde fiziksel ve kimyasal değişime neden olmaz. Yüksek frekans düşük enerjili ultrasonik uygulama en yaygın olarak gıdaların fizikokimyasal özelliklerinin belirlenmesinde kullanılmaktadır. Düşük frekans yüksek enerjili uygulama ise gıdanın özelliklerini fiziksel veya kimyasal olarak değiştirmek amacıyla kullanılmaktadır (28). Son yıllarda gıda teknolojisinde kristalizasyon, emülsifikasyon, gaz giderme, kurutma, ekstraksiyon, filtrasyon, dondurma, homojenizasyon, et gevrekleştirme, sterilizasyon gibi çok sayıda proseste potansiyel kullanımı tanımlanan yüksek enerjili ultrasonik uygulamalar geniş çaplı ticari kullanım için gelecek vaat etmektedir (29, 30). Bunlar arasında özellikle ultrasonik ekstraksiyon günümüzde endüstriyel olarak uygulanabilir, ekonomik, basit, etkili bir alternatif yöntem olarak önerilmektedir (31, 32, 33).

Bitki Kaynaklı Örneklerden Fenolik Bileşiklerin Ultrasonik Dalga Destekli Ekstraksiyonu İçin Uygulamalar

Bitkisel dokulardan organik bileşiklerin ekstraksiyonu ultrasonik dalga kullanımı ile önemli derecede geliştirilmiştir. Ultrasonik dalganın mekanik etkileri, çözgenin hücresel materyal içine daha fazla nüfuz etmesini sağlayarak kütle transferini hızlandırmakta ayrıca hücre duvarlarının hasar görmesi ile hücre içeriğinin serbest kalmasını kolaylaştırmaktadır (29, 34, 35). Ayrıca, ultrasonik ekstraksiyonda kullanılan ılımlı koşulların çoğu biyoaktif bileşiğin yapısal/moleküler ve fonksiyonel özelliklerinde ciddi bir değişime neden olmaması özellikle ısıya duyarlı gıda bileşenleri söz konusu olduğunda

oldukça önemli hale gelmektedir (25). Son yıllarda fenolik bileşik ekstraksiyonunda ultrasonik ses dalgası kullanımını araştıran pek çok çalışma yapılmıştır. Özellikle fenolik bileşiklerce zengin çeşitli meyve ve sebzelerde ultrasonik dalga uygulaması ile ekstraksiyon denemeleri gerçekleştirilmiştir. Bu araştırmalar arasında sağlık yararlarına bağlı olarak üzüm ve üzüm ürünleri başta gelmektedir. Kırmızı üzümde toplam fenolik bileşik, kondense tanen ve antosiyanin ekstraksiyonu üzerine yapılan çalışmada klasik maserasyona alternatif olarak ultrasonik ses dalgası destekli ekstraksiyonun uygulanabilirliği araştırılmıştır. Ekstraksiyon çözücüsü olarak metanol-su karışımının kullanıldığı ultrasonik ekstraksiyon (6 dakika) ile klasik ekstraksiyona (60 dakika) kıyasla çok daha kısa sürede daha yüksek verim elde edilmiştir (36). En yaygın tüketilen meyveler arasında bulunan üzümün özellikle kabuk ve çekirdeği fenollerce zengindir. Dört çeşit kırmızı Portekiz üzümünün kabuğundan flavonoidlerin ekstraksiyonu ultrasonikasyon ile gerçekleştirilmiş, ekstraksiyon çözücüsü olarak metanol içinde hidroklorik asit kullanılmıştır. Bu işlem ile azalan ultrasonikasyon süresine bağlı olarak fenolik bileşiklerin istenmeyen bozulması engellenmiş, böylece kırmızı üzüm kabuğunda başlıca antosiyaninlerin yer aldığı flavonoid ekstraksiyonu geliştirilmiştir (37). Ghafoor ve ark. (38) tarafından Campbell Early üzüm çekirdeğinde fenolik bileşik, antosiyanin ve antioksidanların maksimum ekstraksiyonu için ultrasonik dalga kullanılarak yapılan çalışmada ise etanol konsantrasyonu, ekstraksiyon sıcaklığı ve süresi yanıt yüzey yöntemi (RSM) kullanılarak optimize edilmiştir. Optimum koşullar; maksimum toplam fenolik bileşik (5.44 mg GAE/100 mL) için % 53.15 etanol, 56.03 °C sıcaklık, 29.03 dakika süre; maksimum antioksidan aktivite (12.31 mg/mL) için % 53.06 etanol, 60.65 °C sıcaklık ve 30.58 dakika; maksimum toplam antosiyanin (2.28 mg/mL) için % 52.35 etanol, 55.13 °C sıcaklık, 29.49 dakika olarak belirlenmiştir. Bahsedilen koşullar altında üzüm çekirdeği ekstraktında belirlenen deneysel toplam fenolikler 5.41 mg GAE/100 mL, antioksidan aktivite 12.28 mg/mL ve toplam antosiyanin 2.29 mg/mL olarak saptanmış ve tahmin edilen değerlere uygun olduğu görülmüştür. Ekstraksiyon değişkenleri özellikle ekstraksiyon süresi ve sıcaklığı tüm bileşiklerin ultrasonik dalga destekli ekstraksiyonunu yüksek oranda etkilemiş ve bileşiklerin içerikleri ile yüksek korelasyon göstermiştir.

Meyve, sebze ve çeşitli bitkilerin tarımsal ve endüstriyel atıkları doğal antioksidanların önemli bir kaynağıdır (39). Gıda sanayinde meyve ve sebzelerin işlenmesi sonunda oluşan ve yan ürün olarak adlandırılan atıklar önemli miktarda fenolik madde içermektedir. Dünya çapında yüksek miktarda gerçekleştirilen üzüm ve şarap üretimi, kabuk ve çekirdekleri de içine alan büyük miktarda tarımsal atığa neden olmaktadır (40). Son birkaç yılda şarap fabrikalarının önemli bir yan ürünü olan üzüm cibresinden polifenollerin eldesi üzerine çok sayıda çalışma yapılmıştır. Üzüm cibresinde ultrasonik ekstraksiyonun etkilerinin araştırıldığı bir çalışmada, ultrasonikasyon süresi, çalkalamalı sıcak su banyosunda (45°C) bekletme süresi ve çözücü bileşiminin özütleme sürecine ve elde edilen fenolik madde miktarına etkisi yanıt yüzey yöntemiyle incelenmiştir. Elde edilen ekstraktlardaki en yüksek fenolik içerik (47.2 mg GAE/g un), çözücü olarak % 30 etanol kullanıldığında, 6 dakika sonikasyon sonunda 45 °C'lik çalkalamalı su banyosunda 12 dakika bekletilerek elde edilmiştir. Ultrasonikasyon ve çalkalamalı su banyosu uygulaması ile daha kısa sürede kütle transferini artırarak fenolik bileşiklerin ekstraksiyon veriminin arttığı saptanmıştır (41). Gonzalez-Centeno ve ark. (42) tarafından gerçekleştirilen benzer bir araştırmada üzüm cibresinde fenolik bileşiklerin ve antioksidan kapasitenin ekstraksiyon oranı üzerine hem sıcaklık (20, 35, 50 °C) hem de ultrasonik dalga kullanımının etkisi araştırılmıştır. Ultrasonik işlem ile ekstraksiyon geleneksel ekstraksiyona kıyasla 20, 35 ve 50 °C'de yaklaşık 3, 4 ve 8 kat daha az süre gerektirmiştir. Daha düşük sıcaklıkta ve daha kısa sürede benzer fenolik bileşik ve antioksidan özelliklere sahip ekstraktların eldesi sağlanmıştır.

Şarap üretiminden elde edilen diğer bir yan ürün şarap tortusudur. Fermentasyon sonrası veya depolama sırasında şarap tankının tabanında oluşan şarap tortusu, şarap kalitesini geliştirmek amacıyla yıllandırma sırasında kullanılabilir. Tortu üzerinde yıllandırmanın şarabın burukluk ve acılığını azalttığı, yapı ve gövdesini geliştirdiği ve renk stabilitesini artırdığı belirtilmiştir (43, 44). Kırmızı şaraptan elde edilen şarap tortusu antosiyaninler başta olmak üzere fenolik bileşikleri yüksek oranda içermektedir. Suda çözünürlüğü, parlak çekici renkleri ve farmakolojik özelliklerine bağlı olarak antosiyaninler gıda endüstrisinde oldukça ilgi çekmektedir (45). Dolayısıyla şarap tortusundan antosiyaninleri de içeren fenolik bileşiklerin ekstraksiyonu şarapçılık yan ürünlerinin ekonomik değerini artırması açısından önemli görülmektedir. Şarap tortusundan fenolik bileşiklerin ultrasonik ses dalgası destekli ekstraksiyonu ve elde edilen ekstraktların stabilitesi üzerine yapılan

çalışmada 40 kHz frekansta 48 W/L yoğunlukta çalışılmıştır. Toplam fenol ve toplam antosiyanin ekstraksiyon verimi üzerine ekstraksiyon süresi, sıcaklığı, çözücü/katı oranı ve solvent kompozisyonunun etkileri değerlendirilmiştir. Optimum koşullar altında belirlenen toplam fenolik (58.76 mg/g) ve toplam antosiyanin (6.69 mg/g) verimlerinin tahmin edilen değerlere uygun olduğu, ayrıca geleneksel maserasyona göre daha fazla miktarda toplam fenol ve toplam antosiyanin ekstrakte edildiği belirtilmiştir (46).

Gıda işleme sırasında ortaya çıkan atıkların değerlendirilmesi; çevre kirliliğini önlemesi yanında, ekonomik açıdan katma değer yaratması açısından önemlidir. Kabuk ve çekirdek artıklarından oluşan turunçgil yan ürünleri de fenolik bileşiklerin önemli bir kaynağıdır (47). Ancak fenolik bileşikler ışık, ısı ve oksijene karşı oldukça hassastır. Dolayısıyla fenolik bileşiklerin stabilitesini korumak amacıyla etkili bir ekstraksiyon yöntemi saptamak oldukça önemlidir. Fenolik bileşiklerin turunçgil kabuklarından ekstraksiyonu için birçok teknik değerlendirilmiştir. Bunlar arasında ultrasonikasyon tekniğinin incelendiği bir çalışmada, turunçgil kabuklarından sinamik asit ve benzoik asit gruplarına ait yedi adet fenolik asidin ekstraksiyon verimi üzerine süre, sıcaklık ve ultrasonik güç gibi değişkenlerin etkisi araştırılmıştır. Çalışma sonucunda ultrasonik ekstraksiyon ile ekstraksiyon süresinde ve sıcaklıkta azalma ile fenolik asitlerin veriminde artış saptanmıştır. Bu durum bitkisel materyallerden termal olarak kararsız bileşiklerin ekstraksiyonu için özellikle avantaj sağlamaktadır. Çünkü artan ekstraksiyon sıcaklığı ve süresi ile fenolik bileşiklerin veriminde azalma görülmekte, bu durumun fenolik bileşiklerin ısıl bozunması veya polimerizasyon reaksiyonlarına bağlı olabileceği düşünülmektedir (48). Cheok ve ark. (49) tarafından yapılan çalışmada tropikal bir meyve olan Mangosten (*Garcinia mangostana* L.) kabuğundan toplam antosiyanin ve toplam fenolik bileşiklerin ekstraksiyon verimleri, ultrasonik işlemin genlik ve süresinde değişiklik yapılarak optimize edilmiştir. 15 dakikalık sonikasyon süresi ve % 20 genlikte metanol sıvı çözücüsü kullanılarak en yüksek toplam monomerik antosiyanin (2.92 mgcy-3-glu/g kabuk tozu) kazanımı sağlanırken, 25 dakika ve % 80 genlikte etanol çözeltisi kullanılarak en yüksek toplam fenolik bileşik (245.78 mg GAE/g kabuk tozu) kazanımı elde edilmiştir. Toplam antosiyanin ve toplam fenolik veriminin diğer yöntemlere kıyasla sırasıyla % 45.6 ve % 8.8 arttığı gözlenmiştir. Dolayısıyla ultrasonik uygulamanın fenolik bileşiklere göre antosiyanin ekstraksiyonunda daha etkili olduğu ve dolayısıyla endüstride mangosten kabuk tozundan antosiyaninlerin

ekstraksiyonunda kullanılabileceği önerilmiştir. Tahıl endüstrisinin önemli bir yan ürünü olan buğday kepeği dünya çapında büyük miktarda üretilmektedir. Buğday ve kısımlarının antioksidan özelliklerini değerlendirmek amacıyla çeşitli araştırmalar yürütülmüştür. Tahıl tanesi, kepek ve unda yapılan çalışmada kepeğin fenolik içeriği en yüksek bulunmuştur (50). Bununla birlikte buğday kepeğinden fenolik bileşiklerin verimli ekstraksiyonu üzerine sınırlı çalışma bulunmaktadır. Wang ve ark.'nın (51) buğday kepeğinde yaptıkları araştırmada ekstraksiyon süresi, sıcaklığı ve çözücü konsantrasyonu gibi parametreler yanıt yüzey yöntemi kullanılarak optimize edilmiş ve en uygun işlem % 64'lük etanolle 60 °C'de 25 dakika süreyle uygulanan ultrasonik ekstraksiyonla elde edilmiştir. Belirtilen koşullar altında deneysel toplam fenolik madde içeriği 3.12 mg gallik asit/g buğday kepeği olup, tahmin edilen içeriğe oldukça uygundur. Özellikle ekstraksiyon süresinin ekstraktların fenolik içeriğini oldukça etkilediği vurgulanmıştır.

Ultrasonik dalga destekli ekstraksiyon yüksek verimlilik, düşük enerji gereksinimi ve düşük su tüketimi nedeniyle klasik ekstraksiyon yöntemleri ile kıyaslandığında iyi bir alternatif teknik olarak karşımıza çıkmaktadır. Geleneksel soxhlet yöntemi yerine ultrasonik dalga destekli ekstraksiyon kullanımı ilaç, kimyasal ve gıda endüstrilerinde artan oranda kullanılmaktadır. Herrera ve Luque de Castro 2005 yılında çilek örneklerinden fenolik bileşiklerin ekstraksiyonu üzerine yaptıkları çalışmada, benzer miktarda fenolik bileşikleri ultrasonik ekstraksiyon ile 2 dakikada, konvensiyonel yöntemle 20 saatte, süperkritik akışkan ekstraksiyonu ile 3 saatte elde etmiştir (52). Bir başka çalışmada kırmızı ahudududan antosiyaninlerin optimum ekstraksiyon verimini saptamak için ultrasonik ses dalgası uygulanmış ve çözücü/materyal oranı, ultrasonik güç ve ekstraksiyon süresi gibi parametreler RSM ile optimize edilmiştir. 400 W ultrasonik güçte 200 saniye süresince çözücü/örnek oranı 4/1 olarak ayarlandığında, ekstrakttaki antosiyanin oranının %78.13'e ulaştığı saptanmıştır. Ultrasonik dalga destekli ekstraksiyonun kırmızı ahudududan antosiyaninlerin ekstraksiyonu için daha hızlı ve etkili olduğu belirtilmiştir (53). Ispanak yapraklarında Altemimi ve ark. (54) tarafından yapılan araştırmada çeşitli frekans, sıcaklık, güç ve uygulama süreleri denenerak ultrasonik uygulamanın toplam fenol, toplam flavonoid ve antioksidan aktivite üzerine etkisi incelenmiştir. Optimum ekstraksiyon koşulları 37 kHz frekansta, % 50 güçte, 30 dakikada ve 40 °C sıcaklıkta gerçekleştirilen ekstraksiyon ile elde edilmiş, ekstrakte edilen fenolik bileşik miktarının arttığı görülmüştür. Ayrıca ultrasonik dalga destekli polifenol ekstraksiyonunun

kullanılan çözücü miktarının azalması ve uzun ekstraksiyon süresinden kaçınılmasına bağlı olarak düşük maliyetli bir yöntem olduğu vurgulanmıştır. Çalışmanın sonuçları ıspanaktan fenolik bileşiklerin ekstraksiyonu için ultrasonik dalga uygulamasının güvenilir ve uygulanabilir bir yöntem olduğunu göstermiştir.

Flavonoidlerin bir alt grubu olan izoflavonlar pek çok bitkide bulunmakta, östrojenik ve fungitoksik aktiviteleri gibi biyolojik etkilerine bağlı olarak çeşitli araştırmaların temelini oluşturmaktadır. Hızlı ve güvenilir bir teknik olduğu vurgulanan ultrasonik ekstraksiyon soya fasulyesinden izoflavonları ayırmada başarıyla kullanılmıştır. Daidzin, glisitin, genistin ve malonil genistin gibi izoflavon türevlerinin ekstraksiyonundaki verimliliğin saptanması amacıyla farklı çözücüler ve ekstraksiyon sıcaklıkları kullanılarak geleneksel ekstraksiyon ve ultrasonik ekstraksiyon karşılaştırılmıştır. 60 °C'de % 50'lik etanol:su çözeltilisiyle 20 dakika süresince uygulanan ultrasonikasyon sonucunda izoflavonlar soya fasulyesinden ekstrakte edilmiştir. Ekstraksiyonun verimliliği kullanılan çözücüye bağlı olarak ultrasonik dalga uygulamasıyla geliştirilmiş, etanol:su (% 50) çözeltilisi; yüksek verimlilik, düşük maliyet, düşük toksisite ve çevresel uygunluğundan dolayı en iyi çözücü olarak belirlenmiştir. Çalışma sonucunda benzer ekstrakt verimi alınması nedeniyle ultrasonik banyonun ultrasonik proba alternatif olarak kullanılabileceği vurgulanmıştır (35).

Ultrasonik dalga destekli ekstraksiyonda kullanılan ekipmanların satın alma ve bakım maliyetlerinin düşük olması bu yöntemin pilot çaplı uygulamalardan sonra endüstriyel kullanıma uygulanmasını önermektedir. Başlıca oleuropein ve diğer fenolik antioksidanlarca zengin zeytin yaprağından biyofenollerin ultrasonik destekli ekstraksiyonunda optimum koşullarda hedef analitlerin (oleuropein, verbacoside, apigenin-7-glukozit ve luteolin-7-glukozit) ekstraksiyonu etanol-su karışımı gibi toksik olmayan çözücülerin kullanımıyla 25 dakika içinde sağlanırken geleneksel yöntemle 24 saat sürmüştür. Bu belirgin artışın partikül bozunmasıyla katı ve sıvı faz arasında artan yüzey alanına bağlı olabileceği düşünülmüştür. Ayrıca ultrasonik radyasyonun neden olduğu sıcaklıkta görülen hafif artış ile hedef analitlerin bozunmasının söz konusu olmadığı vurgulanmıştır (55). Zeytin yapraklarında yapılan diğer çalışmada kurutulmuş ve öğütülmüş yapraklardan saf su ile 30-80 °C sıcaklık aralığında ultrasonikasyon yöntemi ile ekstrakt elde edilmiş ve ekstraksiyon prosesinin kinetiği ikinci dereceden hız denklemi ile modellenmiştir. Sonuç olarak fenolik madde miktarının 60 °C sıcaklığa kadar artış gösterdiği ve deneysel verilerin kinetik modellerle uyumlu olduğu

görülmüştür. Ancak ekstraktların toplam fenolik madde miktarı ile antioksidan aktiviteleri arasında negatif bir korelasyon olduğu, bu durumun ekstraksiyon süresinin uzamasından kaynaklanan olumsuzluklardan ileri geldiği düşünülmüştür (56). Fenolik bileşiklerin önemli diğer bir kaynağı da dünya çapında eski çağlardan beri halk arasında ilaç olarak kullanılan bazı şifalı bitkilerdir. Antioksidanlarca zengin bitkilerden elde edilen ekstraktlar fonksiyonel özelliklerine bağlı olarak oldukça ilgi çekmektedir. Çeşitli bitkilerden biyoaktif maddelerin ekstraksiyonunda en ideal ekstraksiyon koşullarının belirlenebilmesi amacıyla yapılan çalışmalar arasında avantajlarına bağlı olarak ultrasonikasyon son yıllarda tercih edilen bir yöntemdir. Wang ve ark. (57) tarafından Çin'de geleneksel tıpta kullanılan ve yüksek miktarda flavonoid içerdiği belirtilen *Inula belenium* bitkisinden fenolik bileşiklerin ultrasonik dalga destekli ekstraksiyonu üzerine yapılan çalışmada; etanol konsantrasyonu, ultrasonik süre, katı-sıvı oranı, ekstraksiyon sayısı gibi işlem parametreleri incelenmiştir. En uygun çalışma koşulları; % 30'luk etanol:su konsantrasyonu, 1:20 katı:sıvı oranı, 2 kez ekstraksiyon ve 30 dakika ekstraksiyon süresi şeklinde belirlenmiş ve bu koşullarda toplam fenolik bileşik ve klorojenik asit verimi sırasıyla 6.13 ± 0.58 ve 1.32 ± 0.17 mg/g olarak saptanmıştır. Çalışmanın sonuçları ultrason destekli ekstraksiyon yönteminin toplam fenolik bileşiklerin ekstraksiyonu için uygun ve ekonomik bir yöntem olduğunu göstermiştir. Huang ve ark. (58) tarafından yapılan benzer bir çalışmada, yanıt yüzey yöntemi ile *Folium eucommiae*'den flavonoidlerce zengin ekstrakt eldesi için ultrason destekli ekstraksiyonun optimizasyonu gerçekleştirilmiş ve bu yöntem ısı, mikrodalga destekli ve enzim destekli ekstraksiyon yöntemleri ile kıyaslanmıştır. Çözücü olarak % 40 etanol:su, 1:60 katı:lipit oranı ve 70 dakika ekstraksiyon ile flavonoidlerin en yüksek ekstraksiyon oranı % 17.2'ye ulaşmıştır. Bu değer ısı ile, mikrodalga destekli ve enzim destekli ekstraksiyonlara oranla daha yüksek verim sağladığı belirtilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre *F. eucommiae*'nin flavonoidleri gıda endüstrisinde koruyucu antioksidan olarak ayrıca sağlık açısından oksidatif hasara karşı etkili olarak kullanılabileceği vurgulanmıştır. Ekinezya (*Echinacea purpurea* L.) ekstraktlarının veriminin araştırıldığı ayrıca antioksidan ve antimikrobiyel aktivitelerinin klasik ekstraksiyon ile kıyaslandığı bir çalışmada ise ultrasonik ekstraksiyonun *E. purpurea* L.'den elde edilen ekstrakt verimi üzerine pozitif etkisi olduğu ancak toplam fenolik bileşik ve flavonoid içeriği üzerine negatif etkisi olduğu belirtilmiştir. Bu durum bazı biyoaktif bileşiklerin sonikasyon

sırasında oluşan yüksek reaktiviteye sahip hidroksil radikalleri ile etkileşime girmesi sonucunda bozunması şeklinde açıklanmıştır (59).

SONUÇ

Sağlık yararları çok sayıda çalışma ile saptanan fenolik bileşiklerin çeşitli bitkisel materyallerden ekstrakte edilerek kullanımı gıda ve ilaç endüstrisinde oldukça ilgi çeken bir konudur. Polifenollerin ekstraksiyonu amacıyla basit, ucuz, düşük su ve çözücü tüketimine bağlı olarak çevre dostu, yüksek ekstrakt kalitesi ve verimini daha kısa sürede sağlayan ultrasonik dalga destekli ekstraksiyonun geleneksel ekstraksiyon tekniğine iyi bir alternatif olup yakın gelecekte çok daha geniş alanda kullanılabileceği düşünülmektedir. Bununla birlikte, ultrasonik ekstraksiyon uygulamasında en ideal ekstraksiyon koşullarının belirlenebilmesi amacıyla akademik ve endüstriyel açıdan ileri çalışmalar yapılmalıdır.

KAYNAKLAR

1. Ignat I, Volf I, Popa VI. 2011. A critical review of methods for characterisation of polyphenolic compounds in fruits and vegetables. *Food Chem*, 126, 1821-1835.
2. Maqsaad S, Benjakul S, Shahidi F. 2013. Emerging role of phenolic compounds as natural food additives in fish and fish products. *Crit Rev Food Sci Nutr*, 53, 162-179.
3. Sreeramulu D, Raghunath M. 2010. Antioxidant activity and phenolic content of roots, tubers and vegetables commonly consumed in India. *Food Res Int*, 43, 1017-1020.
4. Kumar S, Gautam S, Sharma A. 2013. Identification of antimutagenic properties of anthocyanins and other polyphenols from rose (*Rosa centifolia*) petals and tea. *J Food Sci*, 78 (6), 948-954.
5. Sahpazidou D, Geromichalos GD, Stagos D, Apostolou A, Haroutounian SA, Tsatsakis AM, Tzanakakis GN, Hayes AW, Kouretas D. 2014. Anticarcinogenic activity of polyphenolic extracts from grape stems against breast, colon, renal and thyroid cancer cells. *Toxicol Lett*, 230 (2), 218-224.
6. Cueva C, Mingo S, Munoz-Gonzalez I, Bustos I, Requena T, Del Campo R, Mart n-Alvarez PJ, Bartolome B, Moreno-Arribas MV. 2012. Antibacterial activity of wine phenolic compounds and oenological extracts against potential respiratory pathogens. *Lett Appl Microbiol*, 54 (6), 557-563.
7. Yang ZF, Bai LP, Huang W, Li XZ, Zhao SS, Zhong NS, Jiang ZH. 2014. Comparison of in vitro antiviral activity of tea polyphenols against influenza A and B viruses and structure-activity relationship analysis. *Fitoterapia*, 93, 47-53.

8. Sun T, Chen QY, Wu LJ, Yao XM, Sun XJ. 2012. Antitumor and antimetastatic activities of grape skin polyphenols in a murine model of breast cancer. *Food Chem Toxicol*, 50 (10), 3462-3467.
9. Kleemann R, Verschuren L, Morrison M, Zadelaar S, Erk MJ, Wielinga PY, Kooistra T. 2011. Anti-inflammatory, anti-proliferative and anti-atherosclerotic effects of quercetin in human *in vitro* and *in vivo* models. *Atherosclerosis*, 218 (1), 44-52.
10. Geybels MS, Verhage BAJ, Arts ICW, Schooten FJ, Goldbohm RA, Brandt PA. 2013. Dietary Flavonoid Intake, Black Tea Consumption, and Risk of Overall and Advanced Stage Prostate Cancer. *Am J Epidemiol*, 177 (12), 1388-1398.
11. Van Dam, RM, Naidoo N, Landberg R. 2013. Dietary flavonoids and the development of type 2 diabetes and cardiovascular diseases: review of recent findings. *Curr Opin Lipidol*, 24, 1, 25-33.
12. Garcia-Salas P, Morales-Soto A, Segura-Carretero A, Fernández-Gutiérrez A. 2010. Phenolic-compound-extraction systems for fruit and vegetable samples. *Molecules*, 15, 8813-8826.
13. Vieira FGK, Borges GDSC, Copetti C, Pietro PF, Nunes EC, Fett R. 2011. Phenolic compounds and antioxidant activity of the apple flesh and peel of eleven cultivars grown in Brazil. *Sci Hortic (Amst)*, 128, 3, 261-266.
14. Dai J, Mumper RJ. 2010. Plant phenolics: Extraction, analysis and their antioxidant and anticancer properties. *Molecules*, 15, 7313-7352.
15. Tsao R. 2010. Chemistry and Biochemistry of Dietary Polyphenols. *Nutrients*, 2, 1231-1246.
16. Robbins RJ. 2003. Phenolic acids in foods: An overview of analytical methodology. *J Agric Food Chem*, 51, 2866-2887.
17. Bravo L. 1998. Polyphenols: Chemistry, dietary sources, metabolism, and nutritional significance. *Nutr Rev*, 56, 317-333.
18. Hagerman AE. 2002. Tannin Handbook, Department of Chemistry and Biochemistry, Miami University, USA.
19. Azmir J, Zaidul ISM, Rahman MM, Sharif KM, Mohamed A, Sahena F, Jahurul MHA, Ghafoor K, Norulaini NAN, Omar AKM. 2013. Techniques for extraction of bioactive compounds from plant materials: A review. *J Food Eng*, 117, 4, 426-436.
20. Routray W, Orsat V. 2012. Microwave-assisted extraction of flavonoids: A review. *Food Bioprocess Tech*, 5, 409-424.
21. Aliakbarian B, Fathi A, Perego P, Dehghani F. 2012. Extraction of antioxidants from winery wastes using subcritical water. *J Supercrit Fluids*, 65, 18-24.
22. Castro-Vargas HI, Rodríguez-Varela LI, Ferreira SRS, Parada-Alfonso F. 2010. Extraction of phenolic fraction from guava seeds (*Psidium guajava* L.) using supercritical carbon dioxide and co-solvents. *J Supercrit Fluids*, 51, 319-324.
23. Santos DT, Veggi PC, Meireles MAA. 2012. Optimization and economic evaluation of pressurized liquid extraction of phenolic compounds from jaboticaba skins. *J Food Eng*, 108 (3), 444-452.
24. Zou, TB, Wang M, Gan RY, Ling WH. 2011. Optimization of ultrasound-assisted extraction of anthocyanins from mulberry, using response surface methodology. *Int J Mol Sci*, 12 (5), 3006-3017.
25. Soria AC, Villamiel M. 2010. Effect of ultrasound on the technological properties and bioactivity of food: A review. *Trends Food Sci Tech*, 21, 323-331.
26. Ergün AR, Baysal T, Bozkır H. 2013. Ultrases yöntemi ile karotenoitlerin ekstraksiyonu. *GIDA*, 38 (4), 239-246.
27. Knorr D, Zenker M, Heinz V, Lee D. 2004. Applications and potential of ultrasonics in food processing. *Trends Food Sci Tech*, 15, 261-266.
28. McClements DJ. 1995. Advances in the application of ultrasound in food analysis and processing. *Trends Food Sci Tech*, 6, 293-299.
29. Dolatowski ZJ, Stadnik J, Stasiak D. 2007. Applications of ultrasound in food technology. *Acta Sci Pol, Technol Aliment*. 6(3), 89-99.
30. Patist A, Bates D. 2008. Ultrasonic innovations in the food industry: From the laboratory to commercial production. *Innov Food Sci Emerg Technol*, 9, 147-154.
31. Vilkhov K, Mawson R, Simons L, Bates D. 2008. Applications and opportunities for ultrasound assisted extraction in the food industry - A review. *Innov Food Sci Emerg Technol*, 9, 161-169.
32. Chemat F, Zill-e-Huma, Khan MK. 2011. Applications of ultrasound in food technology: Processing, preservation and extraction. *Ultrason Sonochem*, 18, 813-835.
33. Tavman Ş, Kumcuoğlu S, Akkaya Z. 2009. Bitkisel ürünlerin atıklarından antioksidan maddelerin ultrason destekli ekstraksiyonu. *GIDA*, 34 (3), 175-182.
34. Mason TJ, Paniwnyk L, Lorimer JP. 1996. The uses of ultrasound in food technology. *Ultrason Sonochem*, 3, 253-260.
35. Rostagno MA, Palma M, Barroso CG. 2003. Ultrasound-assisted extraction of soy isoflavones. *J Chromatogr A*, 1012, 119-128.
36. Carrera C, Ruiz-Rodríguez A, Palma M, Barroso CG. 2012. Ultrasound assisted extraction of phenolic compounds from grapes. *Anal Chim Acta*, 732, 100-104.

37. Novak I, Janeiroa P, Serugab M, Oliveira-Brett AM. 2008. Ultrasound extracted flavonoids from four varieties of Portuguese red grape skins determined by reverse-phase high performance liquid chromatography with electrochemical detection. *Anal Chim Acta* 630, 107-115.
38. Ghafoor K, Choi YH, Jeon JY, Joo IH. 2009. Optimization of ultrasound-assisted extraction of phenolic compounds, antioxidants, and anthocyanins from grape (*Vitis vinifera*) seeds. *J Agric Food Chem*, 57, 4988-4994.
39. Moure A, Cruz JM, Franco D, Dom nguez JM, Sineiro J, Dom nguez H, N ñez MJ, Paraj JC. 2001. Natural antioxidants from residual sources. *Food Chem*, 72, 2, 145-171.
40. OIV. 2015. Organisation internationale de la vigne et du vin. www.oiv.int. (Accessed 10 September 2015).
41. Özcan, E. 2006. Ultrasound assisted extraction of phenolics from grape pomace. Middle East Technical University. The Graduate School of Natural and Applied Sciences, Chemical Engineering, Master Thesis, Ankara, Turkey.
42. Gonzalez-Centeno MR, Comas-Serra F, Femenia A, Rossello C, Simal S. 2015. Effect of power ultrasound application on aqueous extraction of phenolic compounds and antioxidant capacity from grape pomace (*Vitis vinifera* L.): Experimental kinetics and modeling. *Ultrason Sonochem*, 22, 506-514.
43. Pérez-Serradilla JA, Luque de Castro MD. 2011. Microwave-assisted extraction of phenolic compounds from wine lees and spray-drying of the extract. *Food Chem*, 124, 4, 1652-1659.
44. Tao Y, Wu D, Sun DW, Gorecki A, Blaszcak W, Fornal J, Jelinski T. 2013. Quantitative and predictive study of the evolution of wine quality parameters during high hydrostatic pressure processing. *Innov Food Sci Emerg Technol*, 20, 81-90.
45. Pap N, Beszedes S, Pongracz E, Myllykoski L, Gabor M, Gyimes E, Hodur C, Keiski RL. 2013. Microwave-assisted extraction of anthocyanins from black currant marc, *Food Bioprocess Tech*, 6, 2666-2674.
46. Tao Y, Wu D, Zhang QA, Sun DW. 2014. Ultrasound-assisted extraction of phenolics from wine lees: Modeling, optimization and stability of extracts during storage. *Ultrason Sonochem*, 21, 706-715.
47. Oboh G, Ademosun AO. 2012. Characterization of the antioxidant properties of phenolic extracts from some citrus peels. *J Food Sci Technol*, 49 (6), 729-736.
48. Ma YQ, Chen JC, Liu DH, Ye XQ. 2009. Simultaneous extraction of phenolic compounds of citrus peel extracts: Effect of ultrasound. *Ultrason Sonochem*, 16, 57-62.
49. Cheok CY, Chin NL, Yusof YA, Talib RA, Law CL. 2013. Optimization of total monomeric anthocyanin (TMA) and total phenolic content (TPC) extractions from mangosteen (*Garciniamangostana* Linn.) hull using ultrasonic treatments. *Ind Crop Prod*, 50, 1-7.
50. Vaheer M, Matso K, Levandi T, Helmja K, Kaljurand M. 2010. Phenolic compounds and the antioxidant activity of the bran, flour and whole grain of different wheat varieties. *Procedia Chem*, 2, 76-82.
51. Wang J, Sun B, Cao Y, Tian Y, Li X. 2008. Optimisation of ultrasound-assisted extraction of phenolic compounds from wheat bran. *Food Chem*, 106, 804-810.
52. Herrera MC, Luque de Castro MD. 2005. Ultrasound-assisted extraction of phenolic compounds from strawberries prior to liquid chromatographic separation and photodiode array ultraviolet detection. *J Chromatogr A*, 1100, 1-7.
53. Chen F, Sun Y, Zhao G, Liao X, Hu X, Wu J, Wang Z. 2007. Optimization of ultrasound-assisted extraction of anthocyanins in red raspberries and identification of anthocyanins in extract using high-performance liquid chromatography-mass spectrometry. *Ultrason Sonochem*, 14, 767-778.
54. Altemimi A, Choudhary R, Watson DG, Lightfoot DA. 2015. Effects of ultrasonic treatments on the polyphenol and antioxidant content of spinach extracts. *Ultrason Sonochem*, 24, 247-255.
55. Japon-Lujan R, Luque-Rodriguez JM, Luque de Castro MD. 2006. Dynamic ultrasound-assisted extraction of oleuropein and related biophenols from olive leaves. *J Chromatogr A*, 1108, 76-82.
56. Şahin S, Bilgin M. 2012. Zeytin ağacı (*Olea europaea*) yapraklarının ultrason destekli ekstraksiyonunun incelenmesi. 10. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, UKMK-X, 3-6 Eylül, İstanbul, Türkiye, 35, 1-2.
57. Wang J, Zhao YM, Tian YT, Yan CL, Guo CY. 2013. Ultrasound-assisted extraction of total phenolic compounds from *Inula helenium*. *Scientific World J*, doi:10.1155/2013/157527.
58. Huang W, Xue A, Niu H, Jia Z, Wang J. 2009. Optimised ultrasonic-assisted extraction of flavonoids from *Folium eucommiae* and evaluation of antioxidant activity in multi-test systems in vitro. *Food Chem*, 114, 1147-1154.
59. Stanisavljevic I, Stojicevic S, Velickovic D, Veljkovic V, Lazic M. 2009. Antioxidant and antimicrobial activities of echinacea (*Echinacea purpurea* L.) extracts obtained by classical and ultrasound extraction. *Chin J Chem Eng*, 17(3), 478-483.

GIDA



Author Instructions

GIDA (2009) 34 (1): 59-63

www.gidadernegi.org / English / The Journal of FOOD /Author Instructions

Manuscript Submission and Copyright Release Form

GIDA (2009) 34 (1): 67

www.gidadernegi.org / English / The Journal of FOOD /Manuscript Submission and Copyright Release Form

Final Check List

GIDA (2009) 34 (1): 68

www.gidadernegi.org / English / The Journal of FOOD /Final Check List

can be reached from those addresses. Authors must read carefully the author instructions and prepare the manuscript accordingly.