

# Meyve Suyunda Hidroksimetilfurfural (HMF) Oranı Üzerine Araştırma <sup>(1)</sup>

A. Gülnur CAN — *Gıda Kontrol ve Araştırma Enstitüsü — BURSA*

Doç. Dr. Aziz EKŞİ — *A.Ü.Z.F. Gıda Bilimi ve Teknolojisi A.D. — ANKARA*

## ÖZET

HMF, Meyve suyunda ısı işlem sonucu indirgen şeker ve amino asit arasındaki tepkime sonucu oluşan bir bileşiktir. Meyve suyundaki oranının 5 mg/lt yi aşması kusur sayılmaktadır.

Değişik firmalardan vişne, kayısı, şeftali, çilek, portakal, elma ve üzüm suyu olmak üzere 27 ayrı örnekte HMF oranı belirlenmiş bulunmaktadır. Yalnızca 5 örnekte HMF oranı 5 mg/lt yi aşmaktadır. Bunlardan 3 ü vişne suyu, 2 si ise kayısı nektarı örneğidir.

## GİRİŞ

Hidroksimetilfurfural, meyve suyu işlemede aşırı ısı uygulamasını önlemek amacı ile miktarı sınırlanan bir bileşiktir. Bulunmasına göz yumulan oran, meyve suyu için 5 mg/lt, meyve suyu konsantrati için ise 25 mg/kg dir (1). Ülkemizde de, yeni hazırlanan meyve suyu ve konsantrat standardlarında aynı oran, maksimum değer olarak benimsenmiş bulunmaktadır (2; 3; 4; 5; 6; 7). Zorunlu uygulamaya giren bu standardlar karşısında, meyve suyu işlenmesinde, kaliteye daha fazla önem verilmesinin gerekeceği açıktır.

Bu çalışma, ülkemizde işlenen meyve suyunda HMF düzeyini ortaya koymak, standarda uygunluk açısından irdelemek ve HMF artışına yol açan olası etkenleri belirlemek amacı ile yapılmış bulunmaktadır.

## LİTERATÜR TARAMASI

Meyve suyu bileşiminde doğal olarak, glukoz ve fruktoz gibi indirgen şeker bulunmaktadır. Bunların miktarı meyve suyu çeşidine göre farklılık göstermektedir. Örneğin pastörize edilmiş şeftali pulpunda glukoz oranı % 1,59 - 4,03, fruktoz oranı % 1,71 - 3,58 (8), pastörize edilmiş doğal vişne suyunda glukoz

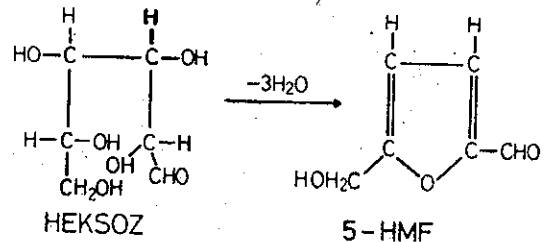
oranı % 5,90 - 7,93, fruktoz % 4,54 - 6,70 (9), kayısı pulpunda glukoz % 1,87 - 4,35, fruktoz % 1,02 - 3,51 (10) arasında değişmektedir.

Meyve suyu, belirli miktarda amino asit de içermektedir. Örneğin vişne suyunda glutamin, asparagin, aspartik asit ve prolin (9), şeftali pulpunda asparagin, glutamin, aspartik asit ve glutamik asit (11), kayısı pulpunda ise asparagin, alanin, aspartik asit ve serin (10) başlıca amino asidi oluşturmaktadır.

HMF nin meyve suyunda oluşumunda daha çok kimyasal değişim ağırlıktadır ve bu değişim «maillard tepkimesi» olarak bilinmektedir. Bu tepkime için indirgen şeker ile birlikte amino grubu da gerekmektedir. Sıcaklığın artışı ve pH nin bazik oluşu bu olayı hızlandırmaktadır (12). Görüldüğü gibi meyve suyunda maillard tepkimesi için gerekli koşul bulunmaktadır.

Bu tepkimeye katılmada şekerler; glukoz, maltoz, laktoz ve fruktoz olarak sıralanmakta, sakkaroz olaya katılmamaktadır. Amino asitlerin katılmada öncelik sırası ise lizin, arginin, histidin, trozin, sistin ve tiptofan biçimindedir (13).

Öte yandan heksozların asidik ortamda ısıtılması da hidrosimetilfurfural oluşumuna yol açmaktadır :



HMF oluşumu aynı zamanda meyve suyunun tadını da olumsuz yönde etkilemektedir. Üzüm suyunda 20 mg/lt düzeyindeki HMF tadıyla algılanmaktadır. Bu meyve suyunda HMF

oluşumu için kritik sıcaklık ise 78°C olarak belirtilmektedir (14).

Başka bir yayında ise, siyah üzüm suyunda 78 ppm düzeyindeki HMF un bile duyuşal olarak algılanamadığına değinilmektedir (15). Aynı yayında HMF için letal doz günde kg ağırlık başına 0.35 g olarak verilmektedir.

Ülkemizde işlenen kalecik ve zile pekmezi örneğinde bulunan HMF miktarı ise sırası ile 27,5 ve 30,9 mg/kg dır (16). Ticari olarak ülkemizde işlenmiş olan meyve suyu örneklerindeki HMF düzeyi konusunda herhangi bir bilgi bulunmamaktadır.

## MATERYAL VE METOT

### Materyal

Materyal olarak ülkemizde en çok tüketilen vişne suyu, kayısı nektarı, şeftali nektarı ve çilek nektarı seçilmiştir. Ayrıca birer adet olmak üzere, portakal suyu, üzüm suyu ve elma suyu örneğinde analiz edilmiştir. Böylece analiz edilen örnek sayısı 27 yi bulmaktadır (Tablo 1).

Meyve suyu örnekleri 1980 yılı güz döneminde ANKARA'dan sağlanmıştır. Örneklerin ait firma sayısı ise AOC, AROMA, DİMES, HAS, MEYSU, TAMEK ve TAT olmak üzere 7 dir. Analitik bulgular, firma adı verilmeksizin kod nosu ile açıklanmış bulunmaktadır.

### Metot

Meyve suyu örneklerinde çözünür katı madde oranı 20°C de refraktometrik olarak belirlenmiş ve ölçümlerde ATAGO laboratuvar refraktometresi kullanılmıştır. pH değeri ise

yine 20°C de BECKMAN pH - metre ile saptanmıştır.

HMF oranı tayininde, bu aldehitin barbiturik asid ve p - toluidin ile oluşturduğu kırmızı rengin 550 nm dalga boyunda ölçümüne dayanan spektrofotometrik metod uygulanmış bulunmaktadır (17).

## ANALİTİK BULGU

1. Vişne Suyunda HMF Oranı : Analiz yapılan 7 ayrı vişne suyu örneğinde çözünür katı madde (ÇKM) miktarı, pH değeri ve HMF oranı Tablo 2 de yer almaktadır.

Tablo 2. Vişne Suyunda HMF Oranı

Firma Kodu	ÇKM (%)	pH	HMF MG/LT
F/1	14.0	2.9	0.4
F/2	13.5	3.1	2.1
F/3	12.5	3.3	0.0
F/4	11.9	3.1	8.1
F/5	10.5	2.3	0.2
F/6	14.0	2.7	43.5
F/7	13.0	3.3	14.3
Minimum	10.5	2.7	0.0
Maksimum	14.0	3.3	43.5

Görüldüğü gibi, ÇKM oranı % 10.9 - 14.0, pH değeri 2.7 - 3.3 arasında değişirken, HMF oranı 0.0 - 43.5 mg/lt gibi geniş sınırlar arasında değişmektedir.

2. Kayısı Nektarında HMF Oranı : Yedi değişik firma tarafından pazarlanan kayısı nek-

Tablo 1.

Meyve Suyu	F İ R M A K O D U							Toplam
	F/1	F/2	F/3	F/4	F/5	F/6	F/7	
Vişne	1	1	1	1	1	1	1	7
Kayısı	1	1	1	1	1	1	1	7
Şeftali	1	1	1	1	1	1	1	7
Çilek	—	1	1	—	1	—	—	3
Portakal	—	—	—	—	1	—	—	1
Elma	—	1	—	—	—	—	—	1
Üzüm	—	1	—	—	—	—	—	1
<b>TOPLAM</b>	<b>3</b>	<b>6</b>	<b>4</b>	<b>3</b>	<b>5</b>	<b>3</b>	<b>3</b>	<b>27</b>

tarı örneklerinde HMF oranı 0.2 - 35.0 mg/lt arasında salınmaktadır (Tablo 3). Aynı örneklerde ÇKM oranı % 11.5 - 14.4, pH değeri ise 3.0 - 3.5 arasında değişmektedir.

**Tablo 3. Kayısı Nektarında HMF Oranı**

Firma Kodu	ÇKM (%)	pH	HMF MG/LT
F/1	13.5	3.3	0.2
F/2	12.0	3.5	5.2
F/3	11.5	3.0	2.3
F/4	13.0	3.4	0.6
F/5	12.2	3.2	1.0
F/6	13.0	3.4	1.0
F/7	14.4	3.1	35.3
Minimum	11.5	3.0	0.2
Maksimum	14.4	3.5	35.3

**3. Şeftali Nektarında HMF Oranı :** Şeftali nektarına ilişkin analiz sonuçları Tablo 4 de verilmiş bulunmaktadır. Firmaya göre farklılık göstermek üzere, ÇKM oranı % 12.0 - 14.0, pH değeri 3.1 - 3.6 arasında değişmektedir. Üç örnekte saptanabilir düzeyde HMF bulunmamaktadır. Diğer dört örnek ise 0.2 - 1.9 mg/lt arasında HMF içermektedir.

**Tablo 4. Şeftali Nektarında HMF Oranı**

Firma Kodu	ÇKM (%)	pH	HMF MG/LT
F/1	13.0	3.2	1.2
F/2	12.0	3.5	1.7
F/3	12.8	3.4	0.0
F/4	12.6	3.5	0.0
F/5	13.0	3.4	0.0
F/6	14.0	3.1	0.2
F/7	13.5	3.6	1.9
Minimum	12.0	3.1	0.0
Maksimum	14.0	3.6	1.9

**4. Çilek Nektarında HMF Oranı :** Piyasada yalnızca üç firmaya ait çilek nektarı örneği bulunmaktadır. Bu meyve nektarında HMF oranı 0.0 - 1.9 mg/lt, ÇKM oranı % 10.5 - 12.7, pH değeri ise 3.2 - 4.0 arasında değişmektedir (Tablo 5).

**Tablo 5. Çilek Nektarında HMF Oranı**

Firma Kodu	ÇKM (%)	pH	HMF MG/LT
F/2	12.0	4.0	1.0
F/3	12.7	3.2	0.0
F/5	10.5	3.4	1.9
Minimum	10.5	3.2	0.0
Maksimum	12.7	4.0	1.9

Anılan meyve suyu ve nektarı örnekleri yanında, birer adet olmak üzere portakal, üzüm ve elma suyu örneğinde de HMF miktarı belirlenmiş bulunmaktadır (Tablo 6).

**Tablo 6. Diğer Meyve Suyu Örneklerinde HMF Oranı**

Meyve Suyu	Firma Kodu	ÇKM (%)	pH	HMF MG/LT
Portakal	F/5	10.5	2.7	0.0
Elma	F/2	11.0	3.6	1.4
Üzüm	F/1	14.0	3.5	0.6

Tablo 6 da verilen değerler; üzüm suyu örneğinde 0.6 mg/lt, elma suyu örneğinde 1.4 mg/lt düzeyinde HMF bulunduğunu, portakal suyu örneğinde ise nicel olarak saptanabilir oranda HMF bulunmadığını göstermektedir.

## TARTIŞMA VE SONUÇ

Analitik bulgulara göre, meyve suyundaki HMF düzeyi hem meyve suyu çeşidine ve hem de firmaya bağlı olarak farklılık göstermektedir. Meyve suyunda HMF açısından kusurluluk ölçütü 5 mg/lt olarak alındığında, analiz yapılan 27 örnekten yalnızca 5'inin kusurlu olduğu (yaklaşık % 18) anlaşılmaktadır (Tablo 7).

**Tablo 7. HMF Oranına Göre Meyve Suyu Örneklerinde Kusurluluk Durumu**

Meyve Suyu	Örnek Sayısı	HMF > 5 MG/LT	HMF < 5 MG/LT
Vişne	7	3	4
Kayısı	7	2	5
Şeftali	7	0	7
Çilek	3	0	3
Portakal	1	0	1
Elma	1	0	1
Üzüm	1	0	1
<b>Toplam</b>	<b>27</b>	<b>5</b>	<b>22</b>

F/7 kod nolu firmaya ait meyve suyu örneklerinde HMF oranının, diğer firma örneklerine göre daha fazla olduğu da dikkati çekmektedir.

Özet olarak, HMF açısından standarda ay-

kırı meyve suyu örneklerinin az da olsa pazarlandığı sonucu ortaya çıkmaktadır. Buna yol açan etkenlerden birisi olduğu sanılan, dolumdan sonraki soğutma işleminin HMF oranı üzerine etkisi, başka bir araştırmada ele alınmış bulunmaktadır.

## ZUSAMMENFASSUNG

### Über den HMF - Gehalt in Fruchtsäften des Handels

HMF ist eine Verbindung, die durch die Reaktion zwischen den reduzierenden Zuckern und Aminosäuren während der Hitzebehandlung von Fruchtsäften gebildet werden kann. Ein Fruchtsaft, der mehr als 5 mg/lit HMF enthält, darf nicht als einwandfrei beurteilt werden.

Es wurden insgesamt 27 Fruchtsaftproben des Handels - Sauerkirsch, Aprikose, Pfirsich, Erdbeere, Orange, Apfel und Trauben - aus verschiedenen Firmen analysiert. Der HMF - Gehalt hat nur in 5 Proben - 3 Sauerkirschsaft und 2 Aprikosenektar - den Grenzwert 5 mg/lit HMF überschritten.

## KAYNAKLAR

- (1) BIELIG, H.J. ET AL. 1977. Richtwerte und Schwankungsbreite bestimmter Kennzahlen für Apfelsaft, Traubensaft und Orangensaft. *Ind. Obst- und Gemüseverw.* 62: 209 - 219.
- (2) T.S.E. 1981. Vişne Suyu Standardı (TS 3631). Türk Standardları Enstitüsü Yayını. Ankara.
- (3) T.S.E. 1981. Üzüm Suyu Standardı (TS 3632). Türk Standardları Enstitüsü Yayını. Ankara.
- (4) T.S.E. 1981. Elma Suyu Standardı (TE 3633). Türk Standardları Enstitüsü Yayını. Ankara.
- (5) T.S.E. 1981 Vişne Suyu Konsantresi Standardı (TS. 3684). Türk Standardları Enstitüsü Yayını. Ankara.
- (6) T.S.E. 1981. Üzüm Suyu Konsantresi Standardı (TS. 3685). Türk Standardları Enstitüsü Yayını. Ankara.
- (7) T.S.E. 1981. Elma Suyu Konsantresi Standardı (TS. 3686). Türk Standardları Enstitüsü Yayını. Ankara.
- (8) EKŞİ, A. 1981 Zur Aufklärung der chemischen Zusammensetzung von Pfirsichpulpe. *Flüssiges Obst* 48: 263 - 272.
- (9) EKŞİ, A. ET AL. 1980. Über die chemische Zusammensetzung der Sauerkirshmuttersäfte aus verschiedenen Sorten. *Flüssiges Obst* 47: 494 - 496.
- (10) FUSHS, G. und H.J. HABITZKY. 1981. Zur Kenntnis der Inhaltstoffe von Aprikosenmark. *Flüssiges Obst* 48: 383 - 390.
- (11) KIENINGEN, H. und A. EKŞİ. 1979. Über die Verteilung der freien Aminosäuren in Pfirsichpulpen und kommerziellen Pfirsichnektaren. *Flüssiges Obst* 46: 124 - 131.
- (12) BELITZ, H.D. und W. GROSCH. 1982. Lehrbuch der Lebensmittelchemie. Springer Verlag. Berlin.
- (13) SCHORMULLER, J. 1974. Lehrbuch der Lebensmittelchemie. Springer Verlag. Berlin.
- (14) BÖTTICHER, W. 1963. Über das Vorkommen und die Beurteilung von 5-HMF in Traubensäften. *Deutsche Lebensmittel Rundschau* 59: 201 - 203.
- (15) KOCH, J. 1966. Die Beurteilung von Fruchtsäften im Hinblick auf ihren HMF - Gehalt. *Deutsche Lebensmittel Rundschau* 62: 105 - 108.
- (16) KAYAHAN, M. 1982. Üzüm Şirasının Pekmeze İşlenmesinde Meydana Gelen Terkip Değişimleri. Ankara. Üniv. Ziraat Fak. Yayını: 797. Ankara.
- (17) REGNEL, C.J. 1976. İşlenmiş Sebze ve Meyvelerin Kalite Kontrolü ile İlgili Analitik Metodlar. *Gıda Kontrol ve Araştırma Enstitüsü Yayını: 2. Bursa.*