

Elma Suyu ve Konsantrelerinde Hidroksimetilfurfural (HMF). II. Farklı Elma Suyu Konsantrelerinin Depolanması Sürecinde Hidroksimetilfurfural Oluşumu ve Buna Bağlı Olarak Bazı Bileşim Ögelerinde Meydana Gelen Değişmeler

Dr. K. Yaşar TELATAR

Hacettepe Üniversitesi, Gıda Mühendisliği Bölümü — ANKARA

ÖZET

Bu araştırmada, ülkemizde büyük miktarda üretimi yapılan Amasya, Golden delicious ve Hüryemez çeşidi elmalardan elde edilen elma suyu konsantrelerinin depolanması sürecindeki hidroksimetilfurfural oluşumu incelenmiştir. Bu çeşitlerin seçiminde sadece üretim miktarları değil, aynı zamanda genellikle farklı asitlik değerinde olmaları da gözönünde bulundurulmuştur.

Konsantreye işleme 50°C'de yapılmış, daha sonra elde edilen konsantratlar -18°C, +4°C ve +16°C sıcaklıkta 9 ay süre ile depolanmıştır. Bu süre içinde örneklerin başlıca kimyasal nitelikleri üçer aylık aralıklarla incelenmiştir. Bu amaçla örneklerin titrasyon asitlikleri (malik asit cinsinden), indirgen şeker miktarları, formol sayıları ve hidroksimetilfurfural miktarları saptanmıştır. Elde edilen sonuçlar istatistiksel yöntemler kullanılarak değerlendirilmiştir.

Depolama süresi ilerledikçe her üç örnekte oluşan HMF miktarlarında devamlı olarak artış gözlenmiştir. HMF miktarındaki bu artış üzerinde çeşit özelliğinin ve depolama sıcaklıklarının etkisinin önemli olduğu görülmüştür. Her üç çeşide ait konsantre örneklerinde oluşan HMF miktarları, depo sıcaklıklarının yükselmesine paralel olarak artmıştır. +4°C'de depolanan örneklerdeki artış, +16°C'ye kıyasla daha az olurken; -18°C'de depolanan konsantre örneklerinde hiçbir değişiklik gözlenmemiştir.

Depolama sürecinde HMF oluşumuna paralel olarak bazı bileşim ögelerinde de değişiklikler olmuştur. Konsantrelerde, çeşitlere de bağlı olarak, depolama süresi uzadıkça, yüksek sıcaklıkta depolananlarda daha fazla olmak üzere, HMF miktarlarının sürekli artışına paralel biçimde formol sayısında devamlı olarak

azalma görülmüş, indirgen şeker miktarları ise sakkarozun inversiyonu ile sürekli artmıştır. İndirgen şeker miktarlarındaki artış pH değeri en yüksek olan Amasya konsantresinde en az, pH değeri en düşük olan Hüryemez konsantresinde en çok olmuştur.

1. GİRİŞ

Meyve suları % 80 - % 90 arasında değişen oranlarda su içermektedirler. Berrak meyve sularının konsantreye işlenmesi suretiyle bu oran % 28 - % 32'ye kadar düşürülmekte ve böylece depolama, ambalajlama ve taşıma giderleri büyük ölçüde azaltılabilmektedir (1). Buna ek olarak koyulaştırma sonucu su aktivitesi 0,80'in altına düşürülerek meyve suyu konsantreleri mikrobiyolojik bozulmalara karşı da oldukça dayanıklı hale getirilmektedir. Ancak meyve suyu konsantrelerinin depolanması sırasında kalitesinde düşüşe neden olan önemli değişmeler olmaktadır. Özellikle depolama sıcaklığı bu değişmeleri önemli ölçüde belirleyen faktördür. Diğer bir deyişle depolama sıcaklığı ne kadar yüksek olursa söz konusu değişikliklere neden olan kimyasal olaylar da o denli hızlı cereyan eder (2).

Konsantrelerin depolanması sürecinde kalitenin bozulması yönünde değişmelere neden olan en önemli kimyasal olay Maillard tepkimesidir. Maillard tepkimesi sonucu renkte esmerleşme görülmekte, tat ve kokuda bozulmalar olmaktadır (3). Bu esnada Maillard tepkimesinde ara ürün olarak oluşan HMF miktardan yararlanarak bu değişikliklerin izlenmesi olanağı bulunabilmektedir (4). Bununla beraber konsantrede bulunmasına izin verilen HMF miktarı 25 mg/kg ile sınırlandırılmış bulunmaktadır (8).

Maillard tepkimesinin hızı, su aktivitesinin 0,65 - 0,70 olduğu değerler arasında arttığı bilinmektedir. Özellikle kurutulmuş veya kon-

santre edilmiş gıdalar açısından, su aktivitesine bağlı olarak gelişen enzimatik olmayan esmerleşme tepkimeleri depolama aşamasında oldukça önem taşımaktadır (5, 6). Su aktivitesinin bu etkisi Maillard tepkimesinin ara ürünü olan HMF miktarı üzerinde de kendini göstermektedir (7).

2. MATERYAL ve METOT

Elma suyu konsantreleri Hüryemez, Golden delicious ve Amasya elma çeşitlerinden

elde edilmiştir. Herbir çeşitten 300 kg elma tekniğine uygun olarak elma suyuna işlendikten sonra her çeşide alt elma suları Rotary vakum evaporatörde 50°C'de 660 mmHg vakum altında 70 ± 1 Briks derecesine kadar koyulaştırılmış ve analiz için uygun miktarlara bölünerek -18°C , $+4^{\circ}\text{C}$, $+16^{\circ}\text{C}$ lerde 9 ay süre ile depolanmışlardır. Araştırma planı ve araştırmada kullanılan örnek sayısı Çizelge 1'de görülmektedir.

Çizelge 1. Araştırma Planı ve Örnek Miktarı

Materyal	Tekerrür Sayısı	Çeşit Sayısı	Depolama Sıcaklığı ($^{\circ}$)			Depolama Süresi (ay)			Toplam Örnek Sayısı
			-18	+4	+16	3	6	9	
Elma Suyu Konsantresi	3	3	1	1	1	1	1	1	81

Konsantrelerde titrasyon asitliği (9), indirgen şeker ve toplam şeker (10), formol sayısı (9) ve HMF (11) tayinleri yapılmıştır. Titrasyon asitliği tayininde Fisher Model 610 A digital pH metresi, HMF tayininde ise Bosch-Lomb UV-VIS spektrofotometresi Spectronic 21 kullanılmıştır.

3. ARAŞTIRMA SONUÇLARI ve TARTIŞMA

Araştırma materyali olarak alınan ve 50°C de evaporasyon işlemine tabi tutulan 3 farklı konsantreye ait analiz sonuçları Çizelge 2'de verilmiştir.

Çizelge 2. Elma Suyu Konsantreleri Analiz Sonuçları

	Asitlik (g/kg)	pH	İndirgen Şeker (g/kg)	Toplam Şeker (g/kg)	Formol Sayısı	HMF (mg/kg)
Hüryemez	35,18	3,46	434,52	614,27	27,47	2,12
Golden	15,94	3,91	491,09	654,33	20,61	1,68
Amasya	6,46	4,17	542,61	657,40	27,23	1,26

3.1. Titrasyon Asitliği

Meyve suyu konsantrelerinin bileşiminde, hammadde olarak kullanılan meyvenin cins ve türüne de bağlı olmak koşulu ile, farklı organik asitler yer almaktadır. Bu asitler konsantrenin asitliğini belirlemektedirler. Ortamda bu-

lunan organik asitlerin enzimatik olmayan esmerleşme tepkimelerinde ve dolayısı ile HMF oluşumunda önemli etkileri olması nedeni ile, elde edilen elma suyu konsantrelerinde depolama süresince asitlik miktarları saptanmış ve sonuçlar Çizelge 3'te verilmiştir.

Çizelge 3. Konsantrelerde Asitlik Miktarı (Malik asit cinsinden) (g/kg)

Depolama Süresi (ay)	Depolama Sıcaklığı (°C)	Hüryemez	Golden	Amasya
0	—	35,18	15,94	6,46
3	—18	34,48	15,94	6,33
	+4	34,46	15,76	6,29
	+16	34,04	15,93	6,35
6	—18	35,58	16,06	6,38
	+4	34,95	15,97	6,36
	+16	33,17	15,81	6,34
9	—18	34,72	15,89	6,28
	+4	33,99	15,00	6,30
	+16	32,61	15,46	6,31

Çizelge 3'ün incelenmesinden anlaşılacağı gibi en düşük asitlik Amasya konsantresinde, en yüksek asitlik ise Hüryemez konsantresinde saptanmıştır.

Her depolama periyodu sonunda depo sıcaklıklarının etkilerini karşılaştırdığımızda, Hüryemez konsantresi dışındakilerde depolama sıcaklığının artışı ile asitlikte ortaya çıkan azalmanın istatistiksel olarak önemli olmadığı belirlenmiştir. Ancak Hüryemez konsantresinde sadece +16°C'de saptanan asitlik miktarı ile +4°C ve —18°C'de depolanan örneklerde saptanan asitlik miktarları arasındaki farklılık $p < 0,01$ düzeyinde önemli bulunmuştur. Görüldüğü gibi Hüryemez konsantresinde asitlik miktarları depolama sıcaklığının artışı ile orantılı olarak azalma göstermektedir. Ancak asitlikteki bu azalış depolamanın 6. ayından sonra ve sadece +16°C'de depolanan örneklerde görülmektedir.

Asitlik miktarının tayininde serbest organik asitlerle birlikte fenoller, amino asitler ve alkali ile birleşebilen diğer asidik grupların da titrasyonu sözkonusudur (12). Özellikle yüksek depolama sıcaklığında, amino asitlerin bir bölümünün Maillard tepkimesine katılmasından

dolayıdır ki, asitlik miktarındaki azalmada payının olabileceği düşünülebilir. Nitekim depolamanın 6. ayından sonra formol sayısında gözlenen düşüş ve HMF miktarındaki artış ile asitlik azalmasındaki paralellik de bu azalmanın bir göstergesi olarak değerlendirilebilir. Ayrıca elmada bulunan organik asitlerin büyük bir bölümünü oluşturan malik asidin früktoz ve HMF ile tepkimeye girme eğilimi göstermesi (13) asit azalmanın diğer bir nedeni olarak düşünülebilir. Bunun yanında malik asitle birlikte elmanın bileşiminde yer alan ve yapısında aktif aldehit grubu bulunduran glioksilik ve glukuronik asitlerin (12) de Maillard tepkimesine katılacağı düşünüldüğünde, asit azalmasının bir başka nedeni olarak değerlendirilebilir.

3.2. İndirgen Şeker

Enzimatik olmayan esmerleşme tepkimesine katılmaları ve HMF oluşumunda önemli ölçüde rol oynamaları nedeni ile elma suyu konsantrelerinde depolama süresince alınan örneklerde indirgen şeker miktarı tayini yapılmıştır. Konsantrelerde saptanan indirgen şeker değerleri Çizelge 4'te verilmiştir.

Çizelge 4. Konsantrelerde İndirgen Şeker Miktarı (g/kg)

Depolama Süresi (ay)	Depolama Sıcaklığı (°C)	Hüryemez	Golden	Amasya
0	—	434,52	491,09	542,61
3	—18	432,08	492,23	540,57
	+4	437,49	493,10	541,33
	+16	450,64	492,16	543,30
6	—18	438,12	493,01	542,47
	+4	438,18	493,21	542,03
	+16	457,22	507,26	545,08
9	—18	439,57	491,55	543,93
	+4	439,13	489,55	542,48
	+16	467,29	510,80	549,48

Çizelge 4'ün incelenmesinden de anlaşılacağı gibi çeşitlerin indirgen şeker içerikleri birbirinden farklı olup, indirgen şeker miktarı en düşük olan çeşit Hüryemez ve en yüksek olan ise Amasya'dır. İndirgen şeker miktarları depolama sıcaklığına bağlı olarak değişmekte ve depolama sıcaklığı arttıkça indirgen şeker miktarı da artmaktadır. Bu artışın Hüryemez çeşidinde en fazla, Amasya çeşidinde ise en az olduğu aynı çizelgenin incelenmesinden anlaşılmaktadır.

3. ay, 6. ay ve 9. ay sonunda saptanan indirgen şeker miktarlarında görülen farklılık üzerine çeşit ve depolama sıcaklığı ile çeşit ve depo sıcaklığı interaksyonu $p < 0,01$ düzeyinde önemli bulunmuştur. 3. ay sonunda Hüryemez çeşidinde $+16^{\circ}\text{C}$ ile -18°C ve $+4^{\circ}\text{C}$ de depolanan örnekler arasında farklılık görülmüştür ($p < 0,01$). Golden ve Amasya konsantrelerinde depo sıcaklığının yükselmesi 3. ay sonunda indirgen şeker miktarlarını etkilememiştir.

6. ay sonunda Hüryemez ve Golden konsantrelerindeki indirgen şeker miktarları depo sıcaklıklarının yükselmesi ile artış göstermektedir. Ancak artış her iki çeşitte de sadece $+16^{\circ}\text{C}$ ile $+4^{\circ}\text{C}$ ve -18°C arasında istatistiksel olarak $p < 0,01$ düzeyinde önemli bulunmuştur. Amasya çeşidindeki indirgen şeker

miktarı 6. ay sonunda da hiçbir depolama koşulunda istatistiksel olarak önemli sayılabilecek değişiklik göstermemektedir.

9. ay sonundaki her 3 çeşidin indirgen şeker miktarları $+16^{\circ}\text{C}$ ile -18°C ve $+4^{\circ}\text{C}$ depolama koşulları arasında önemli farklılık göstermektedir ($p < 0,01$). -18°C 'de depolananlar ile $+4^{\circ}\text{C}$ 'de depolananlar arasında istatistiksel olarak önemli farklılık bulunamamıştır.

Depolama süresince, çeşit ve depolama sıcaklığına da bağlı olarak indirgen şeker miktarı sürekli olarak artmıştır. Bu artış Hüryemez, Golden ve Amasya konsantrelerinde sırası ile % 7,34 — % 4,20 ve % 1,21 oranında olmuştur. Görüldüğü gibi sakkarozun inversiyonu sonucu indirgen şeker miktarlarındaki artış oranları ile asitlik miktarlarındaki sıralanış aynıdır. Ortamın asitliğinin artışı ile birlikte sakkarozun inversiyonu da artmıştır (15, 16, 17, 18, 19).

Bu artış konsantrelerin pH değerleri ile de ilişkilidir. Yani en düşük pH değerine sahip olan Hüryemez konsantresinde 3. aydan itibaren indirgen şeker miktarlarında artış gözlenirken Golden ve Amasya konsantrelerinde 6. aydan sonra artış olmaktadır (14, 19).

3.3. Formol Sayısı

Formol sayısı, meyvelerin bileşiminde doğal olarak bulunan, işleme ile meyve suyu ve konsantreye geçen ve Maillard tepkimesi-

ne katılan amino asitleri miktarının bir ölçüsü olması açısından önemlidir. Bu nedenle elma suyu konsantrelerinde depolama süresince alınan örneklerde formol sayısı saptanmış ve elde edilen değerler Çizelge 5'te verilmiştir.

Çizelge 5. Konsantrelerde Formol Sayısı

Depolama Süresi (ay)	Depolama Sıcaklığı (°C)	Hüryemez	Golden	Amasya
0	—	27,47	20,61	27,23
3	—18	27,53	20,30	27,35
	+4	27,72	20,71	27,17
	+16	27,52	19,98	27,00
6	—18	27,73	20,71	27,54
	+4	27,41	19,66	27,22
	+16	25,39	18,76	26,07
9	—18	27,80	20,64	27,53
	+4	26,53	19,75	26,43
	+16	22,91	18,06	25,44

Çizelge 5'in incelenmesinden de anlaşılacağı gibi, formol sayısı açısından Hüryemez ve Amasya konsantreleri benzer değerleri göstermiş, buna karşın Golden konsantresindeki değer diğerlerinden daha düşük kalmıştır. Ayrıca, zamanla ve depo sıcaklığının yükselmesine paralel olarak formol sayısında azalma olmaktadır. Bu azalma en belirgin olarak Hüryemez çeşidinde gözlemlenmektedir.

3. ay sonundaki duruma bakıldığında, Golden ile Hüryemez ve Amasya arasındaki farklılık önemini korumuş ($p < 0,01$), Hüryemez ve Amasya farkı önemsiz kalmıştır.

Buna karşılık 6. ay sonundaki durum biraz farklılık göstermektedir. —18°C'de depolanan Golden ile Hüryemez ve Amasya arasındaki fark $p < 0,01$ düzeyinde önemli bulunmuş, Amasya Hüryemez farkı önemsiz kalmıştır. +4°C'de depolanan konsantrelerdeki formol sayıları her 3 çeşitte de farklılık göstermiş ($p < 0,01$) ancak Amasya ve Hüryemez arasındaki farkın önemi daha düşük düzeyde ($p < 0,05$) gerçekleşmiştir.

Depo sıcaklıklarının artışına paralel olarak her 3 çeşitte de formol sayısında azalma görülmektedir. Depo sıcaklığına bağlı olarak formol sayısındaki azalmadan ötürü ortaya çıkan farklılık Hüryemez ve Golden çeşidinde +16°C ile +4°C ve —18°C arasında $p < 0,01$ düzeyinde, Amasya çeşidinde ise —18°C ile +16°C arasında $p < 0,01$ ve +4°C ile +16°C arasında ise $p < 0,05$ düzeyinde önemli bulunmuştur.

9. ay sonundaki durum 6. ay sonundaki durum ile benzerlik göstermektedir. —18°C'de depolanan Hüryemez, Golden ve Amasya konsantreleri birbirleri ile kıyaslandığında Golden ile Amasya ve Golden ile Hüryemez arasındaki farklılık önemli ($p < 0,01$), buna karşılık Amasya ile Hüryemez farkı önemsiz bulunmuştur. Hem +4°C ve hem de +16°C'de depolamada her 3 çeşit arasındaki farklılık $p < 0,01$ düzeyinde önemli bulunmuştur. Sadece +4°C'de Amasya ve Hüryemez farkının önem derecesi $p < 0,05$ düzeyinde kalmıştır.

—18°C'de 9 ay süre ile depolanan konsantrelerin formol sayısı değişmemiştir. An-

cak, daha yüksek sıcaklıkta depolamada 6. aydan sonra Amasya ile Hüryemez konsantreleri arasındaki farklılık $p < 0,05$ düzeyinde önem kazanmıştır. Hatta 9. ay sonunda $+16^{\circ}\text{C}$ 'de depolanan konsantrelerde bu farklılık $p < 0,01$ düzeyinde önemli bulunmuştur. Farklılığın ortaya çıkmasında en önemli etkenin, Maillard tepkimesi hızının Hüryemez çeşidinde en fazla, buna karşılık Amasya çeşidinde ise en düşük olduğu düşünülebilir. Zira asitlik miktarı arttıkça Maillard tepkimesinin hızı da artmakta ve buna bağlı olarak amino asitlerindeki azalma daha fazla olmaktadır (20, 21, 22, 16, 23). Formol sayısındaki düşüşün $+16^{\circ}\text{C}$ 'de en fazla olmasının nedeni ise sıcaklığın yükselmesi ile birlikte Maillard tepkimesi hızının artması ve buna bağlı olarak amino asitleri miktarının azalmasıdır (24, 25, 26, 27).

Hüryemez, Golden ve Amasya konsantrelerinde 9 aylık depolama süresinde formol sa-

yısında görülen düşüş sırası ile % 16,59, % 7,52 ve % 6,57 düzeyinde olmaktadır. Amasya çeşidinde en düşük, Hüryemez çeşidinde ise en yüksek oranda amino asit kaybının olmasında, diğer etkenlerin yanında, bileşimlerinde bulunan amino asitlerin çeşit ve oransal dağılımının farklı olmasının da etkisinin olacağı düşünülebilir. Amino asitlerin zincir uzunluğu, aromatik oluşu, bazik oluşu, van zincirde karboksil grubunun bulunmaması gibi özellikler Maillard tepkimesine katılma eğilimini kısıtlamaktadır (16, 23, 29).

3.4. Hidroksimetilfurfural (HMF)

Bu araştırmada değişik sıcaklıklarda depolanan konsantrelerde, 9 aylık depolama süresince her 3 ayda bir alınan örneklerde HMF miktarı tayini yapılmış ve saptanan HMF miktarları Çizelge 6'da verilmiştir.

Çizelge 6. Konsantrelerde HMF Miktarı (mg/kg)

Depolama Süresi (ay)	Depolama Sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$)	Hüryemez	Golden	Amasya
0	—	2,12	1,68	1,26
3	—18	2,55	1,66	1,16
	+4	2,80	1,67	1,29
	+16	11,13	9,47	3,62
6	—18	2,48	1,95	1,32
	+4	2,85	2,13	1,33
	+16	28,33	16,59	7,51
9	—18	2,17	1,68	1,19
	+4	4,09	2,19	1,80
	+16	44,95	27,65	12,46

Çizelge 6'nın incelenmesinden anlaşılacağı gibi, 1,26 mg/kg HMF ile en düşük değeri Amasya konsantresi, en yüksek değeri ise 2,12 mg/kg ile Hüryemez konsantresi göstermektedir.

HMF miktarları açısından çeşitlerin farklılık göstermelerinin yanında, depo sıcaklığının artışı ile birlikte her 3 çeşit konsantrede de HMF miktarlarında artış olmakta ve bu du-

rum en belirgin olarak $+16^{\circ}\text{C}$ 'de depolamada görülmektedir. Ayrıca depolamanın ileri aşamalarında da HMF miktarlarında artış olmaktadır.

3. ay sonundaki test sonuçlarına göre, çeşitleri kıyasladığımızda, -18°C , $+4^{\circ}\text{C}$ ve $+16^{\circ}\text{C}$ 'de depolanan her 3 çeşit konsantredeki HMF miktarları arasındaki fark $p < 0,01$ düzeyinde önemli bulunmuştur. Depolama sıcak-

lıklarının etkisini karşılaştırdığımızda -18°C ile $+16^{\circ}\text{C}$ ve $+4^{\circ}\text{C}$ ile $+16^{\circ}\text{C}$ 'de depolanan Hüryemez konsantrisinde HMF miktarları arasındaki fark $p < 0,01$, -18°C ile $+4^{\circ}\text{C}$ 'de depolananlar arasındaki fark ise $p < 0,05$ düzeyinde önemli bulunmuştur. Buna karşın Golden ve Amasya konsantrilerinde sadece $+16^{\circ}\text{C}$ ile -18°C ve $+4^{\circ}\text{C}$ 'de depolanan örneklerde HMF miktarları arasında belirlenen fark önemli bulunmuştur ($p < 0,01$).

6. ay sonunda elde edilen test sonuçlarına göre, Hüryemez, Golden ve Amasya konsantrilerinin -18°C , $+4^{\circ}\text{C}$ ve $+16^{\circ}\text{C}$ 'de depolanmaları durumunda, her 3 çeşit HMF miktarları açısından birbirlerinden farklılık göstermektedir ($p < 0,01$). Depo sıcaklıklarının oluşturduğu etkiyi karşılaştırdığımızda, Hüryemez çeşidinde her 3 depo sıcaklığında oluşan HMF miktarları birbirinden farklı ($p < 0,01$), ancak Golden ve Amasya çeşitlerinde sadece $+16^{\circ}\text{C}$ ile -18°C ve $+4^{\circ}\text{C}$ 'de depolanan örneklerde oluşan HMF miktarları arasındaki fark önemli bulunmuştur ($p < 0,01$).

9. ay sonunda -18°C 'de depolanan Hüryemez, Golden ve Amasya konsantrilerinden sadece Hüryemez ile Amasya arasındaki fark $p < 0,05$ düzeyinde önemli bulunmuştur. $+4^{\circ}\text{C}$ 'de depolamada Hüryemez ile Amasya ve Hüryemez ile Golden arasındaki fark $p < 0,01$ düzeyinde ve $+16^{\circ}\text{C}$ 'de depolamada ise her 3 çeşit arasındaki fark $p < 0,01$ düzeyinde önemli görülmüştür.

Hüryemez konsantrisinde depo sıcaklığının artışı ile oluşan HMF miktarı da artmış ve her 3 depo sıcaklığında saptanan değerler arasındaki fark $p < 0,01$ düzeyinde önemli bulunmuştur. Buna karşın Golden ve Amasya'da farklılık, sadece $+16^{\circ}\text{C}$ ile -18°C ve $+4^{\circ}\text{C}$ de depolanan örneklerden oluşan HMF miktarları arasında ortaya çıkmıştır ($p < 0,01$).

Gerek farklı depo sıcaklıklarında gerekse depolama sürelerinin farklı evrelerinde, HMF miktarları, konsantr çeşitlerine bağlı olarak önemli ve belirgin farklılıklar göstermektedirler. Genelde gözlenen olay asitliği yüksek olan, yani pH değeri düşük olan konsantrilerde oluşan HMF miktarının daha yüksek oluşudur. pH değeri en düşük olanda en fazla ve en

yüksek olanda en az düzeyde HMF meydana gelmiştir. Hüryemez konsantrisinde pH'nın bu etkisini $+4^{\circ}\text{C}$ 'de depolanan örneklerde dahi görmekteyiz. Yani pH değeri en düşük olan Hüryemez konsantrisinde $+4^{\circ}\text{C}$ 'de depolamada bile depolama süresince HMF oluşmaktadır.

Bazı araştırmacılar Maillard tepkimesinde HMF oluşumunu, ortamda bulunan organik asitlerin katalize ettiğini bildirmektedirler (30, 16). Asitliği yüksek olan yani pH değeri düşük olan çeşitlerde saptanan HMF miktarları daha yüksek bulunmuş olup, elde edilen bu sonuçlar gerek elma suyu ve konsantrilerinde ve gerekse diğer meyve sularında değişik araştırmacıların elde ettikleri bulgularla bağdaşmaktadır (17, 21, 23, 31, 32).

Araştırmamızda, depo sıcaklığının yükselmesinin HMF oluşumunu hızlandırdığı ve bu durumun en belirgin olarak $+16^{\circ}\text{C}$ 'de depolanan örneklerde ortaya çıktığı, ancak -18°C de HMF oluşmadığı saptanmıştır. Depolama sıcaklığı ile birlikte düşünüldüğünde, depolama süresinin uzaması halinde konsantrilerde HMF miktarları devamlı artış göstermiştir. Nitekim elma suyu konsantrilerinde, depolama sıcaklığına bağlı olarak HMF oluşumunu inceleyen başka araştırmacılar da, depo sıcaklığı arttıkça ve depolama süresi uzadıkça ortamda biriken HMF miktarının da arttığını bildirmişlerdir (23, 26, 33, 34, 35, 36).

Maillard tepkimesinin ileri aşamalarında, HMF'nin azotlu maddelerle birleşerek polimerizasyon ve kondenzasyon sonucu renkli bileşikler oluşturmaları (37, 38) depolama süresince HMF miktarlarında gittikçe azalan oranda artış olmasının bir nedeni olarak düşünülebilir.

Değişik araştırmacılar indirgen şeker oranı yüksek olan gıdaların esmerleşmeye eğilimli olduklarını (16), indirgen şeker oranı yüksek olan vişne sularında düşük olanlara kıyasla daha fazla miktarda HMF oluştuğunu (31) bildirmektedirler. Ancak bu araştırmada indirgen şeker açısından en yüksek değere sahip olan Amasya konsantrisinde en düşük düzeyde HMF saptanmıştır. Amasya konsantrisinde en az miktarda HMF oluşumu, yani Maillard tepkime-

sinin hızının düşük oluşu pH'nın yüksek oluşuna, indirgen şeker içeriğindeki glikoz oranının diğer çeşitlere kıyasla daha yüksek oluşuna ve bileşiminde bulunan amino asitlerin uzun zincir, yapısında oluşuna bağlanabilir. Nitekim amino asit miktarının yüksek oluşuna rağmen de Maillard tepkimesinin, en düşük düzeyde seyreden çeşit olması mevcut amino asitlerin bu tepkimeye katılma eğilimlerinin daha az olabileceğini düşündürmektedir.

Değerlendirilmesi gereken diğer bir özellik de şeker/asit oranıdır. Şeker/asit oranında asitlik lehine gelişme, oluşan HMF miktarını artırmaktadır (39). Araştırmamızda incelenen Hüryemez, Golden ve Amasya elma suyu konsantrelerinde şeker/asit oranları sırası ile 614,27/35,18; 654,33/15,94; 657,40/6,46 dir. Görüldüğü gibi şeker/asit oranı en düşük Hüryemez konsantresinde, en yüksek ise Amasya konsantresindedir. HMF oluşumu en çok Hüryemez konsantresinde en az da Amasya konsantresinde görülmüştür.

SUMMARY

In this study, the formation of Hydroxyl-furfural (HMF), in the concentrates of Amasya, Golden delicious and Hüryemez varieties of apple during the storage have been investigated. These varieties of apple were chosen since they had great production potential and different pH values.

Apple juices were concentrated at 50°C in rotary vacuum evaporator to the degree of 70 % of the refractometry extract. The concentrates were then stored at -18°C, +4°C and +16°C in three groups for 9 months. The chemical analysis (titratable acidity, reducing sugar, formol titration and HMF content) were performed for 3 months interval. Statistical evaluation of the collected data was carried out by factorial variance analysis.

The HMF contents of three types of concentrates increased with the rise in temperature during the storage. But the increase in HMF content of samples stored at +4°C was determined to be lower than the ones stored at +16°C. However, no statistically significant increase was observed in HMF content of samples stored at -18°C.

A regular correlation was obtained among the increase of HMF content and changes in other components of concentrates during storage of the samples. It was found that the storage time had an important effect on the increase of HMF content. The accumulation of HMF was determined to be more as the time of storage of concentrates lasted longer. High storage temperature caused increase in HMF content of all samples stored at +4°C and +16°C. A parallel relation was observed between the increase of HMF content and decrease of formol number while the reducing sugar content increased due to the inversion of sucrose. The rate of increase in reducing sugar content was found to be related with pH of concentrates and the lower pH value the sample had, the more increase in reducing sugar content was observed.

SONUÇ

pH değerleri farklı 3 değişik (Hüryemez, Golden delicious, Amasya) elma çeşidinden elde edilen konsantrelerin depolama sürecinde HMF oluşumunun incelendiği bu çalışmada elde edilen bulguların, çeşit depolama sıcaklığı ve depolama süresi faktörlerine göre istatistiksel değerlendirmeleri yapılmış ve araştırmadan çıkan sonuçlar aşağıda verilmiştir :

1. Depolama süresince her üç çeşit konsantrede HMF miktarında devamlı artış olmuş ve zaman faktörü ile HMF oluşumu arasında doğrusal bir ilişkinin varlığı görülmüştür,

2. Depolama süresince HMF miktarlarındaki artış hem depo sıcaklığına hem de çeşitlere göre değişiklik göstermiştir. Depolama sıcaklığı yükseldikçe tüm örneklerde oluşan HMF miktarlarında da artış olmuştur. Sadece -18°C de depolamada HMF oluşmadığı saptanmıştır,

HMF miktarındaki artış asitliği en yüksek olan Hüryemez konsantresinde en çok (başlangıçtaki değere göre 19 kat, asitliği en düşük olan Amasya konsantresinde ise en az (başlangıçtaki değere göre 9 kat) olmuştur. İndirgen şeker miktarı Amasyada en yüksek, Hüryemezde en düşük değeri göstermiş, formol sayıları her iki çeşitte aynı bulunmuştur. Bu nedenle HMF oluşumunda asitliğin en önemli etken olduğu sonucuna varılmıştır.

3. Elma suyu konsantrelerinde, standartlarımızda izin verilen HMF miktarı, kalite açısından kritik sınır olarak belirlenen 25 mg/kg ile sınırlandırılmış bulunmaktadır. Bu açıdan her üç çeşit konsantre karşılaştırıldığında şu sonuçlar elde edilmiştir :

- a) -18°C ve $+4^{\circ}\text{C}$ 'de depolanan konsantre örneklerinden hiçbiri 9. ay sonuna kadar kritik sınıra ulaşmamıştır.
- b) $+16^{\circ}\text{C}$ 'de depolamada ise Hüryemez konsantresinde 6., Golden konsantresinde 9. ayda yapılan analizlerde kritik

sınırın aşıldığı görülmüştür. Amasya konsantresinde saptanan HMF miktarı ise 9. ay sonunda hala 12 mg/kg dolayında kalmıştır.

Görüldüğü gibi depolama açısından en elverişli çeşit Amasya olup bunu sırası ile Golden ve Hüryemez çeşitleri izlemektedir.

4. Depolamada HMF miktarlarında görülen artışa paralel olarak indirgen şeker miktarı artmış, formol sayısında azalma olmuştur. İndirgen şeker miktarında görülen artış ile ortamın pH'sı, depolama sıcaklığı ve süresi arasında da doğrusal bir ilişkinin bulunduğu gözlenmiştir.

KAYNAKLAR

1. Cemeroglu, B., 1982. Meyve Suyu Üretim Teknolojisi, Teknik Basım Sanayii, Ankara. 309.
2. Czapski, J., 1976. The Influence of Clarification, Concentration and Temperature on Changes Occuring During Storage of Concentrated Apple Juice. Acta Alimentaria Polonica, Vol. II (26), No. 4, 273 - 284.
3. Hurrell, R.F., K.J. Carpenter, 1977. Maillard Reactions in Foods, Ahnmıştır. Hoyem, T., O. Kvale, 1977. Physical, Chemical and Biological Changes in Food Caused by Thermal Processing. Applied Science Publishers Ltd. London, 398.
4. Herman, J., V. Partassidou, 1979. Reaktionskinetik der Bildung von Furfural in Abhängigkeit von Erhitzung, Konzentrierung und Lagerung in Orangensaften und Konzentraten - Die Nahrung, 23, 2, 142 - 150.
5. Eicher, K., 1974. The Influence of Water Content on Non - Enzymatic Browning Reactions in Dehydrated Foods and Model System. son the Inhibition of Fat Oxidation by Browning Intermediates, 417 - 434. Ahnmıştır. R.B. Duckworth, 1975. Water Relations of Foods, Academic Press London, New York. 716.
6. Labuza, T.P., 1975. Sorption Phenomena in Foods: Theoretical and Practical Aspects, 197 - 219. Ahnmıştır. Rha, C., 1975. Theory, Determination and Control of Physical Properties of Food Materials. D. Reidel Publ. Co. Boston, 415.
7. Resnik, S., I. Shirife, 1979. Effect of Moisture Content and Temperature on Some Aspects of Non-Enzymatic Browning in Dehydrated Apple. Journal of Food Science. 44, (2), 601 - 605.
8. T.S.E. 1981. Elma Suyu Konsantresi Standardı (TS 3686). Türk Standartları Enstitüsü Yayını. Ankara.
9. I.F.F.J.P., 1968. International Federation of Fruit Juice Producers. No. 3, 9, 12.
10. A.O.A.C., 1965. Official Methods of Analysis, Association of Official Agricultural Chemists. Benjamin Franklin Station, Washington, 957.
11. Postel, V.W., 1968. Zur Bestimmung von 5-Hydroxymethylfurfural in Fruchtsäften und Weinen. Deutsche Lebensmittel-Rundschau, 64, 318 - 322.
12. Hulme, A.C., 1970. Biochemistry of Fruits and Their Products, Vol. I, Academic Press Inc., London, 620.
13. Livingston, G.E., 1953. Malic Acid - Fructose Reaction. Journal of the American Chemical Society, 75, 1342 - 1344.
14. Keleş, F., 1979. Erzurum, Kars, Erzincan ve Gümüşhane İllerinde Yetiştirilen Önemli Elma Çeşitlerinden Askorbik Asit Katılarak Elde Edilen Elma Sularının Ambarlanması Sırasında Bünyelerinde Meydana Gelen Kimyasal ve Fiziksel Değişmeler Üzerinde Araştırmalar A.Ü. Ziraat Fak. Doktora Tezi (Basılmamış).
15. Anantharaman, K., K.J. Carpenter, 1971. Effect of Heat Processing on the Nutritional Value of Groundnut Products. II. Individual Amino Acids. Journal of Science of Food and Agriculture, 22, 412 - 418.

16. Deman, J., 1930. Principles of Food Chemistry. The Avi Publishing Co. Inc. Westport, Connecticut. 426.
17. Kayahan, M., 1982. Üzüm Şırasının Pekmeze İşlenmesinde Meydana Gelen Terkip Değişimleri Üzerinde Araştırmalar A.Ü. Ziraat Fakültesi Yayınları: 797, Bilimsel Araştırma ve İncelemeler: 472, Ankara. 75.
18. Schaller, A., K. Vogl, J. Weiss, 1980. Ergebnisse von Studien über des Einfluss der Pasteurisation auf die Säurekatalysierte Hydrolyse von Verdünntem Schwarzen Johannisbeersaft zugesetzter Saccharose. Confructa 25 (3/4), 161-164.
19. Schaller, A., K. Vogl, J. Weiss, 1979. Ergebnisse von Studien hinsichtlich des Einflusses der Lagerungszeit auf die Säurekatalysierte Hydrolyse von verdünntem Schwarzem Johannisbeersaft sowie Sauerkirschensaft zugesetzter Saccharose. Confructa, 24 (5/6), 189-194.
20. Usheva, V., 1966. Changes in Nitrogen Substance Content in Fruit Concentrate Production. Nauchi Trudove Nauchnoizsledovatel'ski Institut po Konservana Promishlenost, Plovdiv, 5, 181-186.
21. Şahidi, M.A., 1974. Bazı Elma Çeşitlerinin Elma Suyuna Elverişliliği Üzerinde Araştırmalar. Doktora Tezi (Basılmamış).
22. Hermann, J., V. Partassidou, 1979. Reaktionskinetik der Bildung von Furfural in Abhängigkeit von Erhitzung, Kozenrierung und Lagerung in Orangensäften und Konzentraten. Die Nahrung, 23, 2, 143-150.
23. Markh, H., V. Usheva, 1969. Formation of 5-Hydroxymethylfurfural and Its Role in the Non-enzymatic Darkening of Apple Concentrates. Nauchi Trudove. Nauchnoiz-Sledovatel'ski Institut po Konservana Promishlenost, Plovdiv, 6, 49-57.
24. Usheva, V., 1969. Changes in the Content of Nitrogenous Substances During the Storage of Apple Concentrate. Nauchi Trudove. Nauchnoizsledovatel'ski Institut po Konservana Promishlenost, Plovdiv, 6, 59-63.
25. Frank, A.L., 1975. Basic Food Chemistry. The Avi Publishing Co. Inc. Westport, Connecticut. 430.
26. Czapski, J., 1976. The Influence of Clarification, Concentration and Temperature on Changes During Storage of Concentrated Apple Juice. Acta Alimentaria Polonica, Vol. II (26), No. 4, 273-284.
27. Nagy, S., V. Randall, 1973. Use of Furfural Content as an Index of Storage Temperature Abuse in Commercially Processed Orange Juice. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 21 (2), 272-275.
28. Lento, H.G., J.C. Underwood, C.O. Willits, 1957. Browning of Sugar Solutions. II Effect of Position of Amino Group in the Acid Molecule in Dilute Glucose Solutions. Food Research, 23, 68-71.
29. Okitani, A., S.Y. Kim, F. Hayase, J.Y. Chung, H. Kato, 1983. Heat Induced Changes in Free Amino Acids on Manufacturing Heated Pulps, Purees and Pastes from Tomatoes. Journal of Food Science, 48 (4), 1366-1367.
30. Resnik, S., J. Chirife, 1979. Effect of Moisture Content and Temperature on Some Aspects of Non-enzymatic Browning in Dehydrated Apple. Journal of Food Science, 44, (2), 601-605.
31. Yenice, E., 1974. Vigne Sularında Kalite Faktörleri Üzerinde Araştırmalar. Doktora Tezi (Basılmamış).
32. Ekşi, A., N. Artık, 1983. Meyve Suyunda, Hidroksimetilfurfural Oluşumu Üzerine Dolum Sonrası Soğutma İşleminin Etkisi. 10 Ekim 1983. 3. Gıda ve Beslenme Semineri Tebliği. İstanbul.
33. Moyls, A.W., 1966. Opalose Apple Juice Concentrate. Food Technology May (689), 121-124.
34. Dinsmore, H.L., S. Nagy, 1972. Colorimetric Furfural Measurement as an Index of Deterioration in Stored Citrus Juices. Journal of Food Science, 37, 768-770.
35. Weiss, J., H. Samann, R. Janesch, 1973. Veränderung Sensorischer und Nichtsensorischer Qualitätsmerkmale von Apfelsaftkonzentrat. Mitteilungen: Rebe, Wein, Obstbau und Früchteverwertung, 23 (5/6), 367-378.
36. Czapski, J., 1975. Effect of Free Amino Acids on Quality of Condensed Apple Juice During Storage. Pezemysl Fermentacyjny i Roiny, 19 (8-9), 19-23.
27. Shaw, P.E., J.H. Tatum, R.E. Berry, 1977. Non-enzymatic Browning in Orange Juice and in Model Systems, 91-111. Alınmıştır. Birch, G.G., R.S. Shallenberger, 1977. Developments in Food Carbohydrate - I. Applied Science Publishers Ltd. London, 189.
38. Keskin, H., 1982. Besin Kimyası. İstanbul Üniversitesi Yayınları Sıra: 2888 Kimya Fakültesi No: 47, 4. Baskı Fatih Yayınevi Matbaası, 658.
39. Dworschak, E., E. Erdelyi, 1968. Beurteilung des Sterilisationseffektes bei Fruchtsäften und Marmeladen auf Grund des Gehalts an HMF. Zeitschrift für Lebensmittel-Untersuchung und Forschung, 138 (5), 265-271.