

LİMON EKŞİSİ ÜRETİMİ ÜZERİNE BİR ARAŞTIRMA

Filiz Uçan^{1*}, Asiye Akyıldız², Erdal Ağçam², Süleyman Polat²

¹Kilis 7 Aralık Üniversitesi, Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Kilis

²Çukurova Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Adana

Geliş tarihi / *Received*: 09.04.2014

Düzeltilerek Geliş tarihi / *Received in revised form*: 25.06.2014

Kabul tarihi / *Accepted*: 29.06.2014

Özet

Bu çalışmada, limon ekşisi açık kazanda ve vakum altında olmak üzere iki farklı yöntemle üretilmiş, limon ekşilerinin bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri incelenmiştir. Limon suyunun, limon ekşisine işlenmesiyle pH değerlerinde yaklaşık %50 azalma, titrasyon asitliğinde ise yaklaşık 8-10 kat artış belirlenmiştir. Açık kazanda üretilen limon ekşisi örneklerinde askorbik asit içeriği kaybının, vakumda üretilenlere göre %48.36 daha fazla olduğu belirlenmiştir. Limon ekşisi örneklerinde en yüksek toplam fenolik ve karotenoid madde içeriği açık kazanda üretilenlerde tespit edilmiştir. Her iki yöntem ile üretilen örneklerin L* ve Hue° değerlerinde azalışlar, a*, b* ve Croma* değerlerinde ise artışlar olmuştur. En yüksek esmerleşme indeksi ve HMF (hidroksimetilfurfural) miktarı, açık kazanda üretilen örneklerde, en yüksek antioksidan aktivite değeri ise vakumda altında üretilen örneklerde tespit edilmiştir. Limon ekşisi örneklerinde tartarik, kuinik, okzalik, malik, sitrik ve süksinik olmak üzere 6 adet organik asit belirlenmiştir. Organik asit içerikleri en fazla vakum altında üretilen limon ekşisi örneklerinde belirlenmiştir.

Anahtar kelimeler: Limon ekşisi, HMF, esmerleşme indeksi, renk, antioksidan aktivitesi, organik asit.

A RESEARCH on PRODUCTION of THE LEMON SAUCE

Abstract

In this study, some physical and chemical properties of lemon juice sauce which were produced under atmospheric and vacuum conditions were investigated. After processing of lemon juice into lemon sauces, pH values were decreased about 50%, and titratable acidity values were increased about 8-10 times. The ascorbic acid content was determined 48.36% higher in the vacuum condition compared to the atmospheric condition. The highest total phenolic and carotenoid contents in lemon sauces which were produced in the atmospheric condition, were determined. Both production methods decreased L* and Hue° values, while increased a*, b* and Croma* values of lemon sauces, compared to color values of lemon juices. The highest browning index and the HMF (hydroxymethylfurfural) content were determined in lemon sauces which were produced in the atmospheric condition, while the highest antioxidant activity were determined in lemon sauces which were produced under vacuum condition. Six organic acids (tartaric, quinic, oxalic, malic, citric, and succinic) were determined in the lemon sauces. The highest organic acid contents were found in samples which were produced under the vacuum condition.

Keywords: Lemon sauce, HMF, browning index, color, antioxidant activity, organic acid.

*Yazışmalardan sorumlu yazar / *Corresponding author*;

✉ ucanfiliz@gmail.com.tr, ☎ (+90) 348 814 30 96/1812,

☎(+90) 348 814 30 98

GİRİŞ

Dünyada yaygın olarak yetiştiriciliği yapılan turuncgil çeşitleri arasında büyük öneme sahip olan limon (*Citrus limonia* (L.) Burm. f.), *Rutaceae* familyasındadır (1). Limon yıl boyunca büyümeyi sürdüren, kışın yapraklarını dökmeyen küçük bir ağaç türüdür. Yapısında uçucu yağ taşıyan bu küçük ağaçların meyveleri ülkemizde Ege ve Akdeniz gibi bölgelerde yaygın bir şekilde bulunur. Limondan elde edilen limon suyu yaklaşık %5 oranında asit içerdiğinden dolayı pH değeri 2-3 arasında değişmektedir. Bu durum limonların ekşimsi bir tada sahip olmasına neden olmaktadır (2). Dünya turuncgil üretiminin %11.16'sını limon oluşturmaktadır (3). Ülkemizde ise Adana, Mersin ve Hatay illerini kapsayan Doğu Akdeniz bölgesi ise toplam üretimin %83.2'sini oluşturmaktadır (4).

Turuncgillerde tür ve çeşit dağılımı bölgelere özgü kimlik kazanmış ve her bölge kendi çeşitleriyle özdeşleşmiştir. Durum bu açıdan değerlendirildiğinde; Doğu Akdeniz Bölgesi'nde Kütdiken, İtalyan memeli, İnterdonato, Molla Mehmet ve Lamas limonları yetiştirilmektedir. Bu bağlamda, Batı Akdeniz Bölgesi'nde İnterdonato ve Kıbrıs limonu üretimi yapılmaktadır. Ege Bölgesi'nin güney kısmında ise İnterdonato limonu üretimi yapılmaktadır (5). Mayer limon, melez bir çeşittir. İnce kabuklu olduğu için, muhafazası uygun değildir. İç pazara yönelik yetiştirilir. Meyve büyük, sarımsı, 8-10 çekirdekli, çok sulu ve gevrekli. Periyodisite göstermez. Eylülde ekşi, kışın tatlı limon gibi, ilkbaharda ise tatlı portakal gibidir (6).

Turuncgiller C vitamini, karotenoidler ve fenolik bileşikler gibi birçok sağlıklı ve yüksek besinsel içeriğe sahip bileşenlerden oluşmaktadır. Bunlar antioksidan kapasiteye sahip olup serbest radikallerin neden olduğu oksidatif zarara karşı hücreleri korumaktadır (7-10). İç tüketimde limon, salata ve benzeri yiyeceklerde lezzet verici olarak ve limonata şeklinde tüketilmektedir (11-12). Ülkemizde nar, turunc, sumak, koruk, erik ekşisi gibi lezzet verici yemek ve salata sosları kullanılmaktadır. Ancak limondan üretilen bir ekşi piyasada yer almamaktadır. Yöremizde limonun bu kadar çok yetiştiriciliğinin yapılması ve piyasada yer alan ekşilerin sevilerek tüketilmesi, limondan da bu tür bir ürün elde edilebileceğini düşündürmüş ve bizi bu çalışmaya yönlendirmiştir.

Limon ekşisi, limonun sıkılarak suyunun çıkarıldıktan sonra kaba parçacıkların uzaklaştırılması ve teknolojiye uygun olarak açıkta veya vakum altında koyulaştırılmasıyla elde edilen ve gıdalara tat vermek amacıyla üretilen ekşi bir gıda maddesi olarak tanımlanabilir. Bu çalışmada, yeni bir ürün

olarak limon ekşisi üretilmiş ve açık kazanda ve vakum altında koyulaştırılarak üretilen limon ekşilerinin pH, titrasyon asitliği (TA), suda çözünür kuru madde (SÇKM), esmerleşme indeksi, toplam karotenoid, renk, askorbik asit içeriği, HMF içeriği, toplam fenolik madde, antioksidan aktivite, organik asit bileşenleri ve su aktivitesinde meydana gelen değişimlerin incelenmesi ve karşılaştırılması amaçlanmıştır.

MATERYAL VE YÖNTEM

Materyal

Limon ekşisi üretiminde materyal olarak Çukurova bölgesinde yetiştirilen Mayer çeşidi limon kullanılmıştır.

Yöntem

Limonlar yıkandıktan sonra, ekstraktörde (Can Can Turuncgil Ekstraktör Makinesi, Türkiye) sıkılarak limon suyu elde edilmiştir. Ekstraksiyon işlemi tamamlanan limon suları, 1 mm paslanmaz çelik eleklerden geçirilerek çekirdek ve kaba pulp parçaları uzaklaştırılmıştır. Limon suyu açık kazanda kaynatılarak ve rotary evaporatörde (Heidolph Basic Eei-VAP HL, Germany) 60 °C'de vakum altında briksi yaklaşık %65 oluncaya kadar konsantre edilmiştir. Bu çalışma 3 tekerrürlü uygulanmıştır. Taze sıkılmış limon suyunda ve elde edilen limon ekşilerinde bazı kalite analizleri uygulanmış ve istatistiksel olarak değerlendirilmiştir.

Uygulanan Analizler

Limonların meyve suyu verimi, taze meyve ağırlığının sıkılarak elde edilen meyve suyu ağırlığına oranlanmasıyla belirlenmiştir. Limon ekşisi örnekleri 9° brikse seyreltilerek analizler yapılmıştır. Limon suyu ve ekşisi örneklerinde pH tayini cam elektrotlu WTW marka pH metre kullanılarak yapılmıştır (13). Titrasyon asitliği (TA) pH metre ile 0.1 N NaOH ile pH 8.1'e kadar titre edilmiştir. Sonuçlar, taze ağırlığın her 100 mL'si için sitrik asit cinsinden gram olarak hesaplanmıştır (14). Suda çözünür kuru madde (SÇKM) masa tipi Abbe refraktometresi ile 20°C'de °Briks olarak ölçülmüştür (14). Esmerleşme indeksi için, 5 mL limon ekşisi örneği üzerine 5 mL etil alkol (%95'lik) ilave edilip 4000 rpm'de 10 dk süresince santrifüj edilip (Heraeus Primo R Biofuge, Osterode, Almanya 2005) üstte kalan berrak sıvıdan alınıp 0.45 µm'lik teflon filtreden geçirilerek 420 nm dalga boyunda UV/VIS spektrofotometre (Perkin Elmer Lambda 25 UV/VIS) yardımı ile absorbans ölçümü yapılmıştır (15). Limon suyu ve ekşisi örneklerinin toplam karotenoid miktarları için Lee ve ark. (2001)'na göre bazı değişiklikler yapılarak uygulanmıştır (16). 5 mL limon ekşisi teflon bir tüpe aktarılarak üzerine 10 mL ekstraksiyon

çözeltilisi (hekzan: aseton: metanol/50:25:25, %0.1 BHT içerikli) ilave edilerek karıştırılmış ve 4000 rpm, 10 dk, 4°C'de santrifüjlenmiştir. Spektrofotometrede 450 nm'de absorpsiyon ölçülmüştür. Toplam karotenoid β -karoten cinsinden ifade edilmekte olup hesaplanmada ekstinksiyon katsayısı ($E^{1\%}$) 2505 olarak kullanılmıştır. (SF: Seyreltme faktörü)

Toplam karotenoid (mg/ 100 mL) = $\frac{[\text{Absorbans} \times \text{SF}]}{E^{1\%}} \times 1000$

Limon suyu ve ekşisi örneklerinin rengi, renk ölçüm cihazı (Color flex HunterLab, USA) kullanılarak ölçülmüştür. Bu sistemde 4 filtre kullanılarak L*, a*, b* renk değerleri elde edilmektedir. Bu ölçümlere ilave olarak C ($\sqrt{a^2+b^2}$) hue (arctan b^*/a^*) değerleri hesaplanmıştır (16).

Askorbik asit içeriği Cemeroglu (17)'na göre yapılmıştır. Kromatografi koşulları; kolon: XTERRA C 18, 5 μ M, 4.6X250; kolon sıcaklığı: 25 °C; hareketli faz: % 2 KH₂PO₄ (pH 2.4), izokratik akış; hareketli faz akışı: 0.5 mL/dk; enjeksiyon hacmi: 10 μ L; elüsyon süresi: 15 dk; dalga boyu: 244 nm'dir. Limon örneklerinde HMF tayini, yüksek basınçlı sıvı kromatografisi (HPLC) (Shimadzu, LC-20AT, Kyoto, Japonya, 2006) kullanılarak yapılmıştır. Örneklerin ekstraksiyonunda ise Gökmen ve Acar (1998) tarafından önerilen yöntem laboratuvarımız koşullarına uyarlanarak kullanılmıştır (18). HPLC'de uygulanan akış ise Zappala ve ark. (2006)'nın yöntemine göre yapılmıştır (19). Kromatografi koşulları; Mobil faz: Metanol/Su/Asetik asit (20/79/1) izokratik akış, Enjeksiyon hacmi: 20 μ L, Akış hızı: 0.5mL/dk, Elüsyon süresi: 15 dk, Dalga boyu: 285nm, Kolon: ACE 5 C18 250*4.6mm, Kolon sıcaklığı: 30°C, Dedektör: Foto Diyod Dedektör (PDA). Toplam fenolik madde miktarı için Abdulkasım ve ark. (2007), tarafından önerilen yöntem kullanılmıştır (20). Örneklerde ölçülen absorpsiyon değerinin gallik asit cinsinden eşdeğeri olan fenolik bileşik miktarı, gallik asit ile hazırlanmış olan standart eğrinin denkleminde hesaplanmıştır. Örneklerdeki toplam fenolik madde miktarı "mg gallik asit/L" cinsinden ifade edilmiştir. Antioksidan aktivite tayini Klimczak ve ark. (21)'na göre yapılmış ve DPPH'in inhibisyon %'si olarak ifade edilmiştir.

Limon ekşilerine ait su aktivite değerleri Novasina marka LabMASTER (standart) model su aktivitesi ölçüm cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Limon ekşisi örneklerindeki organik asitlerin analizleri Sturm ve ark. (2003)'na göre HPLC kullanılarak yapılmıştır (22). Kromatografi koşulları; Mobil faz: 5 mM'lık sülfürik asit(H₂SO₄), izokratik akış, enjeksiyon hacmi: 20 μ L, akış hızı: 0.6 mL/dk, elüsyon süresi: 15 dk, dalga boyu: 210 nm-244 nm,

kolon: XTERRA C 18 5 μ M 4.6X250, detektör: Foto Diyod Düzen Detektör (PDA), kolon sıcaklığı: 50 °C'dir.

Analiz sonuçları, SPSS 20.0 paket programı kullanılarak varyans analizine tabi tutulmuş ve önemli bulunan farklılıklar Duncan çoklu karşılaştırma testine göre belirlenmiştir (23).

ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

Limon Meyvesinin Genel Özellikleri

Mayer limon çeşidinin genel meyve analiz sonuçları Çizelge 1'de verilmiştir. Mayer limon meyvesinin sahip olduğu ortalama meyve suyu verimi % 36.84 düzeyinde belirlenmiştir. Bu meyveden elde edilen limon suyunun suda çözünür kuru madde değeri 7.50 \pm 0.00, pH değeri 2.33 \pm 0.02, titrasyon asitliği 5.13 \pm 0.13 g/100mL ve olgunluk indeksi değeri ise 1.46 olarak tespit edilmiştir.

Çizelge 1. Mayer çeşidi limon meyvesinin genel özellikleri
Table 1. General characteristics of the fruit of the lemon varieties Mayer

Özellikler	Limon (Mayer)
Verim (%)	36.84 \pm 0.14
SÇKM ($^{\circ}$ B)	7.50 \pm 0.00
pH	2.33 \pm 0.02
Titrasyon Asitliği (TA, g/100mL*)	5.13 \pm 0.13
Olgunluk İndeksi (SÇKM/TA)	1.46

*Sitrlik asit cinsinden, *As citric acid

Kütdiken, karalimon, lamas ve interdonat limonlarından elde edilen limon sularında pH değerlerinin 2.41-2.46, titrasyon asitliğinin ise 52.80-63.68 g/L arasında olduğu tespit edilmiştir (24). Limon suyunun olgunluk indeksinin (SÇKM/TA) 1.16 ile 1.39 arasında değiştiği belirlenmiştir (25). Limon suyu üzerine yapılan bir çalışmada pH değerinin 2.45 \pm 0.06, titrasyon asitliği miktarının 5.40 \pm 0.23 g/100 mL olduğu belirlenmiştir (26). İnterdonat limon çeşidinde ortalama meyve suyu verimi %39.74 \pm 0.34, bu meyveden elde edilen limon suyunun suda çözünür kuru madde değeri 8.75 \pm 0.25, pH değeri 2.66 \pm 0.07, titrasyon asitliği değeri 7.07 \pm 0.78 g/100mL ve olgunluk indeksi değeri ise 1.24 olarak tespit edilmiştir (27). Fino ve Verna çeşidi limonlardan elde edilen limon sularında briks değerinin sırasıyla 9.00 \pm 0.5, ve 6.50 \pm 0.6 olduğu bulunmuştur (28). Diğer çalışmalarda, limonda briks değerinin 8.0 \pm 0.1 (29), titrasyon asitliği 5.40 \pm 0.23 g/100 mL(26) ve Fino limon çeşidinden elde edilen limon suyunda titrasyon asitliği 6.10 \pm 0.08 g/100 mL olduğu tespit edilmiştir (30). Literatür bilgilerinden de anlaşılacağı gibi limon sularının pH değerleri geniş aralıklarda değişmektedir. Bu farklılıklar,

limonların yöre, çeşit ve olgunluk parametrelerine dayandırılabilir.

Limon Ekşisi Örneklerinin pH, TA, SÇKM ve Su Aktivitesi Değerleri

Farklı yöntemler ile üretilen limon ekşisi ve işlem uygulanmamış limon suyu örneklerinin (kontrol grubu) pH, TA, SÇKM ve a_w değerleri Çizelge 2'de verilmiştir. Vakum altında ve açık kazanda üretilen limon ekşisi örneklerinde konsantrasyon işlemi ile pH, TA, SÇKM ve a_w değerlerindeki değişimler istatistiksel olarak farklı bulunmuştur ($P<0.01$).

Gıdalar, sahip oldukları pH değerlerine göre; yüksek asitli gıdalar ($pH<3.7$), asitli gıdalar ($pH: 3.7-4.6$), orta asitli gıdalar ($pH:4.6-5.3$) ve düşük asitli gıdalar ($pH>5.3$) şeklinde sınıflandırılabilir (31). Çalışmamızda kullandığımız limon ekşisi ve limon suyu örneklerinin pH değerleri 1.12-2.33 arasında bulunduğu için yüksek asitli gıdalar grubuna girdiği tespit edilmiştir. Kontrol örneklerine göre limon ekşisi örneklerinde artan konsantrasyon nedeni ile oransal olarak asidik bileşenlerin konsantrasyonu arttığı için pH değerleri yaklaşık %50 oranında azalma göstermiştir.

Meyvelerin tadı, yapılarındaki asit ve şeker oranına bağlıdır ve aynı zamanda meyve türüne, çeşidine, olgunluk durumuna göre değişiklik göstermektedir. Limon suyu örneğinin konsantrasyon edilmesiyse beklenildiği gibi titrasyon asitliği ve briks değerlerinde her iki üretim için de artışların, a_w değerlerinde ise azalmaların olduğu tespit edilmiştir ($P<0.01$). Limon suyu örneklerinin titrasyon asitliği değerlerinin yaklaşık 8-10 kat artarak 43.86-49.26 g/100mL arasında değiştiği tespit edilmiştir. Konsantrasyon ile a_w değerleri 0.73 ile 0.76 arasında değişmiştir. Su aktivitesi, bir gıdanın mikrobiyolojik, kimyasal veya biyokimyasal yollarla bozularak kalitesini kaybetmesi üzerinde rol oynayan önemli bir faktördür (32). Gıdaların işlenmeleri ve depolanmaları aşamalarında görülen bozulmalar ve kalite kayıpları arasındaki bağıntılar en iyi şekilde su aktivitesi ile ifade edilebilmektedir (33). Eyigün (34), vakum altında üretilen nar ekşisi örneklerinde su aktivitesi değerlerini 0.71-0.72, açık kazanda üretilen örneklerde ise 0.69-0.72

arasında bulmuştur. Aynı çalışmada titrasyon asitliği 1.34 g/100 mL olan nar suyu örneklerinin, vakum altında konsantrasyon edilen nar ekşisi örneklerinde 20.09-21.36 g/100 mL arasında, açık kazanda üretilen örneklerde ise 18.73-21.25 g/100 mL arasında tespit etmiştir.

Limon Ekşisi Örneklerinin Askorbik Asit, Toplam Fenolik, Toplam Karotenoid ve Antioksidan Değerleri

Limon ekşisi örneklerinin askorbik asit, toplam fenolik, toplam karotenoid ve antioksidan değerleri Çizelge 3'de verilmiştir. Limon ekşisi örneklerinde en yüksek askorbik asit değerine vakum altında yapılan üretimlerde ulaşılmış (1.53 ± 0.03 (g/L)) ve askorbik asit değerlerindeki değişimler istatistiksel olarak önemli bulunmuştur ($p<0.01$). Taze örneğe göre artan konsantrasyon ile birlikte askorbik asit içeriği artmıştır. Ancak, açık kazanda üretilen limon ekşisi örneklerinde askorbik asit içeriğindeki kayıp, vakum altında üretilen örneklerle göre %48.36 oranında daha fazla olmuştur.

Gıdalara uygulanan ısıl işlemler, bazı istenmeyen tepkimelere neden olabilmektedir. L-askorbik asidin de, ısıya karşı duyarlı olduğu ve kolaylıkla parçalandığı ve enzimatik olmayan esmerleşme reaksiyonlarında önemli rol oynadığı bilinmektedir (9). Beyaz ve koyu yeşil şişelere doldurulan pastörize edilmemiş limon sularının raf ömrü stabilitelerinin belirlendiği bir çalışmada, şişeler oda sıcaklığında ($27\pm 3^\circ\text{C}$) ve buzdolabı koşullarında ($3\pm 1^\circ\text{C}$) 12 hafta depolanmıştır. Askorbik asit içeriğinin başlangıçta 38.50 mg/100 mL iken depolamanın ilk üç haftası içinde hızla azaldığı (22 mg/100 mL) tespit edilmiştir (35). Khosa ve ark. (2011), limon suyu ile yapmış oldukları bir çalışmada C vitamini miktarını 18.87-25.1 mg/L olarak bulmuşlardır (36).

Limon ekşisi örneklerinde en yüksek toplam fenolik içeriğine açık kazanda yapılan üretim işlemiyle ulaşılmıştır. Kontrol örneğinde toplam fenolik madde miktarı 364.29 mg/L, vakum altında üretilen örnekte 2651.88 mg/L, açık kazanda ise 2924.03 mg/L olduğu belirlenmiştir. Toplam fenolik madde içeriğindeki değişimler taze örneğe göre istatistiksel olarak önemli bulunmuş ($p<0.01$) ancak koyulaştırma yöntemine göre farklılıklar önemli

Çizelge 2. Limon ekşisi örneklerinin pH, TA, SÇKM ve su aktivitesi değerleri

Table 2. pH, TA, SÇKM and water activity values of lemon juice and sauce samples

	pH	TA (g/100mL)	SÇKM (°Briks)	Su Aktivitesi(a_w)
Kontrol (Control-C)	2.33±0.02 ^a	5.13±0.13 ^c	7.83±0.14 ^e	0.95±0.00 ^g
Vakum (Vacuum Condition-VC)	1.12±0.02 ^c	43.86±0.06 ^b	65.00±0.00 ^a	0.73±0.00 ^e
Açık Kazan (Atmospheric Condition-AC)	1.18±0.00 ^b	49.26±0.16 ^a	64.00±0.00 ^a	0.76±0.00 ^b

Üretim aşamalarındaki (sütunlarda) farklı küçük harfler ile gösterilen örnekler arasındaki farklılıklar 0.01 düzeyinde önemlidir.

The differences between samples indicated by lower-case letters in production stages (columns) are important at the 0.01 level

Çizelge 3. Limon ekşisi örneklerinin askorbik asit, toplam fenolik, toplam karotenoid ve antioksidan aktivite değerleri
Table 3. Ascorbic acid, total phenolic, total carotenoid and antioxidant activity values of lemon juice and sauce samples

	L-Askorbik Asit (g/L)	Toplam Fenolik (mg/L)	Toplam Karotenoid (mg/L)	Antioksidan Aktivite (%)
Kontrol (C)	0.19±0.00 ^c	364.29±23.92 ^b	2.92±0.06 ^c	65.94±4.69 ^c
Vakum (VC)	1.53±0.03 ^a	2651.88±270.88 ^a	7.77±0.06 ^b	90.17±0.06 ^a
Açık Kazan (AC)	0.79±0.03 ^b	2924.03±205.45 ^a	12.54±0.98 ^a	77.83±2.31 ^b

Üretim aşamalarındaki (sütunlarda) farklı küçük harfler ile gösterilen örnekler arasındaki farklılıklar 0.01 düzeyinde önemlidir.
The differences between samples indicated by lower-case letters in production stages (columns) are important at the 0.01 level

bulunmamıştır. Yapılan araştırmalarda limon suyunda toplam fenolik içeriğinin 751.82±13.34 GAE, mg/L, (37), 690.62-998.29 mg/L (36) ve 108.78±6.72 mg GAE/100g (38) olduğu belirlenmiştir. Limon ekşisi örneklerinde toplam karotenoid değerlerindeki değişimler istatistiksel olarak önemli bulunmuştur ($P<0.01$). Toplam karotenoid değerlerinin kontrol örneğinde 2.92 mg/L, vakum altında üretilen örnekte 7.77 mg/L, açık kazanda ise 12.54 mg/L olduğu tespit edilmiştir. Kontrol örneğine göre, konsantrasyon işlemleriyle birlikte toplam karotenoid miktarlarının arttığı, en yüksek toplam karotenoid miktarının ise açık kazanda üretilen örneklerde olduğu belirlenmiştir. Fanciullino ve ark. (39), mandarin ve portakal sularının viyolaksantin, lutein, zeaksantin ve β -kriptoksantin gibi karotenoidleri yüksek miktarda içermelerine rağmen limon sularının bu karotenoidleri daha düşük miktarlarda içerdiklerini tespit etmişlerdir. Mandarin ve portakallarda toplam karotenoid miktarını 22.481 mg/L, limonlarda ise 1.26 mg/L olarak bulmuşlardır. Xu ve ark. (37), Çin'de yetiştirilen turuncgil varyetelerinin antioksidant kapasitesine bakmış oldukları bir çalışmada, kabuklarını soyup sıkarak elde ettikleri limon suyu için toplam karotenoid miktarını 0.08±0.04 (mg/L, β -karoten eşdeğeri) olarak belirlemişlerdir. Khosa ve ark. (36), limon suyu ile yapmış oldukları çalışmada toplam karotenoid miktarını 0.05-0.08 mg/L olduğunu bildirmişlerdir. Uçan (40), konsantre (45°B) doğal bulanık limon suyunda toplam karotenoid madde miktarını 2.01 mg/L bulmuştur.

Limon ekşisi örneklerinde en yüksek antioksidan aktivite değerine, %90.17 ile vakum altında yapılan üretimle ulaşılmış, kontrol örneğine göre her iki

üretimde de vakum altında üretilen örneklerde yaklaşık 1.36 ve açık kazanda üretilenlerde ise yaklaşık 1.18 kat artış tespit edilmiştir. Antioksidan aktivite değerlerindeki değişimler istatistiksel olarak önemli bulunmuştur ($p<0.01$). Xu ve ark. (2008), Çin'de yetiştirilen turuncgil varyetelerinin antioksidant kapasitesine bakmış oldukları bir çalışmada, kabuklarını soyup sıkarak elde ettikleri limon suyu için antioksidan aktivite değerini DPPH yöntemi ile %24.50 olarak bulmuşlardır (37). Uçan (40), konsantre (45°B) doğal bulanık limon suyunda antioksidan aktivite değerini %79.85 olduğunu bildirmiştir.

Limon Ekşisi Örneklerinin Renk, Esmerleşme İndeksi ve HMF İçerikleri

Limon ekşisi örneklerinin renk, esmerleşme indeksi ve HMF içerikleri Çizelge 4'de verilmiştir. Limon ekşisi örneklerinde renk değerlerindeki değişimler istatistiksel olarak önemli bulunmuştur ($P<0.01$). L^* değerlerinin kontrol örneğinde 68.82, vakum altında üretilen örnekte 59.07 ve açık kazanda ise 34.66 olduğu tespit edilmiştir. Kontrol örneğine göre, limon ekşisi örneklerinde L^* ve Hue° değerlerinde azalışların, a^* , b^* ve Croma* değerlerinde ise artışların olduğu belirlenmiştir. En yüksek a^* değeri açık kazanda üretilen limon ekşisi örneklerinde tespit edilirken, en yüksek b^* , Croma* ve Hue° değerleri ise vakum altında üretilen elde edilen limon ekşisi örneklerinde tespit edilmiştir.

Cserhalmi ve ark. (41), turuncgil sularında PEF (vurgulu elektrik alan) işlemi konulu bir araştırmada turuncgil sıkma makinesinde sıkarak elde ettikleri limon sularını kağıt filtreden geçirmişler ve L değerini 6.66±0.34, a değerini 0.45±0.17, b değerini -4.70±0.25, b/a değerini 10.44 olarak

Çizelge 4. Limon ekşisi örneklerinin renk değerleri, esmerleşme indeksi ve HMF içerikleri
Table 4. Color values, browning index and HMF contents of lemon juice and sauce samples

	L^*	a^*	b^*	Croma*	Hue°	Es. İnd. (abs.)	HMF (mg/L)
Kontrol (C)	68.82 ^a	1.29 ^c	24.96 ^c	25.00 ^c	87.03 ^a	0.12 ^c	0.01 ^b
Vakum (VC)	59.07 ^b	15.84 ^b	87.78 ^a	89.20 ^a	79.77 ^b	0.98 ^b	1.61 ^b
Açık Kazan (AC)	34.66 ^c	39.71 ^a	59.22 ^b	71.30 ^b	56.16 ^c	2.48 ^a	960.16 ^a

Üretim aşamalarındaki (sütunlarda) farklı küçük harfler ile gösterilen örnekler arasındaki farklılıklar 0.01 düzeyinde önemlidir.
The differences between samples indicated by lower-case letters in production stages (columns) are important at the 0.01 level

bulmuşlardır. Gironés-Vilaplana ve ark. (42), fino çeşidi limonlar kullanarak elde ettikleri limon suyu ile ilgili yapmış oldukları çalışmada, 4 ve 25 °C'de 70 gün depoladıkları limon sularında depolama boyunca renk değişikliklerine bakmışlardır. Her iki sıcaklık için L* değerlerinde bir artış eğilimi gözlemlenmiştir. 4 °C'de depolama başlangıcında L*değerinin 75.26'dan 70 gün depolama sonunda 89.90 olduğunu, 25 °C'de ise bu değer 90.86 ya çıktığını gözlemlenmiştir. 2.35 ile başlayan a* değerlerinin 70. gün 4 °C'de -0.01, 25 °C'de ise -0.27 olduğunu, 12.47 ile başlayan b* değerlerinin 70. gün 4°C'de 4.32, 25°C'de ise 4.40 olduğunu, 12.69 ile başlayan C* değerlerinin 70.gün 4 °C'de 4.32, 25 °C'de ise 4.42 olduğunu, 79.34 ile başlayan Hue° değerlerinin 70.gün 4 °C'de 90.14, 25 °C'de ise 93.59 olduğunu, sonuç olarak düşük sıcaklıkta depolanan (4 °C) limon sularının L*, a*, b*, C* ve Hue° değerlerinin 25 °C'ye göre daha düşük çıktığı sonucuna varmışlardır.

Limon ekşisi örneklerinde esmerleşme indeksi değerlerindeki değişimler istatistiksel olarak önemli bulunmuştur ($P<0.01$). En yüksek esmerleşme indeksi değeri 2.48 ± 0.03 absorbans ile açık kazan üretimine ait örnekte belirlenmiştir. Kontrol örneğine göre, vakum altında üretilen limon ekşisi örneklerinde 8 kat, açık kazanda üretilen örneklerde ise 20 kat artış olduğu tespit edilmiştir. Cserhalmi ve ark. (41), işlem görmemiş greyfurt sularında enzimatik olmayan esmerleşme indeksi değerini 0.1050, limon sularında 0.0884, portakal sularında 0.1091, mandarin sularında 0.1130; PEF sonrası ise bu değerleri sırasıyla 0.1060, 0.0957, 0.1094, 0.1140 olarak bulmuşlardır.

Limon ekşisi örneklerinin HMF içeriklerindeki değişimler istatistiksel olarak önemli bulunmuştur ($P<0.01$). En yüksek HMF içeriği 960.16 ± 30.05 mg/L ile açık kazanda üretilen limon ekşisi örneğinde tespit edilmiştir. Açık kazanda üretilen örneklerde daha yüksek sıcaklıkta daha uzun süre ısı işlem uygulanmasının bir sonucu olarak, vakum altında üretilen limon ekşisi örneklerine göre, açık kazanda üretilen örneklerde daha yüksek HMF miktarı belirlenmiştir. Yüksek asitliğe sahip meyve sularının daha düşük HMF içeriğine sahip olduğu ifade edilmiştir. Geleneksel olarak işlem görmüş meyve sularının endüstriyel olarak üretilenlere

göre daha yüksek HMF içeriğine sahip olduğu ve bunun nedeninin daha yüksek sıcaklıkta daha uzun süre ısı işleminden kaynaklanabileceği bildirilmiştir (43). HMF oluşumu gıdanın içeriği, gıda işleme çeşidi ve depolama koşullarına göre değişmektedir. Taze gıdalarda HMF değeri sıfıra yakın iken işlenmiş gıdalarda önemli düzeylerde bulunması nedeniyle kalite göstergesi olarak kullanılmaktadır (44). Cserhalmi ve ark. (41), işlem görmemiş taze limon suyunda HMF miktarını 0.19 mg/L, limon suyuna uyguladıkları PEF işlemi sonrası ise HMF miktarını 0.25 mg/L olarak; işlem görmemiş taze portakal suyunda HMF miktarını 0.25 mg/L, portakal suyuna uyguladıkları PEF işlemi sonrası ise HMF miktarını 0.22 mg/L olarak belirlemişlerdir. Limon suyunun kimyasal bileşimi ile ilgili TSE'nin bildirdiğine göre limon suyunda HMF en çok 20 mg/L olmalıdır. Türk Standartları Enstitüsü'ne göre nar ekşisi üretiminde ise HMF miktarı en çok 5 mg/kg olmalıdır.

Limon Ekşisi Örneklerinin Organik Asit İçerikleri

Limon ekşisi örneklerinin organik asit içerikleri Çizelge 5'de verilmiştir. Limon ekşisi örneklerinde tartarik, kuinik, okzalik, malik, sitrik ve süksinik olmak üzere 6 adet organik asit belirlenirken, fumarik asidin ise bulunmadığı tespit edilmiştir. Limon ekşisi örneklerinin organik asit içeriklerindeki değişimler istatistiksel olarak önemli bulunmuştur ($P<0.01$). Limon ekşisi örneklerinde en fazla miktarda bulunan organik asidin sitrik asit (413.35 g/L) olduğu belirlenmiştir. Genel olarak en yüksek organik asit değerleri vakum altında üretilen limon ekşisi örneklerinde belirlenmiştir.

Meyve ve sebzelerde çeşide bağlı olarak değişik cins ve miktarlarda organik asitler bulunmaktadır. Özellikle meyvelerin çoğunluğunun lezzeti, asit-şeker dengesiyle oluşmaktadır. Meyvelerde en çok malik, sitrik ve tartarik asit bulunmaktadır. Ayrıca az miktarda süksinik asit, okzalik asit, hidroksisüksinik asitler, salisilik asit ve benzoik asit gibi diğer organik asitlerde bulunmaktadır. Turunçgil meyvelerinin hakim asidi ise sitrik asittir (45). Karadeniz ve ark. (24), 19 adet doğal turunçgil meyve suyu örneğinde organik asit dağılımını araştırmışlardır. Sitrik asidin turunçgil sularında bulunan ana organik asit olduğunu belirlemişlerdir. Greyfurt, limon ve ekşi portakal

Çizelge 5. Limon Ekşisi Örneklerinin Organik Asit İçerikleri (g/L)
Table 5. Organic acid contents of lemon juice and sauce samples (g/L)

	Tartarik	Kuinik	Okzalik	Malik	Sitrik	Süksinik
Kontrol (C)	0.23 ^c	0.30 ^b	0.06 ^b	1.22 ^c	35.82 ^c	0.79 ^c
Vakum (VC)	2.44 ^a	3.21 ^a	0.60 ^a	10.76 ^b	413.35 ^a	4.78 ^b
Açık Kazan (AC)	1.86 ^b	3.33 ^a	0.58 ^a	12.35 ^a	320.70 ^b	6.35 ^a

Üretim aşamalarındaki (sütunlarda) farklı küçük harfler ile gösterilen örnekler arasındaki farklılıklar 0.01 düzeyinde önemlidir.
The differences between samples indicated by lower-case letters in production stages (columns) are important at the 0.01 level

sularının fumarik asit içermediğini tespit etmişlerdir. Kütdiken, karalimon, interdonato ve lamas limonlarında ortalama olarak sitrik asidi 55.11 g/L, malik asidi ise 6.00 g/L olarak belirlemişlerdir. Nour ve ark. (46), turunçgil meyve sularının organik asit dağılımını inceledikleri çalışmalarında limon suyunda okzalik, tartarik, malik, laktik, sitrik ve askorbik asit içeriklerini sırasıyla 0.094, 0.073, 1.465, 1.545, 73.936 ve 0.718 g/L olarak tespit etmişlerdir.

SONUÇ

Limon eksisinin, limon meyvesinin yetiştiği yörelerin mutfaklarında nar, koruk, erik, sumak, turunç eksisi gibi çorba, salata ve yöresel yemeklere tat ve lezzet vermek amacıyla kullanılabilmesi düşünülmektedir. Tat ve lezzet vermesinin yanında gıda kaynaklı patojen mikroorganizmalar üzerine antimikrobiyel etkiden dolayı kullanıldığı gıdaların bozulmadan daha uzun süre dayanmasını ve tazeliklerini korumasını sağlayabileceği de düşünülmektedir. Geleneksel ürünlerimize benzer yeni ürünlerin geleneksel yöntemlerle üretilmesi olanaklıdır ancak teknoloji kullanarak bu hammaddeleri daha kaliteli ürün haline dönüştürebilmemiz mümkündür. Bu nedenle limon eksisi üretmek için ısının verebileceği zararı minimuma indirmek amacıyla vakum altında düşük sıcaklıklarda üretimi gerçekleştirmek ürün kalite özelliklerine daha az zarar verecektir.

KAYNAKLAR

1. Karahocagil P, Tunalıoğlu R, Taşkaya B, Anaç H. 2003. Turunçgiller durum ve tahmin: 2003/2004. Tarımsal Ekonomi Araştırma Enstitüsü, Yayın No:111, Ankara, 74s.
2. Topal M, Arslan EI, ASLAN S, 2011. Limon kabuğu kullanarak sulu çözeltilerden Cu(II) giderimi. Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 27(3):265-270.
3. FAO, 2011. Food and Agriculture Organization of the United Nations. (<http://www.fao.org>).
4. TÜİK, 2006. Türkiye İstatistikler Kurumu/ Bitkisel üretim İstatistikleri
5. Anon, 2014a. http://hbogm.meb.gov.tr/moduler-programlar/kursprogramlari/bahcecilik/moduller/limon_yetistiriciligi.pdf.
6. Anon, 2013. http://www.adanatarim.gov.tr/Yayinlarimiz/turunçgil_yetistiriciligi.pdf.
7. Polydera AC, Stoforos NG, Taoukis PS. 2005. The effect of storage on the antioxidant activity of reconstituted orange juice which had been pasteurized by high pressure or heat. *Int J Food Sci Technol*, 39, 783-791.
8. Burdurlu HS, Koca N, Karadeniz F. 2006. Degradation of vitamin C in citrus juice concentrates during storage. *J Food Eng*, 74, 211-216.
9. Dhuique-Mayer C, Caris-Veyrat C, Tbatou M, Amiot MJ, Carail M, Dornier, M. 2007. Thermal degradation of antioxidant micronutrients in citrus juice: kinetics and newly formed compounds. *J Agric Food Chem*, 55, 4209-4216.
10. Xu G, Ye X, Chen J, Liu D. 2007. Effect of heat treatment on the phenolic compounds and antioxidant capacity of citrus peel extract. *J Agric Food Chem*, 55: 330-335.
11. Altan A, Fenercioğlu H. 1989. Limon suyunun ev koşullarında pastörize edilerek dayandırılması olanağı üzerinde bir araştırma. *GIDA*, 14 (5), 321-328.
12. Anon, 2014b. http://hbogm.meb.gov.tr/modulerprogramlar/kursprogramlari/bahcecilik/moduller/limon_yetistiriciligi.pdf
13. Cemeröglü B. 1992. Meyve ve Sebze İşleme Endüstrisinde Temel Analiz Metotları. Biltav Yayıncılık, Ankara.
14. Sánchez-Moreno C, Plaza L, De Ancos B, Cano MP. 2003. Quantitative bioactive compounds assessment and their relative contribution to the antioxidant capacity of commercial orange juices. *J Agric Food Chem*, 83, 430-439.
15. Yeom HW, Streaker CB, Zhang QH, Min DB. 2000. Effects of Pulsed Electric Fields on the Quality of Orange Juice and Comparison with Heat Pasteurization. *J Agric Food Chem*, 48(10): 4597-4605.
16. Lee HS, Castle WS. 2001. Seasonal Changes of Carotenoid Pigments and Color in HamLin, Earlygold, and Budd Blood Orange Juices. *J Agric Food Chem*, 49: 877-88.
17. Cemeröglü B. 2007. Gıda Analizleri. Gıda Teknolojisi Derneği Yayınları No:34, Ankara. s.168-171.
18. Gökmen V, ACAR J. 1998. An Investigation on the Relationship Between Patulin and Fumaric Acid in Apple Juice Concentrates. *Lebensmittel Wissenschaft Und. Technology*, 31:480-483.
19. Zappala M, Fallico B, Arena E, Verzera A. 2006. Methods for the Determination of HMF in Honey: A Comparison. *Food Control*, 16:273-277.
20. Abdulkasım P, Songchitsomboon S, Techagumpuch M, Balee N, Swatsitang P, Sungpuag N. 2007. Antioxidant Capacity, Total Phenolics and Sugar Content of Selected Thai Health Beverages. *Int J Food Sci Nutr*, 58(1): 77-85.
21. Klimczak I, Malecka M, Szlachta M, Gliszczynska-Swiglo A. 2007. Effect of Storage on the Content of Polyphenols, Vitamin C and the Antioxidant Activity of Orange Juices. *J Food Comp Anal*, 20; 313-322.

22. Sturm K, Koron D and Stampar F. 2003. The composition of fruit of different strawberry varieties depending on maturity stage, *Food Chem*, 83:417-422.
23. Bek Y, Efe E. 1988. Araştırma ve Deneme Metotları-I. Ç.Ü. Ziraat Fakültesi Ders Kitabı. No: 71, Ç.Ü. Ziraat Fakültesi Ofset ve Teksir Atölyesi, Adana, 395s.
24. Karadeniz F. 2004. Main Organic Acid Distribution of Authentic Citrus Juices in Turkey. *Turk J Agric For*, 28: 267-271.
25. Güneri M, Mısırlı A, Yokaş İ. 2010. Interdonat limon çeşidinde kükürt, jips ve amonyum sülfat uygulamalarının toprak reaksiyonu, vejetatif gelişme ve meyve özellikleri üzerine etkileri. *Ege Üniv. Ziraat Fak. Dergisi*, 47(1), 1-9.
26. Gonzalez-Molina E, A Moreno D, Garcia-Viguera C. 2009. A new drink rich in healthy bioactives combining lemon and pomagrate juices. *Food Chem*, 115, 1364-1372.
27. Uçan F, Ağçam E, Akyıldız A, 2014. Doğal bulanık limon suyu üretimi üzerine bir araştırma. *Gıda Dergisi*, 39 (1): 25-32, doi: 10.5505/gıda.88598.
28. Marin FR, Martinez M, Uribesalgo T, Castillo S, Frutos MJ. 2002. Changes in nutraceutical composition of lemon juices according to different industrial extraction systems. *Food Chem*, 78, 319-324.
29. Carvalho LMJ, Borchetta R, Silva EMM, Carvalho CWP, Miranda RM, Silva CAB. 2006. Effect of enzymatic hydrolysis on particle size reduction in lemon juice (*Citrus limon*, L.), cv. Tahiti. *Braz J Food Technol*, 9(4), 277-282.
30. Gonz´alez-Molina E, Giron´es-Vilaplana Mena, P Moreno Da, Garcia-Viguera C. 2012. New beverages of lemon juice with elderberry and grape concentrates as a source of bioactive compounds. *J Food Sci*, 77, 6727-733.
31. Öztan A. 1993. Et Bilimi ve Teknolojisi. H.Ü. Müh. Fak. Yayınları No:19. Ankara. 277s.
32. Cemeroglu B ve Özkan M. 2009. Kurutma Teknolojisi. Meyve Sebze İşleme Teknolojisi Cilt 2. Gıda Teknolojisi Derneği Yayınları No:39, Ankara,636s.
33. Şahbaz F. 1998. Su ve Buz (İ. Saldamlı editör) Gıda Kimyası, Hacettepe Üniversitesi Basımevi Ankara, s. 9-36.
34. Eyigün FŞ, 2012. Hicaz nar çeşidine ait narlardan elde edilen nar ekşilerinin özelliklerinin belirlenmesi üzerine bir araştırma. Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, 113s.
35. Abbasi A, Niakousari M. 2008. Kinetics of ascorbic acid degradation in unpasteurized Iranian lemon juice during regular storage conditions. *Pak J Biol Sci*, 11(10), 1365-1369.
36. Khosa MK, Chatha SAS, Hussain AI, ZIA KM, Riaz I, Aslam I. 2011. Spectrophotometric quantification of antioxidant phytochemicals in juices from four different varieties of *Citrus limon*, Indigenous to Pakistan. *J Chem Soc Pak*, 33(2),188-192.
37. Xu G, Liu D, Chen J, Ye X, Maa Y, Shi J. 2008. Juice components and antioxidant capacity of citrus varieties cultivated in China. *Food Chem*, 106: 545-551.
38. Chun OK, Kim D, Smith N, Schroeder D, Han JT, Lee CY. 2005. Daily consumption of phenolics and total antioxidant capacity from fruit and vegetables in the American diet. *J Agric Food Chem*, 53; 1715-1724.
39. Fanciullino AL, Dhuique-Mayer C, Luro F, Casanova J, Morillon R, Ollitrault P. 2006. Carotenoid Diversity in Cultivated Citrus is Highly Influenced by Genetic Factors. *J Agric Food Chem*, 2006, 54, 4397-4406.
40. Uçan F. 2013. Berrak ve doğal bulanık limon suyu konsantresi üretimi ve kalite parametrelerinin belirlenmesi. Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, Doktora Tezi, Adana, 414s.
41. Cserhalmi ZS, Sass-Kiss Á, Tóth-Markus M, And Lecher N. 2006. Study of pulsed electric field treated citrus juices. *Innov Food Sci Emerg Technol*, 7(1-2): 49-54.
42. Gironés-Vilaplana A, Mena P, Garcia-Viguera C, Moreno DA. 2012. A novel beverage rich in antioxidant phenolics: Maqui berry (*Aristotelia chilensis*) and lemon juice. *LWT - Food Sci Tech*,47:279-286.
43. Burdurlu HS, Koca N, Karadeniz F. 2006. Degradation of Vitamin C in Citrus Juice Concentrates During Storage. *J Food Eng*, 74: 211-216.
44. Kus S, Gogus F, Eren S. 2005. Hydroxymethyl Furfural Content of Concentrated Food Products. *Int J Food Prop*, 8: 367-375.
45. Cemeroglu B (ed). 2009. Meyve ve Sebze İşleme Teknolojisi.1.Cilt. 3. Baskı. Gıda Teknolojisi Derneği Yayınları No:38, Bizim Grup Basımevi, Ankara, Türkiye, 707 p.
46. Nour V, Trandafir I, Ionica ME. 2010. HPLC Organic Acid Analysis in Different Citrus Juices Under Reversed Phase Conditions. *Not. Bot. Hort. Agrobot. Cluj* 38 (1): 44-48.