

Elma atıklarından elma sirkesi üretimi üzerine bir araştırma

A research on the production of apple vinegar from apple wastes

Hasan Tangüler^{1,*} , Hande Mert ¹ , Furkan İlman¹ , Büşra Yücel ¹ , Selen Gençtürk¹ 

¹ Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, 51240 Kampüs/Niğde, Türkiye

Özet

Elma dünya genelinde en çok tüketilen ve en çok ticareti yapılan yumuşak çekirdekli meyvelerden biri olup, taze olarak tüketilebildiği gibi elma suyu, reçel-marmelat, şarap ve sirke gibi çok çeşitli ürünlere işlenmekte ve genellikle besin içeriği bakımından zengin olan elmanın kabukları, posa ve çekirdekleri atık olarak kalmaktadır. Bu gibi tarımsal atıkların katma değeri yüksek ürünlere dönüştürülmesi, çevre sorunlarının azaltılması yanında ekonomik faydalar da sağlamaktadır. Bu çalışmada yavaş yöntem ile farklı çeşitlerde atık elma kabukları ve çekirdek evlerinin sirke üretiminde kullanılabilirliğini araştırılmıştır. Etil alkol fermantasyonu ile briks değerleri hızlı bir şekilde düşmüş ve esas ürün olarak etil alkol oluşmuş ve ardından gerçekleşen asetik asit fermantasyonu ile etil alkol %0.5'in altına düşmüştür. Ayrıca, elde edilen sirkelerde pH değerleri 3.25-3.41, toplam asitlik 15.3-23.07 g/L, antioksidan aktivite 68.3-90 µl ve toplam fenolik madde 259.8-387.1 mg GAE/L arasında belirlenmiştir. Bu çalışmada ülkemizde ilk defa elma atıkları sirke üretiminde değerlendirilmiştir. Özellikle temizlik amaçlı sirke üretimi, elma atıklarına katma değer kazandırılmasında alternatif olarak kabul edilebilir görülmektedir.

Anahtar kelimeler: Elma, Atık ürünler, Elma kabuğu, Çekirdek evi, Sirke

Abstract

Apple is one of the most consumed and traded soft-core fruits worldwide. Apples can be consumed fresh and also processed into a wide variety of products such as apple juice, jam-marmalade, wine and vinegar. Generally the apple peels and pulp which are rich in nutrient content and the apple cores remain as waste. The conversion of such agricultural wastes into high value-added products provides economic benefits as well as reduction in environmental problems. In this study, the usability of different types of waste apple peels and apple core with seeds in vinegar production was investigated with slow method. The brix values decreased rapidly due to the ethyl alcohol fermentation and the concentration of ethyl alcohol which was formed as the main product, got decreased below 0.5% after subsequent acetic acid fermentation. In addition, the values of pH, total acidity (as acetic acid), antioxidant activity and total phenolic substance in the vinegars obtained were determined between 3.25-3.41, 15.3-23.07 g/L, 68.3-90 µl and 259.8-387.1 mg GAE/L, respectively. In this study, apple wastes have been utilized in vinegar production for the first time in our country. Especially the production of vinegar for cleaning purposes seems like an acceptable alternative for value addition to apple wastes.

Keywords: Apple, Waste products, Apple peel, Apple core with seeds, Vinegar

1 Giriş

Dünya üzerinde önemli miktarda yaş meyve üreten ülkeler arasında (Çin, AB, ABD ve Türkiye) yer almakta olan ülkemiz, pek çok kültür meyvesinin de anavatanı olması nedeniyle de bir çeşit bolluğuna sahiptir [1,2]. Bunlar arasında en yaygın olanlarından biri olan elma (*Malus domestica*), Rosaceae (gülgiller) familyasında ve *Malus* cinsinin altında yer almakta olup, ticari olarak en çok yetiştirilen türdür [3]. Elma, 4000 yıldan daha uzun sürelerden bu yana kültüre alınmış olup, dünya genelinde en çok tüketilen, en çok sevilen ve en çok ticareti yapılan yumuşak çekirdekli meyvelerden biridir. Türkiye'nin hemen her bölgesinde yetiştiriciliği yapılmakta olan elma, hoş bir koku ve ferahlatıcı özelliğe sahip olmasıyla birlikte besleyici özelliği oldukça fazla olan bir meyvedir [2, 4, 5]. 2017 yılında 3,032 milyon ton elma üretimi yapan Türkiye, ABD ve Çin'den sonra dünyada üçüncü sırada yer almaktadır [6].

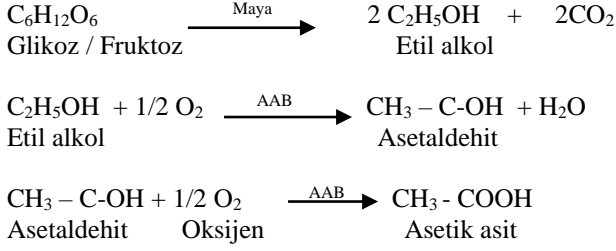
Son zamanlarda gıda sektöründe yaşanan ilerlemelere bağlı olarak, endüstriyel meyve işleme alanında da yeni yeni gelişmeler yaşanmaktadır. Meyveler taze olarak tüketiminin yanında, meyve suyu, konserve, marmelat gibi çeşitli ürünlere işlenerek de tüketicilere sunulabilmektedir [7]. Elma da, taze tüketilebileceği (sofralık) gibi dünya genelinde

çok çeşitli ürünlere işlenmekte veya çeşitli yiyecek ve içeceklerin bileşimine dâhil edilmektedir. Bunlar arasında; elma suyu, reçel-marmelat, kurutulmuş, konsantre meyve, püre, şarap ve sirke sayılabilir [4, 8]. Belirtilen çeşitli gıda maddelerine işlenen elmanın kabukları, posa ve çekirdekleri genelde atık olarak kalmaktadır. Bu ve benzeri besin içeriği bakımından zengin gıda atıkları genellikle katma değeri düşük hayvan yemi veya gübre olarak değerlendirilmektedir. Bunun dışında, bu maddeler hem çevre kirliliğine neden olmaları hem de bileşiminde bulunan önemli bazı bileşenlerin kaybı nedeniyle önemli bir sorun oluşturmaktadır. Bununla beraber, artan dünya nüfusuna bağlı olarak, gıda üretimi yapan işletme sayısının artacağı düşünüldüğünde, tarımsal atıkların da önemli düzeyde artması ve dolayısıyla sorunun büyüme olasılığı oldukça yüksektir. Bu sorunun üstesinden gelmek veya azaltarak katma değeri yüksek ürünlere dönüştürmek son yıllarda çok önemli hale gelmiştir [9, 10]. Tarımsal gıda atıkları (Agro-industrial food wastes) olarak adlandırılan bu atıklar, bol ve ucuz olduklarından, katma değeri yüksek ürünlere dönüştürülmeleri çevre sorunlarını azaltabileceği gibi ekonomik faydalar da sağlayacaktır [5].

* Sorumlu yazar / Corresponding author, e-posta / e-mail: : htanguler@ohu.edu.tr (H. Tangüler)

Geliş / Received: 11.01.2020 Kabul / Accepted: 13.11.2020 Yayınlanma / Published: 15.01.2021

doi: 10.28948/ngmuh.673508



Şekil 1. Sirke üretiminde karbonhidratların asetik aside dönüşümü

Son zamanlardaki fermantasyon ve biyodönüşüm teknolojisindeki hızlı gelişmeler, tarımsal gıda atıklarının katma değeri yüksek ürünlere dönüştürülmesinde yeni alternatifler sunmaktadır. Bu alternatif değerlendirme yolları arasında biyoyakıt (biyodizel, biyoetanol, biyogaz vd.), enzim, pektin, flavanoid, fenolik bileşikler, pigmentler (astaksantin vd.) koku maddeleri, lif [5] ve glikoz üretimi sayılabilir [11]. Bununla beraber, gerçekleştirilen bu çalışmada elma kabukları ve çekirdek evlerini değerlendirme seçeneklerinden biri olarak sirke üretimi seçilmiştir.

Tarihi çok eskilere dayanan ve fermantasyon yoluyla üretilen bir ürün olan sirke Fransızca ekşi şarap anlamına gelen 2 kelimenin (Vin =şarap ve aigre =ekşi) bir araya getirilmesiyle oluşmaktadır. Sirke üretiminde genel olarak kullanılan başlıca 3 yöntem olup, bunlar yavaş usul ve çabuk usul yanında son yıllarda yüksek verim elde edilebilen derin kültür yöntemidir [12, 13]. Sirke yapımında uygulanan ilk yöntem olan yavaş yöntemde anahtar bileşik etil alkoldür. Yöntem özellikle bağcılar tarafından ve ayrıca ev tipi üretimlerde de kullanılan bir yöntem olup, iki aşamada gerçekleştirilen (etil alkol fermantasyonu ve asetik asit fermantasyonu) bir işlemdir [14, 15]. Yavaş yöntemde kullanılacak hammaddenin sırası öncelikle ortamda doğal olarak bulunan mayalar (genellikle *Saccharomyces* türleri) tarafından havasız (oksijensiz) ortamda etil alkol fermantasyonuna tabii tutularak, fermente olabilir şekerlerin alkollü sıvıya dönüşümü sağlanır. Daha sonra, bu alkollü sıvı havalı (oksijenli) ortamda asetik asit bakterileri (AAB) tarafından fermantasyona uğratılır. Bu aşamada anahtar bir bileşen olan etil alkol, AAB (genellikle *Acetobacter* türleri) tarafından asetik aside ve suya (Şekil 1) okside olurken [15-17], bu sırada alkollü sıvının yüzeyinde sirke anası adı verilen ve AAB tarafından oluşturulan bir film tabakası oluşmaya başlar. Sirke üretimi tamamlandığında bu tabaka çökmeye başlar [14]. Öte yandan, yavaş yöntem ile elde edilen sirkelerde uçucu aroma maddeleri başta olmak üzere diğer bazı elementlerin miktarı ve çeşidi hızlı yöntem ve derin kültür yöntemi ile elde edilen sirkelere göre daha fazladır. Bunun en önemli nedeni, işlem süresi diğer yöntemlere göre çok daha uzun olduğundan, süre uzadıkça özellikle AAB tarafından bu belirtilen maddelerin üretimi de artmakta olup, elde edilen sirkenin kalitesi de dolayısıyla daha iyi olmaktadır [16].

Genelde üretildiği hammaddenin rengini alan sirke, oldukça geniş bir kullanım alanına sahip bir üründür.

Özellikle yemeklerin, çeşitli soslar ve salataların, mayonez, salça vb. gıda maddelerinin hazırlanması ve konserve edilmesinde, turşu ve ilaç üretiminde, gıdaların korunmasında, antioksidan veya antibakteriyel madde olarak kullanılabilir [15, 18]. Öte yandan, sirkenin canlandırıcı, kan basıncını düzenleyici, iştah açıcı, sindirimi düzenleyici etkileri yanında kanser, osteoporoz ve nörolojik hastalıklar üzerinde de etkili olduğu bildirilmektedir [15].

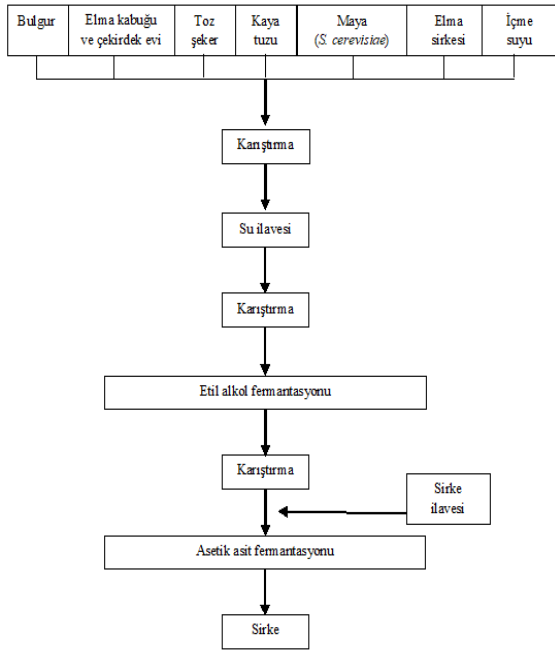
Günümüzde üretildiği ülkelere, bölgelere ve hatta yörelere göre farklı tiplerde sirkeler üretilmekle beraber, üretiminde kullanılan hammaddelere göre sirkeler Tablo 1'deki şekilde gruplandırılabilir [12, 18]. Öte yandan, gıda olarak kullanılabilir çeşitli şekerli ve nişastalı hammaddelerin kullanımıyla ilgili yüksek maliyeti nedeniyle alternatif hammaddeler üzerinde durulmaktadır. Bu nedenle tarımsal veya endüstriyel atıklar sirke üretiminde olası bir alternatif olarak değerlendirilebilir [15]. Bu çalışmada hem ev tipi üretimlere uygun olması hem de kullanılacak alet ekipman bakımından maliyetinin düşük olması nedeniyle yavaş yöntem seçilmiş olup, çalışmanın amacı; farklı çeşitlerde atık elma kabukları ve çekirdek evlerinin sirke üretiminde kullanılabilirliğini araştırmaktır

2 Materyal ve metod

Hammadde olarak elma kabukları ve çekirdek evleri kullanılmış olup, kullanılan elmalar (Super Chief; SC, Golden Delicious; GD, Scarlet Supur; SS, Granny Smith; GS ve Fuji; FJ) Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi, Tarım Bilimleri ve Teknolojileri Fakültesi, Araştırma ve Uygulama Bahçesi'nden sağlanmıştır. Ekmek mayası, tuz, şeker, bulgur ve sirke ise bunları satan yerel firmalardan temin edilmiştir. Denemeler Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Gıda Mühendisliği Bölümü Fermantasyon Laboratuvarı'nda 2 litrelik cam damacanalarda gerçekleştirilmiştir.

2.1 Sirke üretimi

Yavaş yöntemle sirke üretiminde Aktan ve Yıldırım [19] ve Şahin [20] tarafından bildirilen yöntemde bir takım modifikasyonlar yapılarak üretimler gerçekleştirilmiştir (Şekil 2). Sirke üretimi amacıyla 2 litrelik cam damacanalara her bir deneme için 600'er gram elma kabuğu ve çekirdek evi karışımı tartılmış, ardından kullanılan karışımın ağırlığının %2.5'i bulgur, %2.5'i çözünmüş halde şeker ve %2.0'si tuz ilave edilmiştir. Başka bir steril beher içerisine, steril kaşık ile 0.2 g Maurivin (Maurivin SW; Mauri Inc., Australia) marka *Saccharomyces cerevisiae* tartılmış ve su içerisinde çözündürülmüştür. Ardından damacana içerisine eklenerek karıştırılmıştır. Daha sonra, damacanaya 100 mL sirke ve damacana boyun seviyesine kadar içme suyu ilave edilerek homojenizasyonun sağlanması için kaşık yardımı ile karıştırılmıştır. Her bir damacananın ağız kısmı tülbenç ile sarılmış ve parafilm yardımıyla oksijen geçirmeyecek şekilde kaplanarak 20°C'de etil alkol fermantasyonuna bırakılmıştır (Şekil 3). Alkol fermantasyonu sırasında, daha yüksek etil alkol elde edebilmek için 60 g şeker ilave edilmiştir. Daha sonra kabuklar dibe çökene kadar her gün homojen olacak şekilde karıştırma işlemi uygulanmıştır.



Şekil 2. Yavaş yöntemle elma sirkesi üretimi

Kabuklar dibe çöktükten sonra sirke (170 mL) ilave edilip tekrar karıştırılmış ve ağız kısmında sadece tülbent olacak şekilde asetik asit fermantasyonuna (28°C) bırakılmıştır.

İlave edilen sirkenin pH değeri 3.73 ve toplam asitlik miktarı ise 32.7 g/L olarak ölçülmüştür. Fermantasyon sırasında damacanada sirke anası oluşumu gözlemlenirken ve bu sirke anasının dibe çökmesinden sonra üretilen sirke tülbent yardımıyla süzümüştür. Sirke üretimi, tüm elma çeşitlerinde iki paralel olacak şekilde gerçekleştirilmiştir.

2.2 Analizler

Etil alkol fermantasyonun gidişinde briks ölçümleri Hanna marka HI96801 model dijital marka refraktometre kullanılarak belirlenmiştir. Öte yandan, sirke örneklerinde toplam asitlik, pH [21], kurumadde ve kül [22] analizleri yapılmıştır. Bununla beraber, yoğunluk tayini Kyoto KEM marka DA-130N model (Tokyo, Japonya) el tipi yoğunlukölçerle gerçekleştirilmiştir. Etil alkol tayini ise, örneklerin damıtılmasından sonra 20°C'de piknometre ile belirlenmiştir [23].

2.3 Antioksidan aktivite (AA) analizi

Üretilen sirkelerde AA analizinde Başığit ve ark. [21] tarafından önerilen spektrofotometrik yöntemden yararlanılmış, ancak bazı modifikasyonlar yapılmıştır. AA tayini, basit, tekrarlanabilir ve ucuz bir yöntem olan 2,2-difenil-1-pikril-hidrazil (DPPH) yöntemi kullanılarak yapılmıştır. Sirke örneklerinden farklı hacimlerde (20, 40, 60, 80 ve 100 µl) deney tüplerine alınarak etil alkol (% 80'lik) ile 100 µl'ye tamamlanmıştır. Üzerine 3,9 ml 0,1 mM DPPH (%80 etanolde) çözeltisi ilave edilmiştir. Vortekslenildikten sonra oda koşullarında karanlıkta 30 dakika bekletilerek 517 nm'de absorbansları okunmuştur. Örnek yerine 100 µl etanol (% 80'lik) kullanılarak aynı

şartlarda kontrol olarak kullanılmıştır. % inhibisyon aşağıda verilen formül ile hesaplanmıştır:

$$\% \text{İnhibisyon} = \frac{(\text{Kontrolün Absorbansı} - \text{Örnek absorbansı})}{\text{Kontrolün Absorbansı}} \quad (1)$$

2.4 Toplam fenolik madde (TFM) tayini

Sirkelerde TFM tayini, Folin-Ciocalteu yöntemine göre yapılmıştır [21]. Deney tüplerine 50 µL sirke örneği + 50 µL saf su (1:1 oranında %50 seyreltme) ve 750 µL Folin-Ciocalteu çözeltisi eklenerek 5 dakika bekletilmiş ve 750 µL Na₂CO₃ ilave edilerek hızlıca karıştırılmıştır. Karanlık bir ortam ve oda sıcaklığında 1 saatlik bekletmenin ardından 725 nm'de spektrofotometrede (Thermo Fisher Scientific, Evolution 300, Massachusetts, USA) örneklerin absorbans değerleri okunmuştur. Standart olarak gallik asit kullanılmış, aynı işlemler tekrar yapılarak kalibrasyon eğrisi için hazırlanmış farklı konsantrasyonlardaki gallik asit çözeltilerine de uygulanmıştır. Kalibrasyon eğrisinden yararlanılarak TFM konsantrasyonu belirlenmiş ve sonuçlar, mg GAE (gallik asit eşdeğeri) /L olarak verilmiştir.

2.5 Sirkelerde L*, a* ve b* değerleri

Sirke örneklerinde renk değerlerinin elde edilmesinde, objektif ölçümler Minolta CR-400 model (Konika Minolta Optics Inc., Tokyo, Japonya) renkteki farklılığı ölçme cihazından yararlanılmıştır. L* değeri aydınlık (0-100), a* değeri (+) kırmızı ve (-) yeşil aralığını ve b* değeri (+) sarı ve (-) mavi rengi belirlemektedir [21, 24].

2.6 İstatistiksel analiz

Gerçekleştirilen üretimler ve analizleri iki paralel olacak şekilde yapılmış ve bunların ortalama değerleri verilmiştir. Elde edilen değerlere farklılıkları belirlemek için varyans analizi (ANOVA, Minitab Ver.17) yapılmış ve grup içi değerlendirmeler aynı programla TUKEY Testi kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

3 Bulgular ve tartışma

Elma kabukları ve çekirdek evlerinden sirke üretimi amacıyla gerçekleştirilen denemeler kapsamında etil alkol fermantasyonu başlangıcında belirlenen briks ve yoğunlukdeğerleri Tablo 2'de verilmiştir.

Tablo 2. Etil alkol fermantasyonu başlangıcında belirlenen briks ve yoğunluk değerleri

	Yoğunluk (g/cm ³)	Briks
SC	1.017	5.4
GD	1.015	4.8
SS	1.013	4.9
GS	1.013	4.8
FJ	1.016	4.8

SC: Super Chief, GD: Golden Delicious, SS: Scarlet Supur, GS: Granny Smith, FJ: Fuji



Şekil 3. Damacanalarda gerçekleştirilen etil alkol fermantasyonu

Etil alkol fermantasyonu başlangıcında örneklerin yoğunluk değerleri 1.013 ile 1.017 aralığında değişmektedir. Briks değerleri ise 4.75 ile 5.4 arasında olup, gerçekleştirilen etil alkol fermantasyonu briks ölçümü yapılarak izlenmiştir (Şekil 4).

Briks değerlerinde değişim azaldığında fermantasyona son verilmiştir. Etil alkol fermantasyonu 15 gün sürmüştür. Şekilden de görüldüğü gibi şeker ilavesinin ardından briks değerleri hızlı bir şekilde düşmeye başlamış ve 10. güne kadar bu azalma devam etmiştir. Daha sonra on beşinci güne kadar çok önemli bir değişiklik olmamıştır.

3.1 Elma kabuğu sirkesinin genel bileşimi

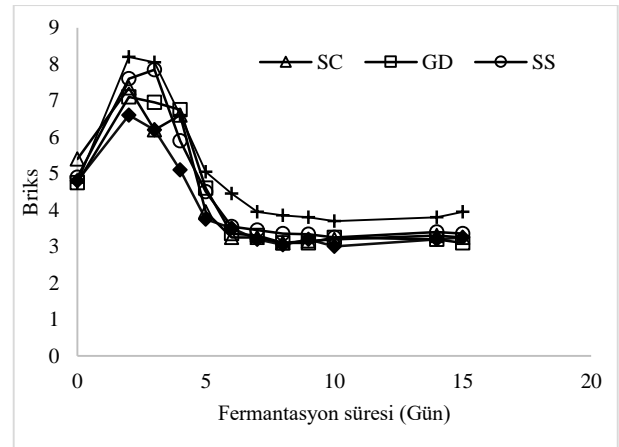
Asetik asit fermantasyonu sırasında birincil ve ikincil çeşitli maddeler oluştuğu gibi etil alkol, asetaldehit ve asetik asit dâhil pek çok uçucu bileşik buharlaşmaktadır [15]. Bununla beraber, 35 gün süren fermantasyonlar sonucunda elde edilen sirke örneklerinde gerçekleştirilen analizlerin sonuçları Tablo 3'te verilmiştir.

Elijah ve Etukudo [15] muz kabukları ile gerçekleştirdikleri çalışmada, optimum asetik asit konsantrasyonu için en az 21 günlük fermantasyonun gerekli olduğunu bildirmişlerdir. Buna karşılık Ethiraj ve Suresh [25], yavaş yöntemde sirke üretiminde fermantasyonun tamamlanması için en az 4-5 haftaya gereksinim duyulduğunu ifade etmişlerdir. Benzer şekilde, Bayram ve ark. [26] tarafından pirinç sirkesi üretimi ile ilgili gerçekleştirilen çalışmada asetik asit fermantasyonunun 28 günde tamamlandığı belirtilmiştir. Dolayısıyla sirke üretiminde fermantasyon süresi önceki çalışmalar ile uyumludur.

Asetik asit fermantasyonu sırasında etil alkol, AAB tarafından kullanılarak iki aşamalı reaksiyon ile asetik aside dönüşür. Öncelikle etil alkolden asetaldehit ve ardından asetaldehitin oksidasyonu ile asetat oluşur [15]. Benzer şekilde gerçekleştirdiğimiz çalışmada da, sirkelerde toplam asitlik fermantasyon sonunda önemli şekilde artarak asetik asit cinsinden 15.3 g/L (Super Chief) ile 23.07 g/L (Scarlet Supur) seviyesine çıkmış ve pH değerleri de 3.25 ile 3.41 gibi düşük değerler bulunmuştur. En düşük ve en yüksek toplam asitlik arasında 6 g/L'den fazla bir fark olmasına rağmen, kullanılan elma çeşidinin pH ve toplam asitlik

üzerine etkisi istatistiksel olarak önemsiz bulunmuştur ($P \geq 0.05$).

Elijah ve Etukudo [15] muz kabukları kullanarak gerçekleştirdikleri çalışmada, asetik asit fermantasyonu sonunda toplam asitliğin arttığını buna karşılık pH değerinin 3,41'e düştüğünü belirtmişlerdir. Adebayo-Oyetero ve ark. [27] ise mango meyvesi ile yapmış oldukları çalışmada, mango sirkesinde toplam asitlik ve pH değerlerinin sırasıyla 0.25g/L ve 4.02-4.25 arasında olduğunu bildirmişlerdir. Bayram ve ark. [26] tarafından pirinç sirkesi üretimi ile ilgili gerçekleştirilen çalışmada fermantasyonun 27. gününde toplam asitliği 59.8 g/L ve pH değerini 3.25 olarak bulmuşlardır. Öte yandan, elma sirkelerinde pH değerlerini 2.79 (ticari elma sirkesi) – 3.39 (ev yapımı elma sirkesi) arasında ve toplam asitlik değerlerini de 5.04 (ev yapımı elma sirkesi) ile 39.78 g/L (ticari elma sirkesi) arasında elde etmişlerdir. Sengün [28] ise incir sirkesi ile ilgili yapmış olduğu çalışmada, pH değerlerini 3.05-3.73 arasında ve toplam asitlik değerlerini de 21-69.7 g/L arasında bulmuştur. Bununla beraber, ticari ve ev yapımı elma sirkelerinde toplam asitlik değerleri çeşitli araştırmacılar tarafından 40.5-184.3 g/L arasında ve pH değerleri de 2.16- 3.16 arasında bulunmuştur [29-31]. Diğer yandan, TS 1880 EN 13188 sirke standardına ek, 2004 (Nisan) tarihinde çıkan tadilinde



Şekil 4. Etil alkol fermantasyonu süresince briks değişimi

Tablo 3. Sirke örneklerinin genel bileşimi

	SC	GD	SS	GS	FJ
pH	3.32±0.339 ^A	3.32±0.071 ^A	3.25±0.495 ^A	3.28±0.014 ^A	3.41±0.001 ^A
Toplam Asitlik (g/L)*	15.3±3.39 ^A	21.45±7.00 ^A	23.07±3.95 ^A	17.55±1.23 ^A	16.29±0.47 ^A
Kuru Madde (%)	2.59±0.006 ^A	1.71±0.105 ^C	2.05±0.09 ^{BC}	1.95±0.096 ^{BC}	2.15±0.091 ^B
Kül (%)	0.58±0.263 ^A	0.08±0.099 ^A	0.16±0.033 ^A	0.47±0.064 ^A	0.45±0.018 ^A
AA (%)	68.34±11.95 ^A	90.04±23.2 ^A	62.84±8.76 ^A	84.7±3.57 ^A	83.85±6.42 ^A
TFM (mg GAE/L)	387.09±91.7 ^A	292.62±101.6 ^A	371.58±3.79 ^A	317.55±34.8 ^A	259.84±22 ^A
Yoğunluk (g/cm ³)	1.0025±0.0007 ^A	1.0015±0.0007 ^A	1.0015±0.0007 ^A	1.0025±0.0007 ^A	1.003±0.00001 ^A
Etil Alkol (%)	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
L*	28.19±0.08 ^A	29.14±0.14 ^A	30.89±2.03 ^A	30.35±1.67 ^A	31.33±0.09 ^A
a*	0.975±0.601 ^A	0.275±0.29 ^A	1.39±0.269 ^A	1.03±0.75 ^A	0.685±0.148 ^A
b*	0.67±0.01 ^A	2.86±0.3 ^A	4.01±1.44 ^A	4.455±1.46 ^A	2.435±0.08 ^A

* Asetik asit cinsinden, AA: Antioksidan Aktivite, TFM: Toplam fenolik madde SC: Super Chief, GD: Golden Delicious, SS: Scarlet Supur, GS: Granny Smith, FJ: Fuji. Aynı satırda farklı harfleri taşıyan ortalamalar arası fark önemlidir (P<0,05). Tüm değerler iki paralelin ortalamasıdır. Aynı harf ile gösterilenler istatistiksel açıdan önemsizdir (P≥0,05)

Türkiye’de üretilen sirkelerin toplam asit içeriğinin (suda serbest asetik asit cinsinden) litresinde 40 g’dan az olmaması gerektiği bildirilmektedir.

Gerçekleştirdiğimiz çalışmada sirke örneklerinde belirlenen toplam asitlik ve pH değerleri muz kabukları, mango ve pirinç sirkesi ile uyumludur. Bununla beraber, elma atıklarından üretilen sirkelerin pH değerleri Bayram ve ark. [26] tarafından elma sirkelerinde bildirilen değerler ile uyumlu olup, Budak [29], Jo ve ark. [30] ve Tekin [31] tarafından bildirilen değerlerden yüksektir. Öte yandan, toplam asitlik miktarları da benzer şekilde Bayram ve ark. [26] tarafından elma sirkelerinde bildirilen değerler ile uyumlu ancak, Budak [29], Jo ve ark. [30] ve Tekin [31] tarafından bildirilen değerlerden düşük olduğu gibi, TS 1880 standardına [32] da uymamaktadır. Bunun en önemli nedeni, elma atıklarının başlangıç şeker miktarının yetersizliği ve/veya üst oksidasyon olarak düşünülmektedir. Kurumadde, sirkeden su başta olmak üzere ve diğer uçucu maddelerin uçurulmasından sonra kalan maddelerin toplamı olarak ifade edilmekte olup, çeşitli organik asitler, tuz, protein, renk maddeleri ve mineral maddeleri içermektedir [33]. Farklı elma çeşitlerine ait kabuk ve çekirdek evleri kullanılarak üretilen sirkelerde kuru madde miktarları %1.71 (Golden Delicious) ile %2.59 (Super Chief) arasında belirlenmiştir. Benzer şekilde en düşük ve en yüksek kül miktarları da aynı denemelerde belirlenmiş olup, % 0.078 Golden Delicious ve %0.58 Super Chief’e ait elma atıklarının kullanıldığı denemelerde bulunmuştur. Bununla beraber, kullanılan elma çeşidinin kuru madde üzerine etkisi istatistiksel olarak %5 önem seviyesinde önemli bulunurken (P<0.05), kül miktarı üzerine etkisi %5 önem seviyesinde önemsiz bulunmuştur (P≥0.05).

Elma sirkesi üzerine yapılan çeşitli çalışmalarda [26, 29-31] kurumadde ve kül değerleri sırasıyla %1.03-7.82 ve %0.47-5.20 arasında belirlemiştir. Sengün [28] ise incir sirkesi ile ilgili yapmış olduğu çalışmada, kül miktarlarının 1.11 ile 5.60 g/L arasında olduğunu bildirmiştir. Ülkemizin sirke standardında kurumadde ve kül ile ilgili bir sınırlama bulunmamaktadır [32]. Ancak, gerçekleştirdiğimiz

çalışmada elde ettiğimiz elma sirkelerinde belirlediğimiz kurumadde ve kül değerleri Budak [29], Tekin [31] ve Bayram ve ark. [26] tarafından bildirilen değerlerle uyumlu, buna karşılık Bakır [34] tarafından bildirilen değerlerden düşüktür.

Sirkelerde etil alkol miktarı, sirkenin kalite ve verimliliği bakımından en önemli parametrelerden biri olup, sorunsuz sürdürülen bir asetik asit fermantasyonunu sonunda etil alkolün tamamına yakını aside okside olur [26]. Etil alkol fermantasyonu sonucu oluşan alkol, asetik asetik fermantasyonu sırasında kullanılmış ve elde edilen sirkelerde genel olarak %0.5 değerinin altına düşmüştür. Bu sonuç, ortamdaki asetik asit bakterilerinin oksijensiz ortamda etil alkolün önemli bir kısmını okside ederek asetik aside dönüştürdüğünü göstermektedir. TS 1880 sirke standardında şarap sirkeleri dışındaki sirkelerde kalıntı alkol miktarı hacimce %0.5’den fazla olmaması gerektiği ifade edilmektedir [32].

Elijah ve Etukudo [15] muz kabukları kullanarak gerçekleştirdikleri çalışmada, etil alkol fermantasyonu ile alkol miktarının %10.5’e çıktığını ancak, asetik asit fermantasyonu sonunda %0.0’a düşüğünü ve şarap sirkesi dışındaki sirkelerde etil alkol miktarının %0.5’ten az olması gerektiğini bildirmişlerdir. Benzer şekilde Budak (2010) elma sirkesinde alkol belirlenemediğini ifade ederken, Bayram ve ark. [26] pirinç, üzüm ve elma sirkelerinde, Sengün [28] ise incir sirkesinde etil alkol miktarının %0.5’ten düşük olduğunu bildirmişlerdir. Buna karşılık, Adebayo-Oyetero ve ark. [27] ise mango meyvesi ile yapmış oldukları çalışmada, asetik asit fermantasyonunu 15 gün gerçekleştirmişler ve elde ettikleri sirkelerde alkol içeriğinin %1.01 ile 6.17 arasında değiştiğini bildirmişlerdir. Gerçekleştirdiğimiz çalışmada üretilen sirkelerdeki etil alkol değerleri, sirke standardına uygun olduğu gibi, elma ve diğer sirkelerdeki etil alkol miktarları ile uyumlu olup, Adebayo-Oyetero ve ark. [27] tarafından üretilen mango sirkelerinden düşüktür. Bunun en önemli nedeninin araştırmacılar tarafından asetik asit fermantasyonunun yeteri şekilde sürdürülmemiş olması olarak ifade edilebilir.

Sirkelerde yoğunluk değerleri 1.0015 ile 1.003 arasında değişmiş ve bu değerler doğal sirkeler için düşük değerler olarak ifade edilebilir. Ancak, Akbaş ve Cabaroğlu [35] ülkemizde üretilen üzüm sirkelerinin bileşimleri üzerine gerçekleştirdikleri çalışmada, yoğunluk değerlerinin 1.0016 ile 1.0139 g/cm³ arasında değiştiğini bildirmişler ve piyasada satılan bazı sirkelerde de düşük yoğunluk değerlerine sahip olabildiğini ifade etmişlerdir.

Bitkilerdeki sekonder metabolitlerden olan fenolik bileşikler, genel olarak polifenoller olarak adlandırılmakla birlikte, yapısındaki benzen halkasına –OH grubu bağlı olan maddelerdir. Bu bileşikler fenolik asitler ve alkoller, flavanoidler, tanenler ve antosiyaninler gibi bileşikler içermektedir [36]. Fenolik bileşiklerin insan sağlığı üzerinde pozitif etkileri bulunmakta olup, bu etkiler özellikle bu maddelerin antioksidatif ve antienflamatuar etkileri yanında yüksek biyolojik aktivitelerinden kaynaklanmaktadır [37].

Amerika Birleşik Devletlerinde insanlar tarafından meyve tüketimi sonucu alınan fenolik maddelerin yaklaşık %20'si yapısında 60 adet ve üzeri fenolik madde bulunan elmadan kaynaklanmaktadır. Elma kabuklarında bulunan fenolik maddelerin miktarı, elmanın meyve etine oranla çok daha fazladır (100 ile 250 kat arasında). Diğer yandan, elma kabuğunda, çekirdek ve elma posasına oranla yine daha fazla polifenol bulunmaktadır [9]. Ayrıca, elma, şarap ve alkol sirkeleri içerisinde fenol bileşikler bakımından en zengin olan sirke elma sirkesidir [38].

Tablo 3' den de görüldüğü gibi elma sirkesi örneklerinin TFM miktarları (Gallik asit cinsinden) 259.84 mg GAE/L (FJ) ve 387.09 mg GAE/L (SC) arasında bulunmuştur. Her ne kadar kullanılan farklı elma çeşitlerinin kabukları ve çekirdek evlerinin TFM miktarı üzerine etkisi istatistiksel olarak önemsiz ($P \geq 0.05$) bulunsun da, kullanılan farklı çeşit elma kabukları ve çekirdek evinden elde edilen sirkelerdeki miktarlar arasında önemli farklılık vardır.

Bayram ve ark. [26] tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada, elma sirkelerinde TFM miktarının 236-693 mg GAE/L ve üzüm sirkelerinin ise 354.7-403.4 mg GAE/L arasında olduğunu bulmuşlardır. Ayrıca, marketten temin ettikleri bir elma sirkesinin TFM içermediğini belirlemişlerdir. Ayrıca, Yapılan çeşitli çalışmalarda elma sirkelerinde TFM miktarlarının 36.9 ile 546.6 mg GAE/L arasında olduğu belirtilmiştir [29, 30, 34]. Gerçekleştirdiğimiz çalışmada elde ettiğimiz sonuçlar Budak [29], Jo ve ark. [30] ve Bayram ve ark. [26] tarafından bildirilen değerlerle uyumlu iken, Bakır [34] tarafından bildirilen değerlerden yüksektir. Öte yandan, elma sirkelerinde belirlenen TFM değerlerinin üzüm sirkeleri ile karşılaştırılabilir olduğu görülmektedir.

Meyve-sebze ve ürünlerinin AA'si, sadece polifenollerin içeriğinden değil, aynı zamanda ürünün çeşidi ve üretim yöntemi gibi çeşitli faktörlerden etkilenen fenolik bileşimlerinden de etkilenir [29,34]. AA'nin belirlenmesi ile ilgili yararlanılan ilk sentetik radikallerden biri, DPPH radikalidir [34]. Antioksidan özelliği bakımından oldukça zengin olan elmanın kabuk ve çekirdek evleri kullanılarak asetik asit fermantasyonu sonunda elde edilen elma sirkelerinin DPPH yöntemi ile belirlenen AA değerleri %62.84 ve %90.04 (GD) arasında belirlenmiş olup, en

yüksek AA değeri Scarlet Supur çeşidi elma atıklarının kullanıldığı denemede elde edilmiştir. Her ne kadar AA değerleri arasındaki fark istatistiksel olarak önemsiz bulunsun da, farklı çeşit elma atıklarından elde edilen sirkelerdeki AA değerleri arasında fark vardır. Benzer şekilde, Özgen ve Tokbaş [39] Amasya elmasının içerdiği antioksidan kapasitenin, Fuji elmasından daha yüksek olduğunu bildirmişlerdir

Jo ve ark. [30] DPPH yöntemi ile ticari elma sirkelerinde AA değerini %16.18 ile 57.67 arasında bulmuşlardır. Gerçekleştirdiğimiz çalışmada elde ettiğimiz AA değerleri genel olarak Jo ve ark. [30] tarafından bildirilen değerlerden yüksek bulunmuştur.

Minolta CR-400 model cihaz ile uluslararası L*, a* ve b* sistemine göre yapılan ölçümler sonucunda, L* değerlerinin 28.2 ve 31.3 arasında değiştiği belirlenmiştir. a* değerleri 0.275 ile 1.39 arasında ve b* değerleri 0.67 ile 4.46 arasında değişmektedir. Her iki renk değeri her ne kadar pozitif sınırlarda olsa da, negatif değerlere oldukça yakın olup, elde edilen sirkeler sarı ve tonlarında renklere sahiptir. Bayram ve ark. [26] tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada, ev yapımı, organik ve ticari elma sirkelerinde L* değerinin 9.16-14.31, a* değerinin 0.50-9.28 ve b* değerinin 15.71-24.02 arasında olduğunu bulmuşlardır. Gerçekleştirdiğimiz çalışmada elma sirkelerinde L* değerleri Bayram ve ark. [26] tarafından bildirilen değerlerden yüksek, a* ve b* değerleri ise genel olarak düşük görünmektedir.

4 Sonuçlar

Bu çalışmada üretilen sirkeler, kullanılan atık hammadde göz önüne alındığında ekonomik olup, özellikle temizlik amaçlı ticari sirkeler ile karşılaştırılabilir. Ancak TS 1880 Sirke Standardı'na özellikle asitlik bakımından bu hali ile uygun olmadığı, buna karşılık AA ve özellikle TFM içeriğinin önemli ve üzüm sirkeleri ile benzer seviyelerde olduğu görülmüştür. Öte yandan, gerçekleştirilen bu çalışma göstermektedir ki, çevre kirliliğine de neden olabilen elma atıklarının değerlendirilmesinde sirke üretimi bir alternatif olarak kabul edilebilir. Ancak, ülkemizde ilk defa elma atıklarının sirke üretiminde değerlendirilmesi ile ilgili gerçekleştirilen bu çalışma ile ilgili daha detaylı ve kapsamlı yeni çalışmalarında yapılması gerekmektedir.

Teşekkür

Çalışmaya katkılarından dolayı Dr. Öğretim Üyesi Cem Baltacıoğlu ve Dr. Öğretim Üyesi Hande Baltacıoğlu'na teşekkür ederiz.

Çıkar çatışması

Yazarlar çıkar çatışması olmadığını beyan etmektedir.

Benzerlik oranı (iThenticate): %5

Kaynaklar

- [1] I. Fidan, Niğde bölgesinde yetiştirilen bazı elma çeşitlerinin şaraplık değerleri üzerinde bir araştırma. Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yıllığı, 24, 121-130, 1975.
- [2] G. Bashimov, Elma ihracatında Türkiye'nin karşılaştırmalı üstünlüğü. Adnan Menderes

- Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi, 13(2), 9-15, 2016. <https://doi.org/10.25308/aduziraat.293391>
- [3] O. Gencer, Niğde ilinde yetişen yerel elma tiplerinin morfolojik, pomolojik ve moleküler karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi, Niğde, 2019.
- [4] A. Canbas, T. Cabaroglu, ve T. Eskiuctepe, Starking ve Golden delicious çeşitlerinden düşük, normal ve yüksek alkollü elma şarabı üretimi üzerine bir araştırma, CUZF Dergisi, 15, 71-78, 2000.
- [5] E. B. Eryılmaz, Production of astaxanthin pigment from pomegranate, olive and apple wastes by solid state fermentation. MSc Thesis, Gaziantep University, Turkey, 2019.
- [6] FAO, <http://www.fao.org/faostat/en/#data/QC>. Accessed: December 04, 2019
- [7] H. B. Tüfekci, ve H. Fenercioglu, Türkiye’de üretilen bazı ticari meyve sularının kimyasal özellikler açısından gıda mevzuatına uygunluğu, Akademik Gıda, 8(2), 11-17, 2010.
- [8] P. Satora, P. Sroka, A. Duda-Chodak, T. Tarko, and T. Tuszynski, The profile of volatile compounds and polyphenols in wines produced from dessert varieties of apples. Food Chemistry, 111, 513–519, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2008.04.007>
- [9] E. Demircan, Elma kabuklarından elde edilen fenolik bileşiklerin lipozom ile enkapsülasyonu. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Türkiye, 2016. <http://hdl.handle.net/11527/13599>
- [10] M. Horzum, Endüstriyel artık olan elma posasından diyet lifi üretimi optimizasyonu ve partikül boyutun teknolojik özelliklere etkisi. Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri, 2018.
- [11] B. Canan, Elma Posasından Glikoz eldesinde ozonlamanın etkisi. Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Gebze, 2008.
- [12] H. Tangüler, 2013. Sirke üretim yöntemleri. İç Anadolu Bölgesi 1. Tarım ve Gıda Kongresi, sayfa 81-83, Niğde, 2-4 Ekim 2013.
- [13] M. J. Waites, N. L. Morgan, J. S. Rockey, and G. Highton, Industrial Microbiology: An Introduction. Blackwell Science Ltd., London, 2001.
- [14] W.C. Frazier, and D. C. Westhoff, Food Microbiology. 4th ed., McGraw-Hill International Editions, 1988.
- [15] A. I. Elijah, and M. P. Etukudo, Quality evaluation of vinegar produced from banana peel using *Saccharomyces cerevisiae* and *Acetobacter aceti* isolated from palm wine dreg. Nigerian Journal of Agriculture, Food and Environment, 12(4), 205-211, 2016.
- [16] E. Ünal, Dimrit üzümünden değişik yöntemlerle sirke üretimi üzerinde bir araştırma. Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Adana, 2007.
- [17] M. R. Adams, Vinegar, in Microbiology of Fermented Foods, Wood, Brian J. B. (eds). Blackie Academic & Professional, Second Edition, 1, 1-44, New York, 1998. <https://doi.org/10.1007/978-1-4613-0309-1>
- [18] S. C. Tan, Vinegar Fermentation. Master Thesis, Agricultural and Mechanical College, Louisiana State University Lafayette Parish, Louisiana, United States, 2005.
- [19] N. Aktan, ve H. K. Yıldırım (eds.), Sirke Teknolojisi, Sidas Medya, Yayın No: 11-1B, İzmir, 2011.
- [20] İ. Şahin (ed)., Asit Fermantasyonları (Sirke, Laktik ve Sitrik Asit Fermantasyonları). Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Teksir, Ankara, 1982.
- [21] B. Başığit, H. Alaşalvar, N. Doğan, C. Doğan, S. Berktaş ve M. Çam, Wild mustard (*Sinapis arvensis*) parts: compositional analysis, antioxidant capacity and determination of individual phenolic fractions by LC–ESI–MS/MS. Journal of Food Measurement and Characterization, 14, 1671–1681, 2020. <https://doi.org/10.1007/s11694-020-00415-2>
- [22] A.O.A.C., Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists. (K. Hekrich, editor), vol. 1 and 2, 15th edn, Arlington, Virginia 22201 USA, 1990.
- [23] C. S. Ough, and M. A. Amerine (eds.), Methods for Analyses of Musts and Wines, 2nd. edn. John Wiley and Sons, New York, 377, 1988.
- [24] R. S. Hunter, Ed., Scales for the Measurements of Appearance, John Wiley and Sons, New York, 133-140, 1975.
- [25] S. Ethiraj, and E. R. Suresh, Studies on the utilisation of mango processing waste for production of vinegar. Journal of Food Science and Technology, 29, 48-50, 1990.
- [26] M. Bayram, C. Kaya, E. E. Yücel, B. Er, E. Gülmez, ve E. Terzioğlu, Pirinç sirkesi ve çeşitli ticari sirkelerin bazı kalite özellikleri, Akademik Gıda, 16(3), 293-300, 2018. <https://doi.org/10.24323/akademik-gida.475357>
- [27] A. O. Adebayo-Oyetero, E. Adenubi, O. O. Ogunidipe, B. O. Bankole, and S. A. O. Adeyeye, Production and quality evaluation of vinegar from mango, Cogent Food & Agriculture, 3, 1-8, 2017. <https://doi.org/10.1080/23311932.2016.1278193>
- [28] I. Y. Sengun, Microbiological and chemical properties of fig vinegar produced in Turkey, African Journal of Microbiology Research, 7(20), 2332-2338, 2013. <https://doi.org/10.5897/ajmr12.2275>
- [29] H. N. Budak, Elma ve üzümünden üretilen sirkelerin bileşenleri ve fonksiyonel özellikleri üzerine araştırma. Doktora Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Isparta, 2010.
- [30] D. Jo, E-J. Park, G-R. Kim, S-H. Yeo, Y-J. Jeong, and J-H. Kwon, Quality comparison of commercial cider vinegars by their acidity levels. Korean J. Food Sci. Technol., 44(6), 699-703, 2012. <https://doi.org/10.9721/kjfst.2012.44.6.699>
- [31] S. Tekin, Elma ve üzüm sirkelerinin ağır metal içeriklerinin ICP-MS (İndüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektrometresi) ile belirlenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Ankara, 2014.
- [32] Anonim, TSE-Sirke-Tarım kökenli sıvılardan elde edilen ürün-tarifler, özellikler ve işaretleme, TS 1880 EN 13188, Türk Standartları Enstitüsü Necatibey Cad. 112, Ankara, 2003.

- [33] D. Yener, Mersin il merkezinde değişik satış yerlerinden alınan şalgam suyu örneklerinin fiziksel, kimyasal, duyuşsal ve mikrobiyolojik özellikleri üzerine bir araştırma, Yüksek Lisans Tezi, Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Tekirdağ, 1997.
- [34] S. Bakır, Investigating the phenolic content and in vitro bioaccessibility of some vinegars, and changes in antioxidant activity during grape and apple vinegar processing. MSc. Thesis, Istanbul Technical University, Istanbul, 2014.
- [35] M. Akbaş, ve T. Cabaroğlu, Ülkemizde üretilen bazı üzüm sirkelerinin bileşimleri ve gıda mevzuatına uygunlukları üzerine bir araştırma, Gıda, 35(3), 183-188, 2010.
- [36] P. Ribereau-Gayon, Y. Glories, A. Maujean, and D. Dubourdieu (eds.), Handbook of Enology, vol. II, The Chemistry of Wine and Stabilization and Treatments. John Wiley and Sons, Ltd., p. 404, 2000.
- [37] N. M. Nizamoğlu, ve N. Sebahattin, Meyve ve sebzelerde bulunan fenolik bileşikler; yapıları ve önemleri, Electronic Journal of Food Technologies, 5(1), 20-35, 2010.
- [38] V. Gerbi, G. Zeppa, R. Beltramo, A. Carnacini, and A. Antonelli, Characterization of white vinegars of different sources with artificial neural networks. J Sci Food Agric, 78, 417-422, 1998. [https://doi.org/10.1002/\(sici\)1097-0010\(199811\)78:3%3C417::aid-jsfa134%3E3.0.co;2-8](https://doi.org/10.1002/(sici)1097-0010(199811)78:3%3C417::aid-jsfa134%3E3.0.co;2-8).
- [39] M. Özgen, ve H. Tokbaş, Işıklanma ve meyve dokusunun Amasya ve Fuji elmalarında antioksidan kapasitesine etkisi, Gaziosmanpaşa Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi, 24(2), 1-5, 2007. <https://doi.org/10.13002/.V2007I2.5000012618>

