

GIDA

THE JOURNAL OF FOOD



E-ISSN 1309 - 6273, ISSN 1300 - 3070

CİLT / VOLUME : 46

SAYI / NUMBER : 1

YIL / YEAR : 2021

GIDA TEKNOLOJİSİ DERNEĞİ YAYINI

*PUBLISHED BY THE ASSOCIATION OF
FOOD TECHNOLOGY IN TURKEY*

Sahibi / Owner

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

Prof. Dr. A. Kadir HALKMAN

Yönetim Kurulu Başkanı / President of the Association

Baş Editör/ Editor-in Chief	Danışma Kurulu / Advisory Board
<p>ÇAKIR, İbrahim; <i>Abant İzzet Baysal University, Turkey</i></p>	<p>Akköse, Ahmet; <i>Atatürk University, Turkey</i> Ank, Gökşen G.; <i>Balıkesir University, Turkey</i> Atalar, İlyas; <i>Bolu Abant İzzet Baysal University, Turkey</i> Baysal, A. Handan; <i>İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Turkey</i> Bezirtzoğlu, Eugenia; <i>Democritus University of Thrace, Greece</i> Bozkır, Hamza; <i>Sakarya Uygulamalı Bilimler University, Turkey</i> Çilak, Gizem Ö.; <i>Hittit University, Turkey</i> Draughon, Ann <i>Tennessee University, USA</i> El Soda, <i>Morsi University of Alexandria, Egypt</i> Erbay, Zafer; <i>Adana Bilim ve Teknik University, Turkey</i> Evren, Mustafa; <i>Ondokuz Mayıs University, Turkey</i> Fogliano, Vincenzo <i>University of Napoli Federico II, Italy</i> Gerçekaslan, K. Emre; <i>Neşehir Hacı Bektaş Veli University, Turkey</i> Ghosh, Bikash C. <i>National Dairy Research Institute, India</i> Gollop, Natan <i>The Volcani Center, ARO, Israel</i> Griffiths, Mansel <i>University of Guelph, Canada</i> Güneşer, Onur; <i>Uşak University, Turkey</i> Güven, Esra Ç.; <i>İstanbul Teknik University, Turkey</i> Ho, Chi-Tang <i>The State University of New Jersey, USA</i> Hoşoğlu, Müge I.; <i>Gebze Teknik University, Turkey</i> Hüner, İrem D.; <i>Trakya University, Turkey</i> Kahraman, Kevser; <i>Abdullah Gül University, Turkey</i> Karaca, Hakan; <i>Pamukkale University, Turkey</i> Koçan, Deniz; <i>Aksaray University, Turkey</i> Konuşkan, Dilşat B.; <i>Mustafa Kemal University, Turkey</i> Kuleşan, Hakan; <i>Süleyman Demirel University, Turkey</i> Meral, Raciye; <i>Yüzüncü Yıl University, Turkey</i> Mete, Aylin A.; <i>Mersin University, Turkey</i> Morales, Francisco J. <i>CSIC Instituto del Fr o, Spain</i> Muştaba, Mustafa G. <i>Florida Gulf Coast University, USA</i> Mutlu, Türkan K.; <i>Çukurova University, Turkey</i> Öztürk, Fatma; <i>Kâtip Çelebi University, Turkey</i> Paalme, Toomas <i>Tallinn University of Technology, Estonia</i> Parlar, Harun <i>Technical University of Munich, Germany</i> Raspor, Peter <i>University of Primorska, Slovenia</i> Rezessy-Szabo, Judit M. <i>Corvinus University of Budapest, Hungary</i> San, Ferda; <i>Cumburiyet University, Turkey</i> Şengün, İlkin Y.; <i>Ege University, Turkey</i> Soyer, Yeşim; <i>Orta Doğu Teknik University, Turkey</i> Toğay, Sine Ö.; <i>Bursa Uludağ University, Turkey</i> Toker, Ömer S.; <i>Yıldız Teknik University, Turkey</i> Velioglu, Murat; <i>Namık Kemal University, Turkey</i> Yemiş, Gökçe P.; <i>Sakarya University, Turkey</i> Yolaçaner, Elif; <i>Hacettepe University, Turkey</i> Yorulmaz, Aslı; <i>Adnan Menderes University, Turkey</i> Zorba, Murat; <i>Çanakkale Onsekiz Mart University, Turkey</i></p>
<p>Editörler / Editors</p> <p>AVCI, Ayşe; <i>Sakarya University, Turkey</i> EYİLER, Esen; <i>Akdeniz University, Turkey</i> TABAN, Birce; <i>Ankara University, Turkey</i> DEMİRKESEN, Mert; <i>İlkem, Tarım ve Orman Bakanlığı, TAGEM, Turkey</i></p>	
<p>Yönetim Yeri</p> <p>Adres / Address</p> <p>Büyükelçi Sokak No: 18/1 Kavaklıdere/Ankara Turkey</p>	
<p>Tel: (+90) 0534 968 5994 • Faks: (+90) 312 317 8711</p> <p>E-posta / E-mail: dergi@gidadernegi.org</p> <p>URL: http://www.gidadernegi.org</p>	
<p>Yayın Türü: Yaygın süreli ve hakemli</p>	
<p>Hazırlayan / Prepared</p> <p>Sim Ajans</p> <p>19. Sokak No: 47/1 Emek / Ankara</p> <p>Tel : (+90) 312 925 25 95</p> <p>e-mail: simajans@simajans.com</p>	
<p>Yayın Tarihi / Publication Date</p> <p>15 02 2021</p>	

Bu dergi, TÜBİTAK ULAKBİM TR Dizin, CrossRef, DergiPark Akademik, EBSCO Host, DOAJ, CiteFactor, Infobase Index, SciLit, Journal Index, BASE (Bielefeld Academic Search Engine), OCLS WorldCat, FAO Agris, CAB Abstracts, DIIF, Journal Factor, COSMOS, Scholarsteer, JIFACTOR, Research Impact Factor, Index Copernicus, Scientific World Index (Sciwindex), Scientific Indexing Services (SIS), CABI (CAB Direct), Academic Resource Index, IJIF, Food Science and Technology Abstracts (FSTA) ve Google Scholar veri tabanları kapsamındadır.

This journal is covered by TÜBİTAK ULAKBİM TR Dizin, CrossRef, DergiPark Akademik, EBSCO Host, DOAJ, CiteFactor, Infobase Index, SciLit, Journal Index, BASE (Bielefeld Academic Search Engine), OCLS WorldCat, FAO Agris, CAB Abstracts, DIIF, Journal Factor, COSMOS, Scholarsteer, JIFACTOR, Research Impact Factor, Index Copernicus, Scientific World Index (Sciwindex), Scientific Indexing Services (SIS), CABI (CAB Direct), Academic Resource Index, IJIF, Food Science and Technology Abstracts (FSTA) and Google Scholar database systems.

İçindekiler / Content

Araştırmalar (İngilizce) / Researches (English)

- Karakas, Z. F., Tontul, I. *Influence of whey protein isolate-wax composite edible coating on the quality of fruit bars* / Peynir altı suyu protein izolatu-vaks bazlı kompozit yenilebilir kaplamanın meyve barlarının kalitesi üzerine etkisi **21-31**
- Oba, S., Toker, O. S., Pirouzian, H. R., Palabiyik, I., Konar, N., Artik, N., Sagdic, O. *Optimization of solid-phase microextraction conditions of milk chocolate* /Sütlü çikolata için katı faz mikroekstraksiyon yönteminin optimizasyonu **82-96**
- Barut Gök, S., Pehlivan, E.C., Aydın Kurç, M., Erdoğan, Y. *Fatty acid composition of Silybum marianum L. seeds and antimicrobial activity of seed oil and silymarin extract* / Silybum marianum L. tohumlarının yağ asidi kompozisyonu ile tohum yağı ve silymarin ekstraktının antimikrobiyal etkisi **110-118**
- Polat, S. *Comparison of some chemical, textural and sensorial properties of commercial hazelnut-cacao spreads* / Kakaolu-fındık kremalarının bazı kimyasal, tekstürel ve duyuşal özelliklerinin karşılaştırılması **190-200**

Araştırmalar (Türkçe) / Researches (Turkish)

- Özkan Karabacak, A., Çopur, Ö. U. Farklı kurutma yöntemleri ile üretilen karışık sebze pestilinin kuruma karakteristikleri, renk değişim kinetiği, mineral madde içeriği ve tekstürel özelliklerinin belirlenmesi / *Determination of drying characteristics, colour degradation kinetics, mineral content and textural properties of mixed vegetable pestil produced by different drying methods* **1-20**
- Aybastier, Ö. Karaduttan (*Morus nigra* L.) antioksidan bileşiklerin kromatografik yöntemlerle izolasyonu ve tayini / *Isolation and determination of antioxidant compounds from black mulberry (Morus nigra L.) by chromatographic methods* **32-41**
- Köten, M., Atlı, A. Tam arpa unu ile zenginleştirilmiş spagetti makarnanın besinsel, tekstürel ve pişme özelliklerinin belirlenmesi / *Determination of nutritional, textural and cooking properties of spaghetti pasta enriched with whole barley flour* **53-68**
- Yüce, Ü. R., Aydın, T. Çeşitli gıda numunelerinin ışınlanıp ışınlanmadığının termoluminesans (TL) tekniği ile belirlenmesi konusunda yapılan bir uluslararası karşılaştırma çalışması / *An international comparison study on determination whether various food samples have been irradiated using thermoluminescence (TL) technique* **97-109**
- Saraç, M., Aslan Türker, D., Doğan, M. Ticari öneme sahip toz süt ürünlerinin morfolojik yapısı ve toz akış özelliklerinin belirlenmesi / *Determination of morphological structure and powder flow characteristics of commercially important powdered milk products* **119-133**
- Demirdöven, A., Tokatlı, K., Korkmaz, Y. Geleneksel ve ultrasonik yöntemlerle vişne posası antosiyaninlerinin ekstraksiyonu / *Extraction of sour cherry pomace anthocyanins by conventional and ultrasonic methods* **168-179**
- Ürkek, B., Gürmeriç, H. E. Şengül, M. Chia (*Salvia hispanica* L.) ilavesinin dondurmanın fizikokimyasal ve duyuşal özelliklerine etkisi / *Effect of addition of chia seed (Salvia hispanica L.) on physicochemical and sensory properties of ice cream* . . . **180-189**
- Davarcıoğlu, E. S., Demirok Soncu, E. Glutensiz nuggetlarda lipolitik değişimler üzerine donmuş depolamanın etkisi / *Effect of frozen storage on lipolytic changes in gluten-free nuggets* **201-215**
- Yıldız Turgut, D., Tokgöz, H., Gölükcü, M., Bayır Yeğin, A. Geleneksel turuncgil kabuk reçellerinin fiziko-kimyasal ve antioksidan özellikleri / *Physico-chemical and antioxidant properties of traditional citrus peel jams some quality characteristics of citrus peel jams* **216-228**

Derlemeler (Türkçe) / Reviews (Turkish)

- Öztürk, H. İ., Akın, N. Gıda proteinlerinden elde edilen biyoaktif peptidler: Fonksiyonları ve sağlık üzerinde oynadığı rollere göre sınıflandırılması / *Food proteins-derived bioactive peptides: Functions and classification according to their roles on health* . . . **42-52**
- Aydın, M., Arslan, D., Türker, S. Propolisin genel özellikleri ve kullanımı / *General features of propolis and its use* **69-81**
- Polat, H., Yılmaz Tuncel, N. Sürdürülebilir et üretimi / *Sustainable meat production* **134-151**
- Candoğan, K., Gökçen Bulut, E. 3D Gıda baskısı: Güncel durum ve gelecek eğilimleri / *3D Food printing: An update and future trends* **152-167**



**FARKLI KURUTMA YÖNTEMLERİ İLE ÜRETİLEN KARIŞIK SEBZE
PESTİLİNİN KURUMA KARAKTERİSTİKLERİ, RENK DEĞİŞİM KİNETİĞİ,
MİNERAL MADDE İÇERİĞİ VE TEKSTÜREL ÖZELLİKLERİNİN
BELİRLENMESİ**

Azime Özkan Karabacak*, Ömer Utku Çopur

Bursa Uludağ Üniversitesi Ziraat Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümü, Bursa, Türkiye

Geliş / Received: 16.05.2020; Kabul / Accepted: 09.10.2020; Online baskı / Published online: 09.12.2020

Özkan Karabacak, A., Çopur, Ö.U. (2021). Farklı kurutma yöntemleri ile üretilen karışık sebze pestilinin kuruma karakteristikleri, renk değişim kinetiği, mineral madde içeriği ve tekstürel özelliklerinin belirlenmesi. GIDA (2021) 46 (1) 1-20 doi: 10.15237/gida.GD20090

Özkan Karabacak, A., Çopur, Ö.U. (2021). Determination of drying characteristics, colour degradation kinetics, mineral content and textural properties of mixed vegetable pestil produced by different drying methods. GIDA (2021) 46 (1) 1-20 doi: 10.15237/gida.GD20090

ÖZ

Bu çalışmanın amacı, sıcak hava (60, 70°C), vakum (60, 70°C de ve 150, 250 mbar mutlak basınç altında) ve mikrodalga (90, 180 W) kurutmanın, havuç ve kırmızı biber ile hazırlanan karışık sebze pestilinin kuruma karakteristikleri, renk değişim kinetiği, mineral madde içeriği ve tekstürel özellikleri üzerine etkisini araştırmaktır. Pestil örneklerinin kuruma karakteristiklerini ortaya koyan en uygun modeller Page ve Modifiye Page olarak belirlenmiştir. Örneklerin renk değişim kinetiklerini belirlemek için sıfırıncı ve birinci dereceden reaksiyon modelleri uygulanmıştır. L^* renk değeri her iki kinetik modele de uyum sağlarken, a^* değerinin renk değişim kinetiğini en iyi sıfırıncı dereceden reaksiyon modelinin ortaya koyduğu görülmektedir. b^* değerini en iyi tanımlayan reaksiyon modeli uygulanan kurutma koşullarına göre değişiklik göstermiştir. Pestillerin mineral madde (Na, K, Ca, Mg, P, Mn, Fe, Zn, Cu) içeriği kurutulmamış karışımlarına kıyasla daha yüksek bulunmuştur. Pestil örneklerinin tekstürel özellikleri (sertlik, dış yapışkanlık, elastikiyet, sakızimsılık, çignenebilirlik) arasında istatistiksel olarak önemli farklılıklar bulunmuştur.

Anahtar kelimeler: Havuç, kırmızı biber, pestil, matematiksel modelleme, renk kinetiği, mineral, tekstür

**DETERMINATION OF DRYING CHARACTERISTICS, COLOUR
DEGRADATION KINETICS, MINERAL CONTENT AND TEXTURAL
PROPERTIES OF MIXED VEGETABLE PESTIL PRODUCED BY DIFFERENT
DRYING METHODS**

ABSTRACT

The aim of this study was to investigate the effects of hot air (60, 70°C), vacuum (60, 70°C at 150, 250 mbar absolute pressures) and microwave (90, 180 W) drying on drying characteristics, degradation kinetics of colour, mineral content and textural properties of vegetable pestil prepared with carrot and red pepper. Page and Modified Page were determined as the best appropriate models to determine drying characteristics of pestil samples. Effective moisture diffusivity coefficient (D_{eff})

* Yazışmalardan sorumlu yazar / Corresponding author;

✉ azimeozkan@uludag.edu.tr

☎ (+90) 224 294 1494

☎ (+90) 224 294 1402

Azime Özkan Karabacak; ORCID no: 0000-0003-4175-4477

Ömer Utku Çopur; ORCID no: 0000-0002-1951-7937

values were changed between 2.45×10^{-8} to 9.93×10^{-8} m²/s. Zero and first order kinetic models were applied to describe colour degradation kinetics of samples. While *L** colour value fitted both of the models, zero order kinetic model described the degradation kinetics of *a** value. The best fitted model for the *b** value was changed with drying conditions. Mineral content (Na: 987.84 - 1121.65, K: 3427.95 - 4959.38, Ca: 569.52 - 4302.94, Mg: 270.20 - 353.80, P: 511.15 - 681.17, Mn: 2.08 - 2.65, Fe: 3.68 - 12.37, Zn: 3.53 - 6.13, Cu: 1.80 - 2.60) of pestils showed higher values than non-dried mixture. Significant differences were determined between textural properties (hardness, adhesiveness, springiness, gumminess and chewiness) of pestil samples.

Key words: Carrot, red pepper, pestil, mathematical modelling, colour kinetics, mineral, texture

GİRİŞ

Havuç (*Daucus carota* L.) maydanozgiller (*Apiaceae*) familyasında yer alan konik yapıda, iki yıllık bir sebze türüdür. Önemli bir karotenoid kaynağı olan havucun, % 60-80 β-karoten, % 10-40 α-karoten ve % 1-5 luteinden oluştuğu bilinmektedir. Yapılan çalışmalarda, yüksek karotenoid içeriğinden dolayı havucun kanser ve kardiyovasküler hastalıklar başta olmak üzere pek çok hastalıktan koruduğu bildirilmiştir (Riboli vd., 1996; Santos vd., 1996; Nicolle vd., 2004). Karotenoidlerin yanında, içeriğinde yer alan kumarik asit, klorojenik asit, kafeik asit gibi fenolik maddeler, C vitamini ve E vitamini de antioksidan özellik göstermektedir (Zhang ve Hamauzu, 2004; Alasalvar vd., 2005). USDA (United States Department of Agriculture) (2020a) verilerine göre taze havucun 100 gramında 8.29 mg β-karoten, 3.48 mg α-karoten, 0.26 mg lutein, 0.66 mg α-tokoferol, 5.9 mg C vitamini, 320 mg potasyum, 69 mg sodyum, 35 mg fosfor, 33 mg kalsiyum, 12 mg magnezyum, 0.3 mg demir, 0.24 mg çinko, 0.045 mg bakır ve 0.1 µg selenyum bulunmaktadır. *Solanaceae* familyasının *Capsicum* cinsine giren kırmızı renkli biberler acı ve tatlı türlere sahip olmakla birlikte, yaygın olarak baharat endüstrisinde kullanılmaktadır (Arpacı, 2009). Kırmızı biberin *Capsicum annuum* L. cinsi ise baharat endüstrisi yanında salça, turşu, konserve üretiminde ve sos yapımında dünyada geniş bir kullanım alanına sahiptir (Yalçın, 2008). Kırmızı biberin sindirimi hızlandırıcı özelliği, safra taşı ve diyabetik nöropati ve inflamatuvar hastalıklara karşı yararlı özellikleri bulunmaktadır (Sim ve Sil, 2008). Sağlık üzerine bu olumlu etkileri, özellikle önemli bir antioksidan kaynağı olmasından kaynaklanmaktadır. Kırmızı bibere antioksidan özellik kazandıran bileşenler içeriğinde yer alan C ve E vitamini ile birlikte fenolik bileşiklerdir

(Materska ve Perucka, 2005). β-karoten, kapsantin, kapsorubin ve kriptoksantin gibi karotenoidler de kırmızı bibere çekici bir renk kazandırmaktadır (Erdoğan, 2013). USDA (2020b) verilerine göre taze kırmızı biberin 100 gramında 81.62 mg β-karoten, 490 µg β-kriptoksantin 20 µg α-karoten, 51 µg lutein+zeaksantin, 1.58 mg α-tokoferol, 127.7 mg C vitamini, 211 mg potasyum, 26 mg fosfor, 12 mg magnezyum, 7 mg kalsiyum, 4 mg sodyum, 0.43 mg demir, 0.25 çinko, 0.017 mg bakır ve 0.1 mg selenyum bulunmaktadır.

Günümüzde çoğu meyve ve sebze artık her mevsim bulunabilmektedir. Fakat sağlıklı beslenmeye özen gösteren insanlar meyve ve sebzeleri mevsiminde tüketmeyi veya mevsimi olmayan meyve ve sebzeleri farklı muhafaza metotları ile değerlendirmeyi tercih etmektedir. Havuç ve kırmızı biber dondurularak, kurutulularak, reçel, turşu veya salçaya (kırmızı biber) işlenerek muhafaza edilebilmektedir. Yeterli ve dengeli beslenmeyi sağlayabilmek için gün içerisinde tüketilen meyve-sebze porsiyonları önemlidir. Yetişkinlerde 2 porsiyon önerilmekle beraber, çocukların da günlük beslenmelerindeki porsiyonlarının mutlaka meyve ve sebze içermesi gerektiği belirtilmektedir. Özellikle kırmızı biber gibi sebzeleri çocuklar çok severek tüketmemektedir. Bu tür sebzelerin pestilini üretmek, hem daha çok meyveler kullanılarak üretilen bu ürüne yeni bir değerlendirme şekli kazandırmayı hem de sebze sevmeyen çocuklar için lezzetli ve sağlıklı bir atıştırma elde etmeyi sağlamaktadır.

Pestil, meyve pulpunun içerisine şeker ve nişasta gibi katkı maddeleri eklenerek koyulaştırıldıktan sonra kurutulan geleneksel bir üründür (Suna ve Özkan-Karabacak, 2019). Kurutulan üründe

azalan su içeriğinden dolayı pestil tatlı bir tada sahiptir ve enerji değeri yüksek olan ve besleyici değeri bulunmayan (şekerlemeler, çikolatalar, çipsler, bisküviler vb.) ürünler yerine tüketilebilecek sağlıklı atıştırma olarak geçmektedir (Batu vd., 2007).

Üründen suyun uzaklaştırılması prensibine dayanan kurutma, en yaygın kullanılan gıda muhafaza yöntemlerinden birisidir (Limpaiboon, 2011; Nawirska vd., 2009). Kurutma işlemi ile ortamın su aktivitesi (a_w) azaltılarak, ürün mikrobiyolojik, enzimatik ve kimyasal yönden dayanıklı hale getirilmektedir (Kaya vd., 2015). Bu sayede ürünlere uzun süre depolama ve taşıma kolaylığı sağlanmaktadır (Compaore vd., 2019). Gıdaların kuruma karakteristiklerinin belirlenebilmesi amacıyla ince tabaka kurutma modellerinden yararlanılmaktadır (Panchariya vd., 2002; Gupta ve Alam, 2014). Kurutma kinetiğinin değerlendirilmesi; en uygun kurutma koşulunun belirlenmesine ve kurutma ön görüşünün yapılmasına yardımcı olmaktadır. Gıda maddelerinin kurutulmasında kurutucu dizayn ederken de kurutma modelleri göz önünde bulundurulmaktadır. Kurutma işleminin şekillenmesi tam kapasiteli işletmelerde yapılarak belirlenirse zaman kaybına ve ciddi maddi kayba neden olacağından modelleme ile belirlemek büyük bir avantajdır (Günhan vd., 2005; Compaore vd., 2019).

Literatür çalışmaları incelendiğinde, şimdye kadar meyve pestili üretimi ile ilgili pek çok araştırmaya rastlamak mümkündür. Bu meyvelere örnek olarak üzüm, dut, kayısı, erik (Çagindi ve Otlas, 2005; Kamiloglu ve Capanoğlu, 2014; Gupta ve Alam, 2014; Boz vd., 2016; Suna ve Özkan-Karabacak, 2019), altın kivi (Vatthanakul vd., 2010), jak meyvesi (Chowdhury vd., 2011), bal kabağı ve papaya (Gupta vd., 2016) ve nar (Tontul ve Topuz, 2017) verilebilir. Ancak, sebze pestili üretimi ve kurutmasının matematiksel olarak modellenmesi ile ilgili şimdye kadar çalışma yapılmamıştır. Bu çalışmada, ilk defa havuç ve kırmızı biber sebzelerinin karışımı ile hazırlanarak farklı kurutma yöntemleri ile kurutulan pestilin, kuruma karakteristikleri, renk kinetiği, mineral

madde içeriği ve tekstürel özellikleri belirlenmektedir.

MATERYAL VE YÖNTEM

Materyal

Havuç ve kırmızı biber Bursa' da yerel bir manavdan satın alınmıştır ve üretime kadar buzdolabında ($4\pm 0.5^\circ\text{C}$) bekletilmiştir. Nişasta (Selva, Türkiye) ve şeker (Torku, Türkiye) Bursa' da yerel bir marketten, sitrik asit ise kimya firmasından temin edilmiştir.

Karışık sebze pestilinin hazırlanması

Havuçlar yıkanıp, soyulup, dilimlendikten sonra su (sebze/su 1:2, w/w) kullanılarak yumuşayana dek haşlanmıştır. Kırmızı biberler yıkanıp çekirdekleri çıkarıldıktan sonra dilimlenmiş ve su (sebze/su 1:2, w/w) ile yumuşayana kadar haşlanmıştır. Haşlanan sebzeler karıştırıcı (Arzum, Türkiye) kullanılarak homojen hale getirilmiştir. Karışık sebze pestili üretimi için, havuç püresi, kırmızı biber püresi, şeker, nişasta ve sitrik asit sırasıyla; % 42.74, % 42.74, %12.80, % 1.28, % 0.44 oranlarında kullanılmıştır. Sebze pürelerinin % 25'i daha sonra nişasta ile karıştırılmak üzere ayrılmış ve kalan kısmı şeker ve sitrik asitle karıştırılarak kaynamaya bırakılmıştır. 5 dakika sonra nişasta kalan sebze püresinde çözdürülerek karışıma dahil edilmiş ve 40°C olana dek koyulaştırılmıştır. Sonrasında, $25\pm 0.5\text{ g}$ pestil karışımı $8\times 8\times 0.4\text{ cm}$ (sırasıyla; uzunluk, genişlik, kalınlık) boyutlarında kalıp kullanılarak yağlı kağıt üzerine serilmiş ve üç farklı kurutma (sıcak hava, vakum ve mikrodalga) yöntemi uygulanmıştır. Kurutulan pestiller analiz edilene kadar $4\pm 0.5^\circ\text{C}$ de muhafaza edilmiştir.

Pestil örneklerinin kurutulması

Başlangıç nem içeriği 2.04 g su/g kuru madde (km) olarak ölçülen pestil karışımı, son nem içeriği 0.07 g su/g km olana dek üç farklı kurutma yöntemi (sıcak hava, vakum, mikrodalga kurutma) ile kurutulmuştur. Her kurutma parametresi için işlemler üç kere tekrar edilmiş ve matematiksel modelleme için ortalama değerler kullanılmıştır.

Sıcak havada kurutma işlemleri $60, 70^\circ\text{C}$ de % 20 nispi nemde konveksiyonel kabin tipi kurutucu kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Yücebaş Makine

Tic. Ltd. Şti., Y35, İzmir). Her bir kurutma denemesinden önce sıcak havalı kurutucu bir saat boşa çalıştırılarak istenilen sıcaklığa gelmesi sağlanmıştır. Kurutma işlemi sırasında, başlangıçta 30 dakikada bir, sonlara doğru 10 dakika bir olacak şekilde, 0.01 g hassasiyetindeki dijital terazi (Mettler Toledo, MS3002S) kullanılarak tartım alınmış ve nem içeriğindeki değişim kaydedilmiştir. Tartımlar 10 saniye gibi bir sürede hızlıca gerçekleştirilmiştir.

Vakumda kurutma (Memmert VO400, Schwabach, Almanya, 49 L hacim) 60, 70°C' de ve 150, 250 mbar mutlak basınç altında uygulanmıştır. Başlangıçta 30 dakikada sonlara doğru yine 10 dakikada bir olacak şekilde yapılan tartımlar 10 saniyeyi geçmeyecek şekilde uygulanmıştır.

Mikrodalga kurutma yöntemi için, 230V~ 50Hz teknik özelliklerine ve 800 W maksimum çıkış gücüne sahip olan ev tipi bir mikrodalga fırın (Bosh, HMT72G420, Munich, Almanya) kullanılmıştır. Bu kurutucu, 290×461×351 mm boyutlarında ve döner cam tablası 245 mm çapındadır. Uygulanan güç seviyeleri ve bu seviyeler için belirlenen tartım aralıkları sırasıyla 90, 180 W ve 5, 2 dakikadır. Tartım, diğer

yöntemlerde olduğu gibi 10 saniyede içinde gerçekleştirilmiştir.

Kurutma kinetiğinin matematiksel modellenmesi

Karışık sebze pestilinin kuruma karakteristiklerini en iyi tanımlayan modeli belirlemek için yedi farklı ince tabaka kurutma modeli uygulanmıştır (Çizelge 1). Örneklerin ayrılabilir nem oranı (MR) ve kuruma hızı (KH) aşağıdaki formüller kullanılarak hesaplanmıştır:

$$MR = \frac{M - M_e}{M_i - M_e} \quad (1)$$

$$KH = \frac{M_{t+Dt} - M_t}{Dt} \quad (2)$$

Bu denklemlerde yer alan M , M_b , M_o , M_i , M_{t+dt} sırasıyla, belli bir zamandaki nem içeriğini (g su/g km), başlangıç nem içeriğini (g su/g km), denge nem içeriğini (g su/g km), belli bir t ve $t+dt$ (dk) anlarındaki nem içeriğini (g su/g km) ifade etmektedir (Tüfekçi ve Özkal, 2017). M_e değerinin M ve M_i değerlerinden çok düşük olması nedeniyle denge nem içeriği sıfır olarak kabul edilmektedir (Doymaz, 2004; Kingsly ve Singh, 2007).

Çizelge 1. Karışık sebze pestiline uygulanan ince tabaka kurutma modelleri

Table 1. Thin layer drying models applied to mixed vegetable pestil

Model numarası <i>Model number</i>	Model adı <i>Model name</i>	Model formülü <i>Model equation</i>	Kaynaklar <i>References</i>
1	Page	$MR = \exp(-kt^n)$	(Liu ve ark., 2009)
2	Modifiye Page	$MR = \exp [-(kt)^n]$	(Toğrul, 2006)
3	Logaritmik	$MR = a \exp(-kt) + c$	(Bhattacharya ve ark., 2015)
4	Lewis	$MR = \exp(-kt)$	(Doymaz, 2006)
5	Henderson ve Pabis	$MR = a \exp(-kt)$	(Evin, 2011)
6	İki Terimli Ekspansiyel	$MR = a \exp(-kt) + (1-a) \exp(-kat)$	(Ertekin & Yıldız, 2014)
7	Wang ve Singh	$MR = 1 + at + bt^2$	(Wang & Sing, 1978)

RMSE (hataların ortalama karekökü), deneysel ve tahmini veriler arasındaki sapmayı göstermektedir. Karışık sebze pestillerinin kurutulmasında, en yüksek korelasyon katsayısına (R^2) ve en düşük RMSE ve ki-kare (χ^2) değerine sahip olan model en uygun model olarak

belirlenmiştir. Bu parametreler aşağıdaki eşitlikler kullanılarak hesaplanmıştır:

$$RMSE = \left[\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (MR_{exp,i} - MR_{pre,i})^2 \right]^{1/2} \quad (3)$$

$$\chi^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (MR_{\text{exp},i} - MR_{\text{pre},i})^2}{N - n} \quad (4)$$

Burada, $MR_{\text{exp},i}$ deneysel boyutsuz nem oranını, $MR_{\text{est},j}$ tahmini boyutsuz nem oranını, N gözlem sayısını, n ise modeldeki sabitlerin sayısını temsil etmektedir (Avhad ve Marchetti, 2016).

Nem difüzyon katsayısının hesaplanması

Pestil örneklerinde nem difüzyonunun belirlenmesinde Fick' in ikinci kanunundan yararlanılmıştır. Plaka şeklindeki malzemeler için azalan kuruma hızı bölgesinde difüzyon eşitliği için bazı varsayımlar göz önüne alınmaktadır. Bunlar; kurutma işlemi sırasında nem transferinin yalnızca difüzyon ile gerçekleştiği, kuruma sırasında üründe büzüşme olmadığı, ortamdaki basınç ve sıcaklık değişimlerinin ihmal edilebilir düzeyde olduğudur (Süfer ve Palazoğlu, 2019). Sonsuz levha için Fick' in kanunu aşağıdaki eşitlikte verilmiştir (Crank, 1975).

$$MR = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(2n-1)^2} \exp\left(-\frac{(2n-1)^2 \pi^2 D_{\text{eff}} t}{4L^2}\right) \quad (5)$$

burada, D_{eff} nem difüzyon katsayısı (m^2/s), L levhanın yarı kalınlığı (m), ve n pozitif bir tam sayıdır.

Uzun kurutma süreleri için Eşitlik 6 sadeleştirilerek aşağıdaki eşitlik nem difüzyon katsayısının hesaplanmasında kullanılmaktadır (Resi vd., 2017):

$$MR = \frac{8}{\pi^2} \exp\left(-\frac{\pi^2 D_{\text{eff}} t}{4L^2}\right) \quad (6)$$

Örneklerin nem difüzyon katsayısı (D_{eff}) kuruma süresine karşılık çizilen ln MR grafiğinin eğiminden hesaplanmıştır. Bu denklem de aşağıda ifade edilmektedir:

$$D_{\text{eff}} = -\frac{\text{egim}4L^2}{\pi^2} \quad (7)$$

Renk analizi ve kinetik parametrelerin hesaplanması

Karışık sebze pestili örneklerinin renk ölçümleri, CR-5 Konika Minolta renk tayin cihazı (Osaka, Japan) kullanılarak belirlenmiştir. Ölçülen L^* parametresi açıklık (+) veya koyuluk (-), a^* parametresi kırmızılık (+) veya yeşillik (-) ve b^* parametresi sarılık (+) veya mavilik (-) değerlerini ifade etmektedir. Renk ölçümleri, kurutmadan önce ve kurutma süresince belirli zaman aralıklarında üç tekerrürlü olarak yapılmıştır ve hesaplamalarda ortalama değerler kullanılmıştır. Pestil örneklerinde renk değişim kinetiklerini belirlemek amacıyla sıfırıncı dereceden (Denklem 8) ve birinci dereceden (Denklem 9) reaksiyon kinetik modelleri uygulanmıştır (Maskan, 2001; Dadalı vd., 2007a; Swain vd., 2014; Akar ve Mazı, 2019).

$$C = C_0 \pm k_0 t \quad (8)$$

$$C = C_0 \exp(\pm k_1 t) \quad (9)$$

Burada; C ve C_0 , sırasıyla t. ve 0. zamandaki renk değerlerini ($L^* a^* b^*$); t, kurutma süresini; k_0 ve k_1 sırasıyla sıfırıncı ve birinci dereceden reaksiyon hız sabitlerini; (+) ve (-) sırasıyla renk değerlerindeki artma ve azalmayı ifade etmektedir.

Mineral Madde Analizi

Mikrodalga fırında (MWS 2 DAP 60 K, Berghof, Germany) 180°C de, 3 mL nitrik asit (HNO_3) ve 4 mL hidrojen peroksit (H_2O_2) ilavesi ile yaş yakılan örneklerden (0.5-1.0 gram) elde edilen çözeltilde sodyum (Na), potasyum (K), kalsiyum (Ca), magnezyum (Mg), fosfor (P), manganez (Mn), demir (Fe), çinko (Zn) ve bakır (Cu) mineral maddeleri sırasıyla 589.59, 766.49, 317.93, 285.21, 213.61, 257.61, 238.20, 206.20 ve 327.39 nm dalga boylarında, ICP-OES (Optima 2100 DV, Perkin Elmer, Boston, MA) kullanılarak belirlenmiştir. (Kaçar, 2010).

Tekstür Analizi

Pestil örneklerinde tekstür analizi Boz (2012) yöntemi modifiye edilerek TA.XT 2Plus (Stable Micro Systems, Surrey, UK) marka tekstür analiz

cihazı ile gerçekleştirilmiştir. 4 cm çapında kesilen pestil örneklerinden dört tanesi üst üste yerleştirildikten sonra 35 mm' lik (P/35) silindirik prob kullanılarak iki sıkıştırılmalı TPA (Tekstür Profil Analizi) uygulanmıştır. Tekstür profil analizinin yürütüldüğü koşullar ön deneme sonuçlarına bağlı olarak şu şekilde belirlenmiştir; ön test hızı: 1,00 mm/s, test hızı: 2 mm/s, test sonrası hızı: 2,00 mm/s, mesafe: 4 mm, bekleme süresi: 2 s, tetikleme gücü: 0,1 N. Ardından, sertlik, dış yapışkanlık, elastikiyet, çiğnenabilirlik ve sakızimsılık parametreleri hesaplanmıştır.

İstatistiksel analizler

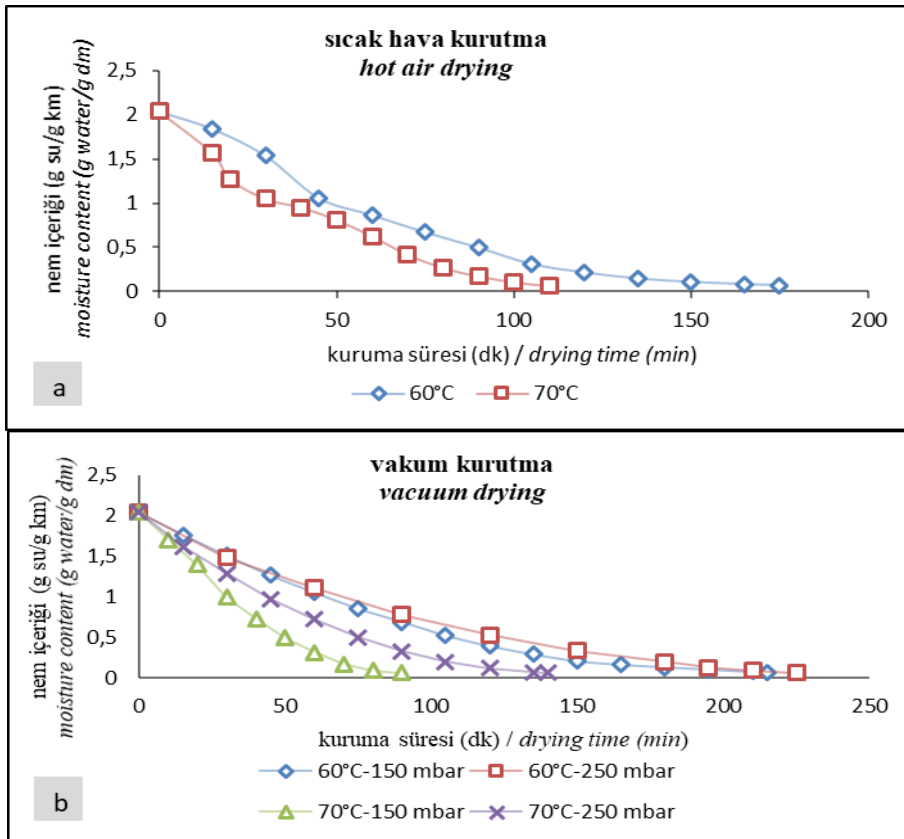
Analiz sonuçlarının istatistiksel olarak değerlendirilmesinde JMP yazılım programı 6.0 (SAS Institute Inc. NC, 27513) kullanılmıştır. Ortalamalar arasında istatistiksel olarak önemli fark varsa ($P < 0.05$) LSD (Least Significant Difference) testi uygulanmıştır.

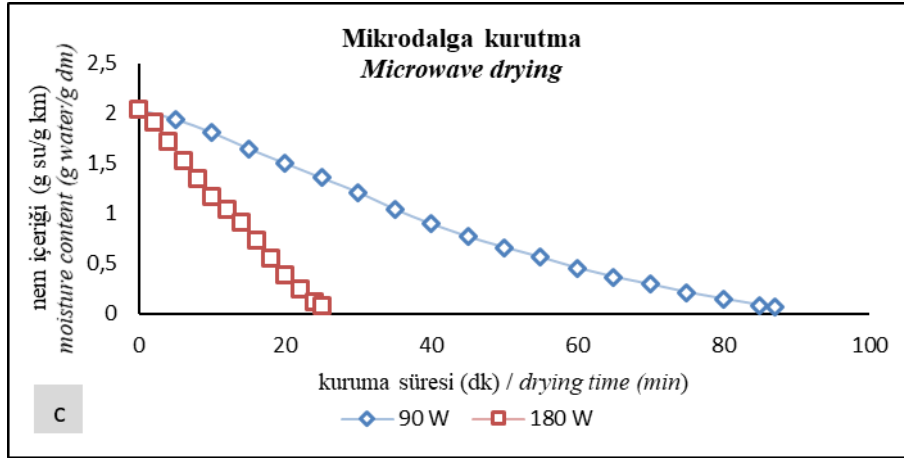
BULGULAR VE TARTIŞMA

Sebze pestilinin kuruma karakteristikleri

Farklı yöntem ve koşullarda kurutulan pestillerin kuruma süresi boyunca nem içeriğindeki değişim Şekil 1' de gösterilmektedir. Kuruma süresi en uzun ve en kısa süren uygulamalar sırasıyla, 60°C-250 mbar vakum (225 dk) ve 180 W (25 dk) mikrodalga kurutma olmuştur.

Vakum kurutma yönteminde aynı sıcaklıkta farklı mutlak basınçta kurutulan örneklerde, mutlak basınçtaki azalma kuruma süresinde düşüne sebep olmuştur. Yöntemler birbirleri ile karşılaştırıldığında mikrodalga kurutma yönteminde kuruma süresi en kısa olmuştur. 70°C' de sıcak havada kurutmak aynı sıcaklıkta 250 mbar' da kurutmaya göre daha kısa sürece de 150 mbar mutlak basınçta kurutmaya göre daha uzun zaman almıştır. Ancak 60°C sıcaklık uygulaması için, vakum kurutma yöntemindeki her iki mutlak basınç seviyesi de sıcak havada kurutmaya göre kuruma süresini azaltmakta etkili olmamıştır. Yöntemler arasındaki bu değişikliklerin nedeni kurutucunun ısı aktarım şekillerinin birbirinden farklı olması ile açıklanabilir.



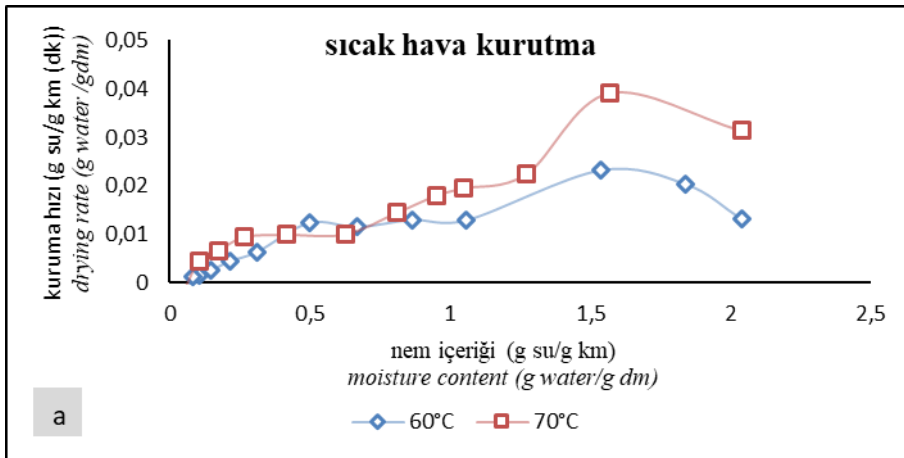


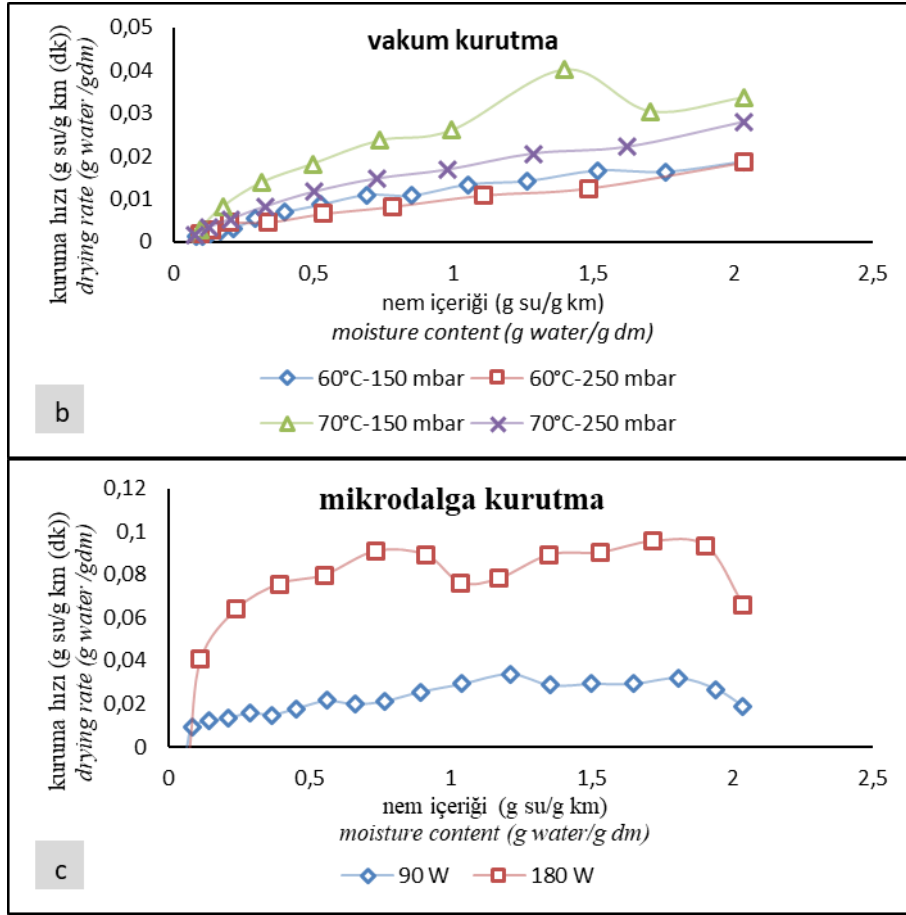
Şekil 1. Karışık sebze pestillerinin nem içeriğinin kuruma süresine bağlı değişimi (a) sıcak hava kurutma (b) vakum kurutma (c) mikrodalga kurutma

Figure 1. Change in moisture content of mixed vegetable pestils depending on drying time (a) hot air drying (b) vacuum drying (c) microwave drying

Sıcak hava, vakum ve mikrodalga kurutma yöntemleri kullanılarak kurutulan örneklerinin kuruma hızları, bu yöntemler için zamana bağlı olarak belirlenmiş olan nem oranlarının kullanımı ile Eşitlik 2' den hesaplanmıştır. Her bir sıcaklık için elde edilen kuruma hız değerleri, örneğin nem içeriğine bağlı olarak Şekil 2' de grafiksel olarak sunulmuştur. Şekil 2 incelendiğinde, sebze pestili örneklerinin kurutulması sırasında tüm kurutma yöntemlerinde yer yer sabit hızda kuruma periyodu ve genellikle azalan hızda kuruma periyodu görülmektedir. Tarımsal ürünlerin kurutulması ile ilgili yapılan çalışmalar

incelendiğinde, çoğunlukla kurutma azalan hız kuruma periyodunda gerçekleşmiştir (Soysal vd., 2006; Darvishi vd., 2014a; Tüfekçi ve Özkal, 2017; Surendhar vd., 2018; Tekin ve Başlar, 2018). Kurutma işleminde ortam sıcaklığı ve mikrodalga güç seviyesi arttıkça ve ortam mutlak basıncı düştükçe kuruma hızının daha yüksek gerçekleştiği şekillerin incelenmesinden görülmektedir. Ayrıca diğer yöntemlere kıyasla ısı ve kütle transferinin hızlı olması nedeniyle mikrodalga kurutmada en yüksek kuruma hızı gözlenmiştir.





Şekil 2. Karışık sebze pestillerinin nem içeriğine karşılık çizilen kuruma hızı eğrileri (a) sıcak hava kurutma (b) vakum kurutma (c) mikrodalga kurutma

Figure 2. Drying rate curves of mixed vegetable pests versus moisture content (a) hot air drying (b) vacuum drying (c) microwave drying

Kurutma Eğrilerinin Matematiksel Modellerle Uyarlanması

Pestil örneklerinin farklı kurutma yöntemleri ile kurutulması sırasında elde edilen nem oranı değerlerinin kurutma süresi ile değişimi yedi adet kurutma modeli ile incelenmiştir. Kurutma eğrilerine uygulanan matematiksel modellere ait kurutma katsayıları, R^2 , χ^2 ve RMSE istatistiksel parametreleri Çizelge 2’de gösterilmektedir. Page ve Modifiye Page modelleri, sebze pestili örneklerinin kuruma davranışlarını en iyi ortaya koyan modeller olarak belirlenmiştir. Bu modellere ait hesaplanan en yüksek R^2 ve en düşük χ^2 ve RMSE değerleri sırasıyla 0.9769-0.9971, 0.000177-0.002053 ve 0.003109-0.011212 arasında bulunmuştur.

Daha önce yapılan çalışmalar incelendiğinde, Yoğurtçu (2014) farklı mikrodalga güçlerinde (90, 180, 360, 600 W) kuruttukları limonun kuruma karakteristiklerini belirlemek için üç farklı model uygulamış ve Page modelin limonun kuruma davranışlarını temsil eden en iyi model olduğunu belirtmiştir. Ayrıca, Dadalı vd. (2007b), Doymaz (2005) ve Sobukola (2009) bamyanın ve Kumar vd. (2006) soğanın, kurutulmasında elde ettikleri deney sonuçlarını en iyi açıklayan modelin Page ve Modifiye model olduğunu bildirmiştir.

Efektif nem difüzyon katsayısı (D_{eff}) değerleri

Karışık sebze pestilinin farklı kurutma parametrelerine ait efektif nem difüzyon katsayısı (D_{eff}) değerlerinin 2.45×10^{-8} ile 9.93×10^{-8} m^2/s arasında değiştiği hesaplanmıştır (Şekil 3). Bu

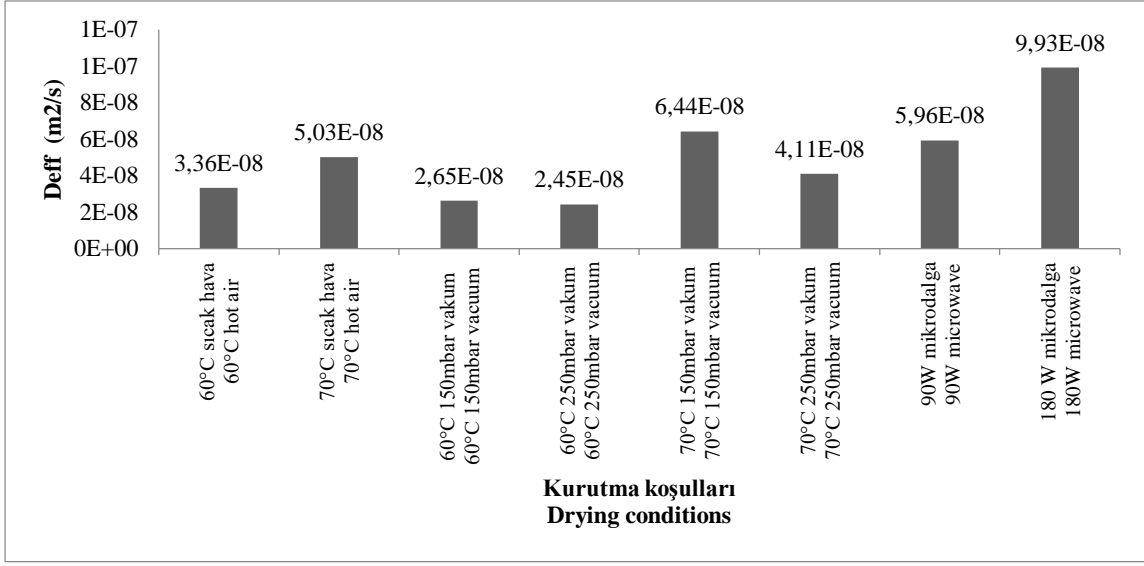
aralık, gıda materyallerinin kurutulmasında nem difüzyon katsayısının genellikle değiştiği aralık olan 10^{-11} - 10^{-6} m²/s arasındadır (Surendhar vd., 2018). D_{eff} değerleri, sıcaklığın (sıcak hava ve vakum kurutmada), mutlak basıncın (vakum kurutmada) ve mikrodalga gücünün (mikrodalga kurumada) artması ile artış göstermiştir. Bu durum yüksek sıcaklıkta ürünün nemin

buharlaşmasının daha kolay olması ile ve kuruma hızındaki artış ile açıklanabilir (Lee ve Zuo, 2013). Literatür incelendiğinde, Oberoi ve Sogi (2015) kavun püresinin (0.35×10^{-8} - 0.87×10^{-8} m²/s) ve Darvishi vd. (2014b) limon dilimlerinin (1.87×10^{-8} - 3.59×10^{-8} m²/s) kurutulmasında benzer sonuçları bildirmişlerdir.

Çizelge 2. Karışık sebze pestilleri için seçilen kurutma modellerinden elde edilen model katsayıları ve istatistiksel sonuçlar

Table 2. Model coefficients and statistical results acquired from selected drying models for mixed vegetable pestils

Numara		60°C	70°C	60°C	60°C	70°C	70°C	90W	180 W	
Number		sıcak	sıcak	150mbar	250mbar	150mbar	250mbar	mikrodalga	mikrodalga	
		hava	hava	vakum	vakum	vakum	vakum	90W	180 W	
		60°C hot	70°C hot	60°C	60°C	70°C	70°C	microwave	microwave	
		air	air	150mbar	250mbar	150mbar	250mbar			
				vacuum	vacuum	vacuum	vacuum			
1	Model	n	1.4244	1.2170	1.2104	1.1894	1.3795	1.2391	1.4700	1.4799
	katsayıları	k	0.0024	0.0097	0.0050	0.0050	0.0067	0.0071	0.0039	0.0203
	R ²		0.9941	0.9613	0.9971	0.9891	0.9949	0.9934	0.9931	0.9769
	RMSE		0.005691	0.013202	0.003109	0.006247	0.004744	0.005312	0.004660	0.011212
	X ²		0.000498	0.002510	0.000177	0.000488	0.000281	0.000379	0.000461	0.002053
2	Model	n	1.4244	1.2170	1.2104	1.1894	1.3795	1.2391	1.4700	1.4799
	katsayıları	k	0.0144	0.0221	0.0125	0.0115	0.0266	0.0185	0.0229	0.0719
	R ²		0.9941	0.9613	0.9971	0.9891	0.9949	0.9934	0.9931	0.9769
	RMSE		0.005691	0.013202	0.003109	0.006247	0.004744	0.005312	0.004660	0.011212
	X ²		0.000498	0.002510	0.000177	0.000488	0.000281	0.000379	0.000461	0.002053
3	Model	k	0.0287	0.0344	0.0240	0.0187	0.0488	0.0353	0.0431	0.1282
	katsayıları	a	1.7109	1.4121	1.7891	1.4396	1.5781	1.7746	1.6824	1.5574
		c	0.0342	0.0291	0.0358	0.0319	0.0321	0.0319	0.0322	0.0354
	R ²		0.9407	0.9099	0.9105	0.9227	0.9039	0.8758	0.8448	0.8071
	RMSE		0.061480	0.042695	0.059857	0.050614	0.065563	0.079364	0.048265	0.052896
X ²		0.063878	0.029166	0.070554	0.036597	0.061408	0.095268	0.052560	0.049856	
4	Model	k	0.0186	0.0268	0.0148	0.0137	0.0345	0.0226	0.0249	0.0941
	katsayıları									
	R ²		0.9753	0.9224	0.9816	0.9624	0.9470	0.9644	0.9335	0.8146
	RMSE		0.021899	0.023434	0.014303	0.017240	0.029042	0.020424	0.018087	0.035009
	X ²		0.006754	0.007189	0.003492	0.003302	0.009371	0.005047	0.006561	0.018479
5	Model	k	0.0207	0.0310	0.0163	0.0151	0.0397	0.0253	0.0367	0.1192
	katsayıları	a	1.2978	1.3769	1.2432	1.2740	1.3915	1.3181	1.5282	1.5635
	R ²		0.9894	0.9462	0.9920	0.9741	0.9706	0.9798	0.9246	0.8675
	RMSE		0.024500	0.037417	0.017855	0.030039	0.042440	0.032013	0.035899	0.050790
	X ²		0.009222	0.020160	0.005829	0.011279	0.022514	0.013778	0.027367	0.042134
6	Model	k	0.0132	0.0196	0.0105	0.0097	0.0251	0.0161	0.0229	0.0740
	katsayıları	a	0.5648	0.5793	0.5542	0.5603	0.5819	0.5686	0.6045	0.6099
	R ²		0.9894	0.9462	0.9920	0.9741	0.9706	0.9798	0.9246	0.8675
	RMSE		0.037548	0.032798	0.035960	0.043020	0.034985	0.037276	0.021920	0.024726
	X ²		0.021660	0.015490	0.023645	0.023134	0.015300	0.018681	0.010203	0.009986
7	Model	b	0.00004	0.00007	0.00002	0.00002	0.00007	0.00003	0.00002	0.00020
	katsayıları	a	-0.0103	-0.0143	-0.0091	-0.0084	-0.0175	-0.0132	-0.0091	0.0408
	R ²		0.9868	0.8349	0.9966	0.9482	0.8734	0.9858	0.8520	0.9181
	RMSE		0.059339	0.040485	0.008473	0.014792	0.011579	0.017324	0.054715	0.012758
	X ²		0.054096	0.023602	0.001313	0.002735	0.001676	0.004035	0.063573	0.002658

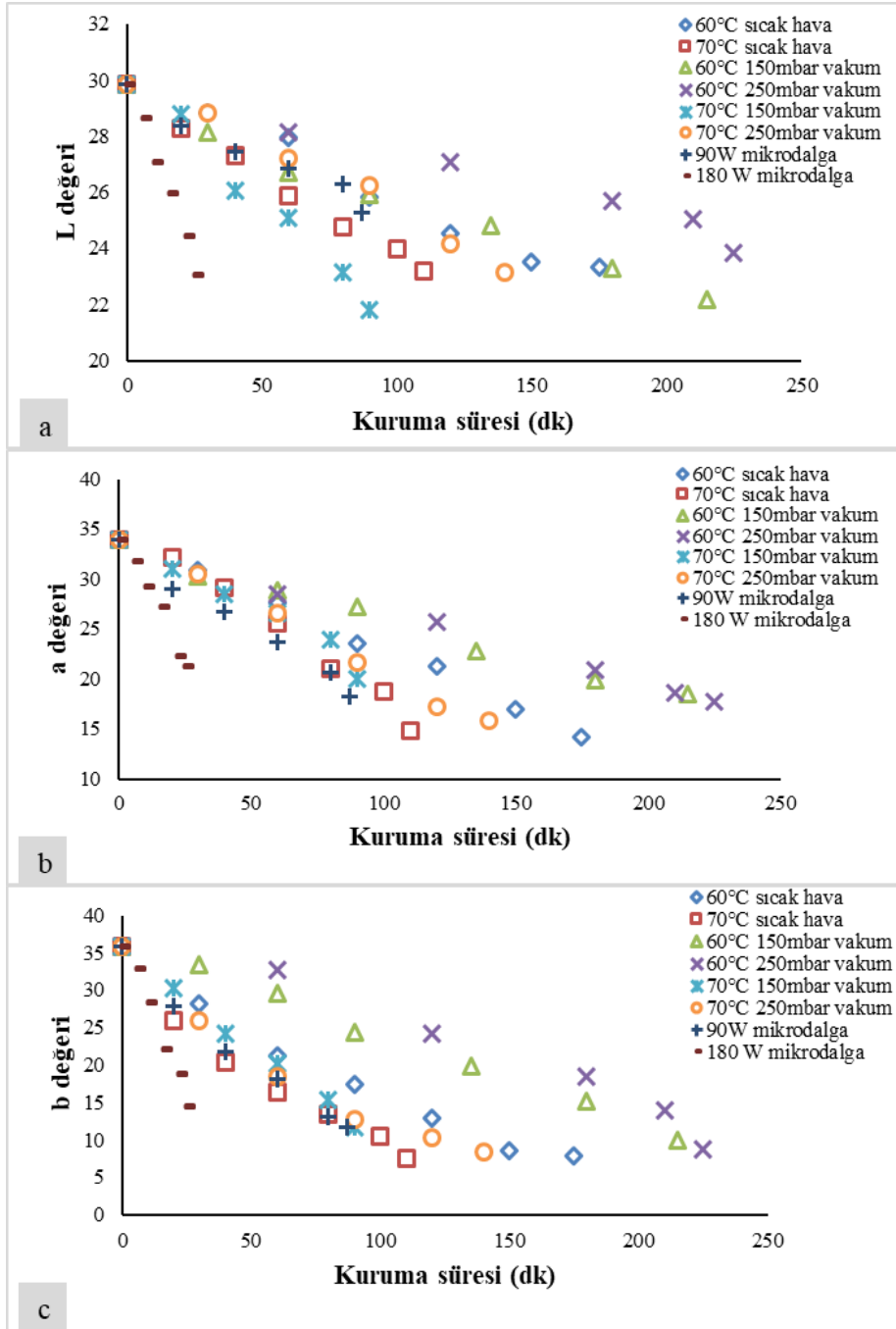


Şekil 3. Farklı kurutma yöntemleri ile kurutulan karışık sebze pestillerine ait D_{eff} değerlerindeki değişim
 Figure 3. Change in D_{eff} values of mixed vegetable pests dried with different methods

Renk değişim kinetiği

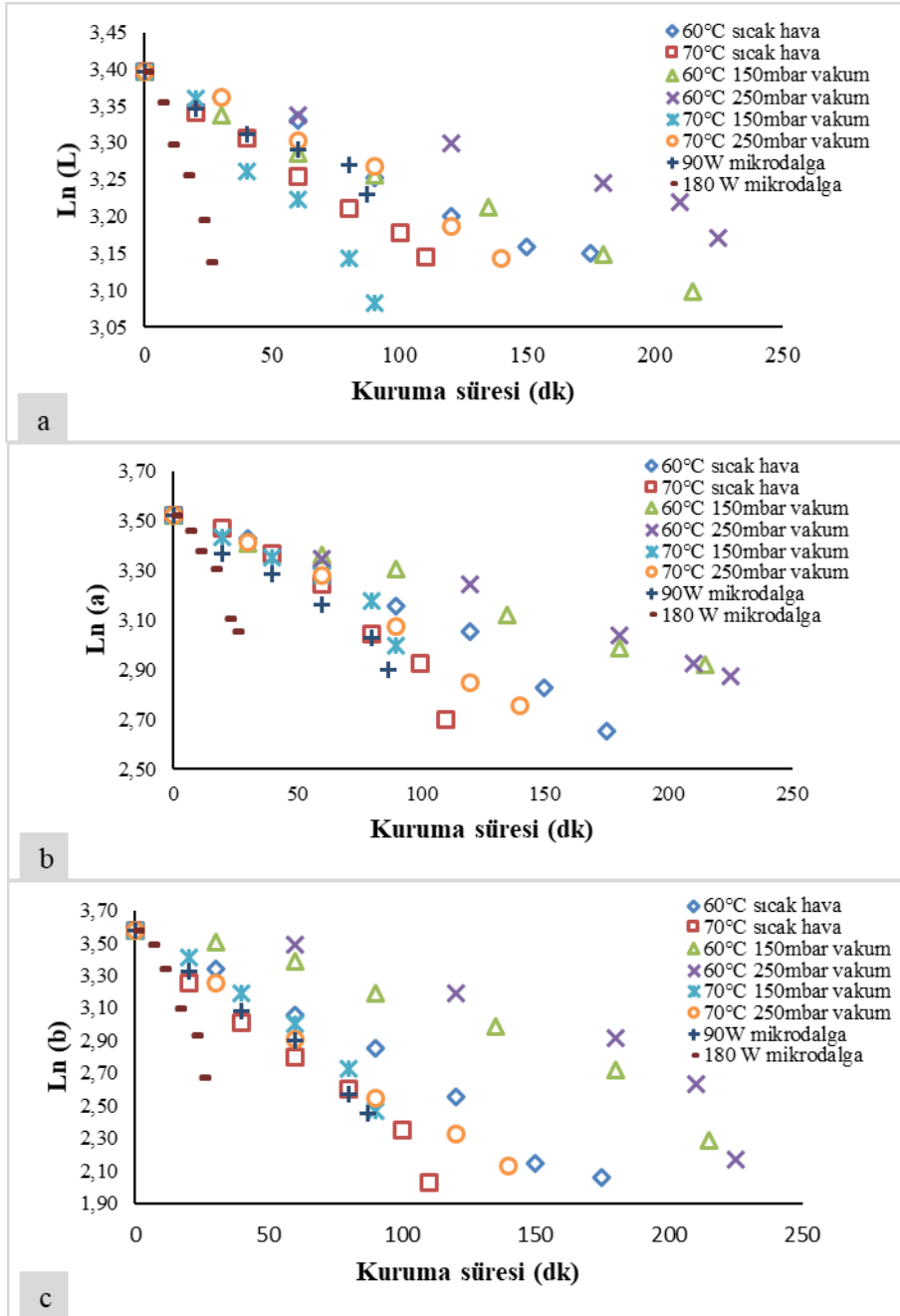
Farklı kurutma koşullarında kurutulmuş karışık sebze pestilinin renk değişim kinetikleri Şekil 4' te gösterilmektedir. Şekil 4a ve 5a'da, L^* değerinin kuruma süresi ile azaldığı görülmektedir. Karışıma ait L^* değeri 29.87 iken farklı kurutma koşulları uygulandığında 21.82 (70°C 150mbar vakum kurutma) ile 25.27 (90W mikrodalga kurutma) arasında değişmiştir. L^* renk değerinin azalması, pestil örneklerinin kurutma ile daha koyu bir renk aldığı ifade etmektedir. Karışık sebze pestillerinin parlaklığındaki bu düşüş kurutma ile birlikte enzimatik olmayan Maillard renk esmerleşmesinin görülmesi ile açıklanabilir. Yapılan çalışmalar incelendiğinde; benzer şekilde Maskan (2001), Dadalı vd. (2007a), Swain vd. (2014), Lixia vd. (2015) ve Song vd. (2017) kurutmada sonra L^* renk değerlerinde düşüş gözlemlenmiştir. a^* renk değeri ile ilgili sonuçlar Şekil 4b ve 5b' de sunulmuştur. Kurutma öncesi pestil karışımının 33.94 olan a^* değeri, kurutma sonunda azalma göstermiş olup, bu değerler kurutma koşullarına bağlı olarak 60°C sıcak havada kurutma ve 180 W mikrodalga kurutma

için sırasıyla 14.21 - 21.22 arasında değişiklik göstermiştir. Dolayısıyla, a^* renk değerinin en fazla 60°C sıcak havadan etkilenirken, en az 180 W mikrodalga ile kurutmada etkilendiği görülmektedir. Bu durum 60°C sıcak havada kurutmanın 180 W mikrodalga kurutmaya göre oldukça uzun sürmesi ile açıklanabilir. Benzer şekilde, mango püresine farklı sıcaklıklarda ısıl işlem uygulayan Ahmed vd. (2002), sıcaklığın artması ile birlikte örneklerin L^* ve a^* renk değerlerinde bir azalma olduğunu ve ürünlerin renginin kahverengiye döndüğünü gözlemlenmiştir. Farklı koşullarda kurutulan karışık sebze pestillerinin b^* renk değerleri de kurutma süresi ile azalmış ve 180 W mikrodalgada kurutulan örneklerde en yüksek b^* değeri (14.43) elde edilirken, en düşük değer 70°C' de sıcak havada kurutulan örneklerde görülmüştür (Şekil 4c ve Şekil 5c). Bu durum karotenoid pigmentlerin yüksek sıcaklıkta uzun süre kurutma sonucunda yıkıma uğraması ve ürünün sarı rengini kaybetmesi ile açıklanabilir (Singleton vd., 1961; Chen vd., 1995).



Şekil 4. Farklı kurutma koşullarında kurutulan karışık sebze pestillerinin sıfırinci dereceden reaksiyon modeline göre renk değişim kinetikleri

Figure 4. Kinetics of colour value changes according to zero order reaction model in mixed vegetable pestils dried with different methods



Şekil 5. Farklı kurutma koşullarında kurutulan karışık sebze pestillerinin renk değişim kinetikleri: birinci dereceden reaksiyon modeli

Figure 5. Kinetics of colour value changes according to first order reaction model in mixed vegetable pestils dried with different methods

Karışık sebze pestillerinin renk değişim kinetiklerini belirlemek için sıfırncı ve birinci dereceden reaksiyon modelleri uygulanmıştır ve bu modellere ait kinetik parametreler Çizelge 3' te

gösterilmiştir. Bu çizelge incelendiğinde L^* renk değerinin hem sıfırncı hem de birinci dereceden reaksiyon modeline uyum sağladığı ve a^* değerinin renk değişim kinetiğini en iyi sıfırncı

dereceden reaksiyon modelinin ortaya koyduğu görülmektedir. L^* renk değeri için, her iki modelin de R^2 değerleri birbirinden önemli ölçüde farklı olmadığından dolayı birinin diğerinden daha iyi sonuç verdiğini söyleyebilmek olanaksızdır. b^* renk değerini en iyi tanımlayan reaksiyon modelleri, uygulanan kurutma koşullarına göre değişiklik göstermiş olup, sıcak hava kurutma yöntemi ve 70°C 250mbar vakum uygulaması için en iyi reaksiyon modeli sıfırıncı derecen ve diğer vakum kurutma koşulları (70°C 250mbar vakum uygulaması dışındaki) ile mikrodalga kurutma

yöntemi için birinci dereceden reaksiyon modeli en iyi sonuçları vermiştir. Farklı tarımsal ürünlerin kurutulması ile ilgili yapılan çalışmalar incelendiğinde, Maskan (2001) ve Akar ve Mazı (2019) kivi meyvesinin L^* değerini, sıfırıncı ve birinci dereceden, Jaiswal ve Abu-Ghannam (2013) kabağın a^* ve b^* renk değerlerini sıfırıncı dereceden, Swain vd. (2014) sarı tatlı biberin a^* renk değerini sıfırıncı dereceden, L^* ve b^* renk değerini birinci dereceden reaksiyon modellerinin en iyi tanımladığını bildirmişlerdir.

Çizelge 3. Farklı kurutma koşullarında kurutulmuş karışık sebze pestilinin renk parametrelerine ait kinetik veriler

Table 3. The kinetic parameters for colour values of mixed vegetable pestils dried with different methods

Renk parametreleri Colour parameters	Kurutma koşulları Drying conditions	Sıfırıncı dereceden reaksiyon modeli Zero order reaction model			Birinci dereceden reaksiyon modeli First order reaction model		
		$k_0(\text{dk}^{-1})$ $k_0(\text{min}^{-1})$	C_0	R^2	$k_1(\text{dk}^{-1})$ $k_1(\text{min}^{-1})$	C_0	R^2
L^*	60°C sıcak hava	0.0408	29.9200	0.9744	0.0016	3.4028	0.9762
	70°C sıcak hava	0.0586	29.6150	0.9935	0.0022	3.3919	0.9962
	60°C 150mbar vakum	0.0337	29.2760	0.9821	0.0013	3.3810	0.9896
	60°C 250mbar vakum	0.0244	29.8500	0.9795	0.0009	3.3991	0.9728
	70°C 150mbar vakum	0.0890	30.0990	0.9855	0.0035	3.4110	0.9814
	70°C 250mbar vakum	0.0483	30.1250	0.9894	0.0018	3.4102	0.9827
	90W mikrodalga	0.0465	29.5800	0.9616	0.0017	3.3883	0.9625
	180 W mikrodalga	0.2649	29.9900	0.9893	0.0100	3.4054	0.9846
a^*	60°C sıcak hava	0.1134	34.1870	0.9971	0.0049	3.5795	0.9775
	70°C sıcak hava	0.1726	35.1610	0.9819	0.0072	3.6061	0.9464
	60°C 150mbar vakum	0.0717	33.1960	0.9856	0.0029	3.5233	0.9796
	60°C 250mbar vakum	0.0704	33.5430	0.9937	0.0028	3.5364	0.9886
	70°C 150mbar vakum	0.1406	34.1400	0.9676	0.0052	3.5475	0.9372
	70°C 250mbar vakum	0.1358	34.2410	0.9949	0.0057	3.5714	0.9851
	90W mikrodalga	0.1673	33.3820	0.9867	0.0066	3.5285	0.9775
	180 W mikrodalga	0.5255	34.5560	0.9823	0.0194	3.5602	0.9670
b^*	60°C sıcak hava	0.1603	33.1550	0.9635	0.0090	3.6050	0.9913
	70°C sıcak hava	0.2324	32.1810	0.9482	0.0129	3.5575	0.9833
	60°C 150mbar vakum	0.1217	36.3550	0.9954	0.0058	3.6823	0.9625
	60°C 250mbar vakum	0.1173	37.8820	0.9667	0.0056	3.7422	0.8718
	70°C 150mbar vakum	0.2611	35.5660	0.9966	0.0119	3.6368	0.9742
	70°C 250mbar vakum	0.1918	32.6500	0.9408	0.0104	3.5560	0.9952
	90W mikrodalga	0.2679	34.2080	0.9934	0.0127	3.5905	0.9827
	180 W mikrodalga	0.8639	36.7710	0.9861	0.0358	3.6565	0.9619

Mineral madde analizi

Karışık sebze pestili örneklerine ve kurutma öncesi karışıma ait mineral madde değerleri Çizelge 4’ te sunulmuştur. Çizelgeden görüldüğü gibi pestil örnekleri iyi bir mineral kaynağı olarak düşünülmektedir. Tüm pestil örneklerinin mineral madde değerleri kurutma öncesi karışımın mineral madde değerlerinden yüksek bulunmuştur. Bu durum kurutma sonucunda örneklerin kuru maddesindeki artış ile birlikte element konsantrasyonlarındaki artışa dayandırılmaktadır. Bu sonuçlara benzer olarak Suna vd. (2014) güneşte, vakumda ve mikrodalgada kuruttukları kayısı örneklerinin K, Ca, Mg ve Zn mineral madde değerlerini, kurutulmamış taze örneklerle göre daha yüksek bulmuşlardır. Sebze pestillerinde Na değerleri incelendiğinde en yüksek ve en düşük değerler sırasıyla 70°C 150mbar vakum (1111.75±57.17 mg/kg) ve 90W mikrodalga (1000.78±40.69 mg/kg) kurutma yöntemlerinden elde edilmiştir. Tüm pestil örneklerinin Na değerleri organik mango, şeftali, enginar püresi içeren ev yapımı meyve pestili (180 mg/kg) örneğinden (USDA, 2019a) yüksek, ticari meyve pestilinden (3170 mg/kg) düşük bulunmuştur (USDA, 2019b).

Karışık sebze pestili örneklerinin K değerleri 3427.95±222.17 – 4959.38±140.53 mg/kg arasında bulunmuştur. Pestil örneklerinin K, P, Mn, Fe, Zn ve Cu mineral madde değerleri en yüksek 180 W mikrodalga uygulaması sonucunda elde edilmiştir. Bu örneklerin Ca ve Mg değerlerinde en düşük ve en yüksek kayıplar sırasıyla 70°C 150mbar vakum ve 60°C 150mbar vakum kurutma yöntemleri sonucunda ortaya konmuştur. Ayrıca pestil örneklerinde Na değerleri Cagindi ve Otles (2005)’ in kayısı pestili örnekleri ile uyum içerisinde olup üzüm ve dut pestili örneklerinden yüksek bulunmuştur.

100 g karışık sebze pestilleri (her bir mineral maddenin tüm kurutma parametrelerindeki ortalama değerleri alındığında) tavsiye edilen diyet referans alımı (DRIs) için Na’ un % 69.33’ ünü; K’ un % 91.09’ unu; Ca’ un % 113.28’ ini; Mg’ un % 76.07’ sini; P’ un % 82.92’ sini; Mn’ in % 98.69’ unu; Fe’ in % 99.00’ unu; Zn’ nun % 43.45’ ini; Cu’ ın % 223.33’ ünü karşılamaktadır (National Institutes of Health, 2019).

Çizelge 4. Havuç + kırmızı biber pestili örneklerine ait mineral madde değerleri (mg/kg)

Table 4. The mineral contents of mixed vegetable pestils (mg/kg)

Kurutma parametreleri Drying condition	Na	K	Ca	Mg	P	Mn	Fe	Zn	Cu
Kurutulmamış karışım Non-dried mixture	318.41±27.04 c	1080.60±128.87 g	214.41±9.24 g	89.07±1.76 e	167.43±6.62 g	0.91±0.04 e	2.78±0.13 i	1.80±0.06 g	0.59±0.06 c
60°C sıcak hava 60°C hot air	1048.16±95.52 ab	3427.95±222.17 f	645.19±51.63 d	277.14±6.57 cd	511.15±8.51 f	2.60±0.15 a	3.68±0.17 h	3.53±0.38 f	2.06±0.27 b
70°C sıcak hava 70°C hot air	1017.05±36.10 b	4198.58±127.94 c	596.16±6.78 ef	274.10±11.04 cd	553.62±34.25 d	2.08±0.13 b	8.16±0.08 d	4.06±0.23 e	1.82±0.13 b
60°C 150mbar vakum 60°C 150mbar vacuum	987.84±70.33 b	3910.82±31.86 d	569.52±8.35 f	270.20±10.61 d	519.50±11.71 ef	2.14±0.10 b	4.85±0.10 g	3.61±0.12 ef	2.02±0.26 b
60°C 250mbar vakum 60°C 250mbar vacuum	1011.06±12.04 b	4713.42±147.13 b	620.85±11.71 de	315.68±3.60 b	647.55±6.22 b	2.23±0.11 b	9.38±0.07 c	4.65±0.33 d	1.94±0.06 b
70°C 150mbar vakum 70°C 150mbar vacuum	1111.75±57.17 a	4756.10±114.01 ab	4302.94±13.92 a	353.80±3.99 a	605.02±5.28 c	2.18±0.17 b	7.16±0.40 f	5.38±0.46 bc	1.94±0.14 b
70°C 250mbar vakum 70°C 250mbar vacuum	1021.50±26.23 b	4601.23±71.67 b	959.60±19.80 b	303.59±7.00 b	574.26±33.02 cd	2.16±0.15 b	10.13±0.19 b	5.81±0.18 ab	1.89±0.07 b
90W mikrodalga 90W microwave	1000.78±40.69 b	3682.77±88.88 e	644.67±5.89 d	286.78±9.48 c	551.28±12.68 de	2.10±0.07 b	7.61±0.05 e	5.10±0.47 cd	1.80±0.10 b
180W mikrodalga 180W microwave	1121.65±17.02 a	4959.38±140.53 a	723.47±28.71 c	352.84±13.89 a	681.17±21.05 a	2.65±0.08 a	12.37±0.25 a	6.13±0.26 a	2.60±0.13 a
DRIs	1500	4700	1000	400	700	2.3	8	11	0.9

^{a-1} Aynı sütunda kurutma parametreleri arasındaki farklı harfler istatistiksel olarak önemlidir ($P < 0.05$)

*Diyet referans alımı-DRIs: 19-30 yaş aralığındaki erkek grubu referans alınmıştır.

^{a-1} Different letters between drying parameters are statistically significant in the same column ($P < 0.05$)

*Dietary reference intake-DRIs: The men between the age of 19-30 were taken as reference

Tekstür analizi

Karışık pestili örneklerinin tekstürel özellikleri üzerine kurutma parametrelerinin etkileri Çizelge 5' te gösterilmektedir. Bu çizelge incelendiğinde

sertlik, dış yapışkanlık, elastikiyet, sakızimsılık ve çiğnenebilirlik bakımından pestil örnekleri arasında istatistiksel olarak önemli farklılıklar bulunmuştur ($P < 0.05$).

Çizelge 5. Karışık sebze pestillerine ait tekstür değerleri
Table 5. The texture values of mixed vegetable pestils

Kurutma parametreleri Drying condition	Sertlik (g) Hardness (g)	Dış yapışkanlık (g×s) Adhesiveness (g×s)	Elastikiyet (mm) Springiness (mm)	Sakızimsılık (g) Gumminess (g)	Çiğnenebilirlik (g×mm) Chewiness (g×mm)
60°C sıcak hava 60°C hot air	18099.18±25.67 e	-161.23±9.76 e	0.45±0.01 b	15791.15±707.78 d	6914.83±106.27 d
70°C sıcak hava 70°C hot air	25883.18±702.13 c	-142.98±7.62 f	0.49±0.01 b	21848.26±782.92 c	11070.47±892.15 c
60°C 150mbar vakum 60°C 150mbar vacuum	20503.35±928.62 d	-264.98±11.81 c	0.52±0.01 ab	15998.50±585.46 d	7463.61±122.91 d
60°C 250mbar vakum 60°C 250mbar vacuum	18066.31±63.21 e	-288.70±8.08 b	0.48±0.01 b	13706.72±444.86 e	6984.03±70.82 d
70°C 150mbar vakum 70°C 150mbar vacuum	37607.84±509.07 a	-178.55±8.82 d	0.59±0.01 a	31681.03±905.49 a	18826.49±684.11 a
70°C 250mbar vakum 70°C 250mbar vacuum	26489.01±1354.32 c	-193.04±3.20 d	0.46±0.14 b	22661.22±1055.07 c	12052.53±372.69 c
90W mikrodalga 90W microwave	34476.60±1169.98 b	-409.30±15.22 a	0.49±0.01 b	28109.84±704.81 b	14537.53±1357.51 b
180W mikrodalga 180W microwave	38724.43±1085.42 a	-275.89±6.14 bc	0.58±0.01 a	30475.22±591.78 a	18826.49±684.11 a

^{a-f} Aynı sütunda kurutma parametreleri arasındaki farklı harfler istatistiksel olarak önemlidir ($P < 0.05$)

^{a-f} Different letters between drying parameters are statistically significant in the same column ($P < 0.05$)

Pestil örneklerinin sertlik değerleri 18066.31 - 38724.43 g arasında bulunmuştur. En yüksek sertlik değeri 180 W mikrodalga kurutmada elde edilirken en düşük 60°C 250 mbar vakum kurutma koşulunda bulunmuştur. Sıcak hava ve vakum kurutma yöntemlerinde yüksek kurutma sıcaklığı, vakum kurutma yönteminde düşük mutlak basınç ve mikrodalga kurutma yönteminde yüksek mikrodalga gücü örneklerin sertlik değerlerinde artışa neden olmuştur. Bu sonuçlara paralel olarak Göksel vd. (2013) üzüm pekmezinden hazırladıkları köfter örneklerinde yüksek sıcaklıkta kurutmanın daha sert ürün elde edilmesine sebebiyet verdiğini bildirmiştir. Ayrıca, Suna ve Özkan-Karabacak (2019) yaptıkları çalışmada; dut pestili örneklerinde yüksek sıcaklıkta sıcak hava ve vakumda kurutmanın ve yüksek mikrodalga gücünde mikrodalgada kurutmanın ürünün sertliğinde artışa sebep olduğunu belirtmiştir.

Negatif bir kuvvet olan dış yapışkanlık yemek sırasında dişlere tutunan gıdanın ayrılması için gerekli olan gücü göstermektedir. Göksel vd.

(2013) pestillerin dış yapışkanlık değerinin, iç ve dış yapışkanlık gücünden, viskozite ve viskoelastisite özelliklerinden etkilendiğini bildirmiştir. Karışık sebze pestili örnekleri için en yüksek dış yapışkanlık değeri, 90 W mikrodalga (409.30 g.s) kurutma koşulundan elde edilmiştir. Sıcak hava ve vakum kurutma yöntemlerinde yüksek kurutma sıcaklığı, vakum kurutma yönteminde düşük mutlak basınç ve mikrodalga kurutma yönteminde yüksek mikrodalga gücü pestil örneklerinin dış yapışkanlık değerlerinde azalma ile sonuçlanmıştır.

Elastikiyet değeri, gıda materyalinin ilk sıkıştırma sırasında deforme olduktan sonra orijinal durumuna geri dönme hızını ve derecesini temsil etmektedir (Huang vd., 2007; Szczesniak, 2002).

Pestil örneklerinin sıcak hava ile kurutulmasında kurutma sıcaklığının artması ürünün elastikiyetini istatistiksel olarak değiştirmemiştir ($P > 0.05$). Göksel vd. (2013) nişasta konsantrasyonu ve kurutma sıcaklığındaki artışın köfter örneklerinin elastikiyetini artırdığını bildirmiştir. Karışık sebze

pestillerinde elastikiyet değerleri 0.45-0.59 aralığında bulunmuştur. Bu sonuçlar Boz (2014)' un dut pestili ve Tontul ve Topuz (2017)' un nar pestili için bildirdikleri elastikiyet sonuçları ile uyum göstermektedir.

Çiğnenebilirlik yarı katı bir gıdayı çiğneyip yutmaya hazır hale getirmek için gerekli olan enerjiyi kapsamaktadır. Ayrıca çiğnenebilirlik sertlik, kohesivlik ve elastikiyetin çarpımı ile hesaplanmaktadır. Bu nedenle sertliği etkileyen parametreler bu özelliğin belirlenmesinde önemlidir. Bu durumu destekleyecek şekilde çiğnenebilirlik ve sakızimsılık kurutma yöntem ve koşulları bakımından sertlik sonuçları ile uyum göstermektedir (Çizelge 5). Elde edilen sonuçlar literatürle karşılaştırıldığında, Tontul ve Topuz (2017) sıcak havada kurutulan nar pestillerinin sertlik ve çiğnenebilirlik değerlerinin kurutma sıcaklığı ile artış gösterdiğini bildirmiştir. Ayrıca, Suna ve Özkan Karabacak (2019) sıcak hava ve vakumda kurutma yöntemlerinde artan kurutma sıcaklığının ve mikrodalga kurutmada artan mikrodalga gücünün dut pestillerinin sertlik, çiğnenebilirlik ve sakızimsılık değerlerini artırdığı sonucuna varmışlardır. Buna ek olarak Teng vd. (2011) yaptıkları çalışmada, kurutma sırasında nişasta konsantrasyonundaki ve kurutma sıcaklığındaki artışın nişasta-şeker katkılı jel numunelerini daha sakızimsı hale getirdiğini bildirmiştir.

SONUÇ

Bu çalışma ile üç farklı yöntem (sıcak hava, vakum ve mikrodalga kurutma) kullanılarak kurutulan karışık sebze pestillerinin kurutma karakteristikleri matematiksel olarak modellenerek, renk değişim kinetikleri, mineral madde içerikleri ve tekstürel özellikleri belirlenmiştir. Kuruma hızı en yüksek ve kuruma süresi en kısa olan koşul, 180 W gücünde uygulanan mikrodalga kurutma olarak belirlenmiştir. Uygulanan yedi farklı kurutma modeli arasında Page ve Modifiye Page sebze pestillerinin kuruma davranışlarını en iyi açıklayan modeller olarak seçilmiştir. Fick' in ikinci difüzyon yasasına göre hesaplanan D_{eff} değerleri 2.45×10^{-8} ile 9.93×10^{-8} m^2/s arasında bulunmuştur. Bu değerler sıcaklık (sıcak hava ve vakum kurutmada) ile mikrodalga gücündeki

(mikrodalga kurutmada) artma ve mutlak basıncıdaki (vakum kurutmada) azalma ile birlikte artış göstermiştir. Örneklerin renk değişim kinetiğini belirlemek amacıyla uygulanan sıfırıncı ve birinci dereceden reaksiyon modellerinin her ikisine de L^* değeri uyum sağlamıştır. a^* renk değerini sıfırıncı dereceden reaksiyon modeli daha iyi tanımlarken, b^* değerinin uyum gösterdiği kinetik model kurutma koşullarına göre değişmiştir. Pestil örneklerinin tekstürel özellikleri uygulanan kurutma yöntemlerindeki sıcaklık, mutlak basınç ve mikrodalga gücü gibi parametrelerden etkilenmiştir. Sonuç olarak, havuç ve kırmızı biber sebzelerinin karışımı ile hazırlanan pestiller analiz edilen makro ve mikro elementlerin günlük diyet referans alımlarını (DRI) karşılayan sağlıklı bir atıştırılabilir gıda olarak kabul edilebilir. Farklı parametrelerde kullanılan üç farklı kurutma yöntemi arasında, daha kısa sürede kurutma sağlayan ve ürün kalitesi, mineral madde ve tekstür özellikleri bakımından iyi sonuçlar veren mikrodalga kurutma yöntemi en uygulanabilir yöntem olarak belirtilebilir.

ÇIKAR ÇATIŞMASI BEYANI

Yazarlar arasında çıkar çatışması bulunmamaktadır.

YAZAR KATKILARI

Azime ÖZKAN KARABACAK, analizlerin takibi, değerlendirilmesi ve yazımını sağlamıştır. Ömer Utku ÇOPUR, araştırmanın planlanması, yürütülmesi ve değerlendirilmesini sağlamıştır. Yazarlar makalenin son halini okumuş ve onaylamışlardır.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma; Bursa Uludağ Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından DDP(Z)-2018/7 numaralı proje ile desteklenmiştir.

KAYNAKLAR

Ahmed, J., Shivhare, U.S., Kaur, M. (2002). Thermal colour degradation kinetics of mango puree. *Int J Food Prop*, 5(2): 359-366, <https://doi.org/10.1081/JFP-120005791>

- Akar, G., Mazı, I.B. (2019). Color change, ascorbic acid degradation kinetics, and rehydration behavior of kiwifruit as affected by different drying methods, *J Food Process Eng*, 42(3): e13011, <https://doi.org/10.1111/jfpe.13011>
- Alasalvar, C., Al-Farsi, M., Quantick, P.C., Shahidi, F., Wiktorowicz, R. (2005). Effect of chill storage and modified atmosphere packaging (MAP) on antioxidant activity, anthocyanins, carotenoids, phenolics and sensory quality of ready-to-eat shredded orange and purple carrots. *Food Chem*, 89(1): 69-76, <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2004.02.013>
- Arpacı, B.B. (2009). Phytophthora Capsici'ye dayanıklı biber hatlarının ve melezlerinin Kahramanmaraş koşullarındaki arazi dayanıklılıkları ile verim ve kaliteleri. Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Bahçe Bitkileri Anabilim Dalı Doktora Tezi, Adana, Türkiye, 203 s.
- Avhad, M.R., Marchetti, J.M. (2016). Mathematical modelling of drying kinetics of Hass avocado seeds. *Ind Crops Prod*, 91: 76-87, <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.06.035>
- Batu, A., Kaya, C., Çatak, J., Şahin, C. (2007). Pestil üretim tekniği. *GTED*, 1: 71-81.
- Bhattacharya, M., Srivastav, P.P., Mishra, H.N. (2015). Thin-layer modeling of convective and microwave-convective drying of oyster mushroom (*Pleurotus ostreatus*), *J Food Sci Technol*, 52(4): 2013-2022, <https://doi.org/10.1007/s13197-013-1209-2>
- Boz, H. (2014). Dut pestilinin kimyasal, dokusal ve duyuşal özelliklerine buğday unu, sakkaroz şurubu, glikoz şurubu ve pişirme süresinin etkileri. Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı Doktora Tezi, Erzurum, Türkiye, 194 s.
- Boz, H., Karaoğlu, M.M., Kaban, G. (2016). The effects of cooking time and sugar on total phenols, hydroxymethylfurfural and acrylamide content of mulberry leather (pestil). *Qual Assur Saf Crop*, 8(4): 493-500, <https://doi.org/10.3920/QAS20.14.0558>
- Cagindi, O., Otles, S. (2005). Comparison of some properties on the different types of pestil: a traditional product in Turkey. *Int J Food Sci Tech*, 40: 897-901, <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.2005.00962.x>
- Chen, H.E., Peng, H.Y., Chen, B.H. (1995). Changes of carotenoids, color and vitamin A contents during processing of carrot juice. *J Agric Food Chem*, 43(7): 1912-1918., <https://doi.org/10.1021/jf00055a029>
- Chowdhury, M.M.I., Bala, B.K., Haque, M.A. (2011). Energy and exergy analysis of the solar drying of jackfruit leather, *Biosyst Eng*, 110(2): 222-229, <https://doi.org/10.1016/j.biosystemseng.2011.08.011>
- Compaore, A., Putranto, A., Dissa, A.O., Ouoba, S., Remond, R., Rogauame, Y., Zoulalian, A., Bere, A., Koulidiati, J. (2019). Convective drying of onion: modelling of drying kinetics parameters, *J Food Sci Technol*, 56 (7): 3347-3354, <https://doi.org/10.1007/s13197-019-03817-3>
- Crank, J. (1975). *The mathematics of diffusion*. 2nd Edition, Oxford University Press, London, U.K.
- Dadalı, G., Demirhan, E., Özbek, B. (2007a). Color change kinetics of spinach undergoing microwave drying. *Drying Technol*, 25: 1713-1723, <https://doi.org/10.1080/07373930701590988>
- Dadalı, G., Kılıç Apar, D., Özbek, B. (2007b). Microwave drying kinetics of okra. *Drying Technol*, 5: 917-924, <https://doi.org/10.1080/07373930701372254>
- Darvishi, H., Asl, A.R., Asghari, A., Azadbakht, M., Najafi, G., Khodaei, J. (2014a). Study of the drying kinetics of pepper, *J Saudi Soc Agric Sci*, 13(2): 130-138, <https://doi.org/10.1016/j.jssas.2013.03.002>
- Darvishi, H., Khoshtaghaza, M.H., Minaei, S. (2014b). Drying kinetics and color change of lemon slices. *Int Agrophys*, 28:1-6, <https://doi.org/10.2478/intag-2013-0021>
- Doymaz, I. (2004). Effect of pre-treatments using potassium metabisulphite and alkaline ethyl oleate on the drying kinetics of apricots, *Biosyst Eng*, 89(3): 281-287, <https://doi.org/10.1016/j.biosystemseng.2004.07.009>

- Doymaz, I. (2005). Drying characteristics and kinetics of okra. *J Food Eng*, 69(3): 275–279, <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2004.08.019>
- Doymaz, I. (2006). Drying kinetics of black grapes treated with different solutions, *J Food Eng*, 76(2): 212–217, <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2005.05.009>
- Erdoğan, B. (2013). Kırmızı biber salçası üretimi süresince antioksidan özelliklerdeki değişim. Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi, Samsun, Türkiye, 128 s.
- Ertekin, C., Yaldiz, O. (2014). Drying of eggplant and selection of a suitable thin layer drying model, *J Food Eng*, 63(3): 349-359, <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2003.08.007>
- Evin, D. (2011). Microwave drying and moisture diffusivity of White mulberry: experimental and mathematical modelling, *J Mech Sci Technol*, 25: 2711-2718. <https://doi.org/10.1007/s12206-011-0744-x>
- Göksel, M., Dogan, M., Toker, O.S., Ozgen, S., Sarioglu, K., Oral, R.A. (2013). The effect of starch concentration and temperature on grape molasses: Rheological and textural properties. *Food Bioprocess Tech*, 6: 259–271, <https://doi.org/10.1007/s11947-011-0705-5>
- Gupta, K., Alam, M.S. (2014). Modeling of thin layer drying kinetics of grape juice concentrate and quality assessment of developed grape leather, *E-j. – CIGR*, 16(2): 196-207.
- Gupta, S., Gupta, S.N., Gupta, N., Jaggi, S. (2016). Economic analysis of pumpkin and papaya as fruit leathers and their utilization as protective cover against cancer in the medical science, *Int J Food Sci Nutr*, 4(1): 35-50, DOI: 10.21088/ijfnd.2322.0775.4116.5
- Günhan, T., Demir, V., Hancioglu, E., Hepbasli, A. (2005). Mathematical modelling of drying of bay leaves, *Energ Convers Manage*, 46(11–12): 1667-1679, <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2004.10.001>
- Huang, M., Kennedy, J.F., Li, B., Xu, X., Xie, B.J. (2007). Characters of rice starch gel modified by gellan, carrageenan, and glucomannan: A texture profile analysis study. *Carbohydr Polym*, 69: 411–418, DOI: 10.1016/j.carbpol.2006.12.025
- Jaiswal, A.K., Abu-Ghannam, N. (2013). Degradation kinetic modelling of color, texture, polyphenols and antioxidant capacity of York cabbage after microwave processing, *Food Res Int*, 53: 125-133, <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2013.04.007>
- Kaçar, B. (2010). *Bitki Analizleri*, Nobel Akademik Yayıncılık, Ankara, Türkiye.
- Kamiloglu, S., Capanoglu, E. (2014). In vitro gastrointestinal digestion of polyphenols from different molasses (pekmez) and leather (pestil) varieties. *Int J Food Sci Tech*, 49, 1027–1039. <https://doi.org/10.1111/ijfs.12396>
- Kingsly, R.P., Singh, D.B. (2007). Drying kinetics of pomegranate arils, *J Food Eng*, 79(2): 741–744, <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2006.02.033>
- Kumar, D.G.P., Hebbar, H.U., Ramesh, M.N. 2006. Suitability of thin layer models for infrared-hot air-drying of onion slices. *Lwt-Food Sci Technol*, 39(6): 700-705, <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2005.03.021>
- Liu, X., Qiu, Z., Wang, L., Cheng, Y., Qu, H., Chen, Y. (2009). Mathematical modelling for thin layer vacuum belt drying of Panax notoginseng extract, *Energ Convers Manage*, 50(4): 928-932, <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2008.12.032>
- Lixia, H., Bo, L., Shaojin, W. (2015). Kinetics of color degradation of chestnut kernel during thermal treatment and storage, *Int J Agric Biol Eng*, 8(4): 106-115.
- Lee, J.H., Zuo, L. (2013). Mathematical modeling on vacuum drying of Zizyphus jujube Miller slices, *J Food Sci Technol*, 50(1): 115-121, <https://doi.org/10.1007/s13197-011-0312-5>
- Maskan, M. (2001). Kinetics of colour change of kiwifruits during hot air and microwave drying, *J Food Eng*, 48(2): 169-175, [https://doi.org/10.1016/S0260-8774\(00\)00154-0](https://doi.org/10.1016/S0260-8774(00)00154-0)
- Materska, M., Perucka, I. (2005). Antioxidant activity of the main phenolic compounds isolated from hot pepper fruit (*Capsicum annum* L.). *J*

- Agric Food Chem*, 53(5), 1750-1756, <https://doi.org/10.1021/jf035331k>
- National Institutes of Health (2020). <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK56068/table/summarytables.t3/?report=objectonly> (Erişim Tarihi: 2 Ocak 2020).
- Nicolle, C., Gueux, E., Lab, C., Jaffrelo, L., Rock, E., Mazur, A., Amouroux, P., Rémésy, C. (2004). Lyophilized carrot ingestion lowers lipemia and beneficially affects cholesterol metabolism in cholesterol-fed C57BL/6J mice. *Eur J Nutr*, 43(4): 237-245, DOI:10.1007/s00394-004-0465-3
- Oberoi, D.P.S., Sogi, D.S. (2015). Drying kinetics, moisture diffusivity and lycopene retention of watermelon pomace in different dryers. *J Food Sci Technol*, 52(11): 7377-7384, <https://doi.org/10.1007/s13197-015-1863-7>
- Panchariya, P.C., Popovic, D., Sharma, A.L. (2002). Thin layer modeling of black tea drying process, *J Food Eng*, 52(4): 349-357, [https://doi.org/10.1016/S0260-8774\(01\)00126-1](https://doi.org/10.1016/S0260-8774(01)00126-1)
- Riboli, E., Kaaks, R., Esteve, J. (1996). Nutrition and laryngeal cancer. *Cancer Cause Control*, 7: 147-156, <https://doi.org/10.1007/BF00115645>
- Santos, M.S., Meydani, S.N., Leka, L., Wu, D.Y., Fotouhi, N.N., Meydani, M., Hennekens, C.H., Gaziano, J.M. (1996). Natural killer cell activity in elderly men is enhanced by beta-carotene supplementation. *Am J Clin Nutr*, 64: 772-777, <https://doi.org/10.1093/ajcn/64.5.772>
- Sim, K.H., Sil, H.Y. (2008). Antioxidant activities of red pepper (*Capsicum annuum*) pericarp and seed extracts. *Int J Food Sci*, 43(10), 1813-1823, <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.2008.01715.x>
- Singleton, V.L., Gortner, W.A., Young, H.Y. (1961). Carotenoid pigments of pineapple fruit. I. Acidcatalyzed isomerization of the pigments. *J Food Sci*, 26 (1): 49-52, <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.1961.tb00039.x>
- Sobukola, O. (2009). Effect of pre-treatment on the drying characteristics and kinetics of okra (*Abelmoschus esculentus* (L.) Moench) slices. *Int J Food Eng*, 5(2): 234-247, <https://doi.org/10.2202/1556-3758.1191>
- Song, J., Wang, X., Li, D., Liu, C. (2017). Degradation kinetics of carotenoids and visual colour in pumpkin (*Cucurbita maxima* L.) slices during microwave-vacuum drying. *Int J Food Prop*, 20(1), 632-643, <https://doi.org/10.1080/10942912.2017.1306553>
- Soysal, Y., Öztekin, S., Eren, Ö. (2006). Microwave drying of parsley: modelling, kinetics, and energy aspects, *Biosyst Eng*, 93(4): 403-413, <https://doi.org/10.1016/j.biosystemseng.2006.01.017>
- Suna, S., Özkan-Karabacak, A. (2019). Investigation of drying kinetics and physicochemical properties of mulberry leather (pestil) dried with different methods, *J Food Process Preserv*, 43(8): e14051, <https://doi.org/10.1111/jfpp.14051>
- Suna, S., Tamer, C.E., Incedayi, B., Ozcan Sinir, G., Copur, Ö.U. (2014). Impact of drying methods on physicochemical and sensory properties of apricot pestil. *Indian Journal of Traditional Knowledge*, 13(1): 47-55, <http://nopr.niscair.res.in/handle/123456789/26016>
- Surendhar, A., Sivasubramanian, V., Vidhyeswari, D., Deepanraj, B. (2018). Energy and exergy analysis, drying kinetics, modeling and quality parameters of microwave-dried turmeric slices, *J Therm Anal Calorim*, 136(1): 185-197, <https://doi.org/10.1007/s10973-018-7791-9>
- Süfer, Ö., Palazoğlu, T.P. (2019). A study on hot-air drying of pomegranate, *J Therm Anal Calorim*, 137(6): 1981-1990, <https://doi.org/10.1007/s10973-019-08102-1>
- Szczesniak, A.S. (2002). Texture is a sensory property. *Food Qual Prefer*, 13(4): 215-225, [https://doi.org/10.1016/S0950-3293\(01\)00039-8](https://doi.org/10.1016/S0950-3293(01)00039-8)
- Swain, S., Samuel, D.V.K., Bal, L.M., Kar, A. (2014). Thermal kinetics of colour degradation of yellow sweet pepper (*Capsicum annuum* L.) undergoing microwave assisted drying, *Int J Food*

- Prop*, 17(9): 1946-1964, <https://doi.org/10.1080/10942912.2013.775150>
- Tekin, Z.H., Baslar, M. (2018). The effect of ultrasound-assisted vacuum drying on the drying rate and quality of red peppers, *J Therm Anal Calorim*, 132(2): 1131-1143, <https://doi.org/10.1007/s10973-018-6991-7>
- Teng, L.Y., Chin, N.L., Yusof, Y.A. (2011). Rheological and textural studies of fresh and freeze-thawed native sago starch–sugar gels. I. Optimisation using response surface methodology. *Food Hydrocoll*, 25(6): 1530-1537, <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2011.02.005>
- Tontul, I., Topuz, A. (2017). Effects of different drying methods on the physicochemical properties of pomegranate leather (pestil). *Lwt-Food Sci Technol*, 80: 294–303, <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2017.02.035>
- Toğrul, İ.T. (2006). Suitable drying model for infrared drying of carrot, *J Food Eng*, 77(3): 610-619, <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2005.07.020>
- Tüfekçi, S., Özkal, S.G. (2017). Enhancement of drying and rehydration characteristics of okra by ultrasound pre-treatment application, *Heat Mass Transfer*, 53(7): 2279-2286, <https://doi.org/10.1007/s00231-017-1983-x>
- USDA (2019a). United States Department of Agriculture, Agricultural Research Service, USDA Food Composition Databases. <https://fdc.nal.usda.gov/fdc-app.html#/food-details/401314/nutrients> (Erişim tarihi: 31 Aralık 2019).
- USDA (2019b). United States Department of Agriculture, Agricultural Research Service, USDA Food Composition Databases. <https://fdc.nal.usda.gov/fdc-app.html#/food-details/167541/nutrients> (Erişim tarihi: 31 Aralık 2019).
- USDA (2020a). Nutrient Data Laboratory, ARS, National Food and Nutrient Analysis Program Wave 5n, Beltsville MD. <https://fdc.nal.usda.gov/fdc-app.html#/food-details/787522/nutrients>
- USDA (2020b). Nutrient Data Laboratory, ARS, National Food and Nutrient Analysis Program Wave 5n, Beltsville MD. <https://fdc.nal.usda.gov/fdc-app.html#/food-details/787812/nutrients>
- Vatthanakul, S., Jangchud, A., Jangchud, K., Therdtai, N., Wilkinson, B. (2010). Gold kiwifruit leather product development using quality function deployment approach, *Food Qual Prefer*, 21: 339-345, <https://doi.org/10.1016/j.foodqual.2009.06.002>
- Yalçın, D. (2008). Kırmızı pul biber üretiminde kritik kontrol noktaları ve tehlike analizleri. *KSÜ Fen ve Mühendislik Dergisi*, 11(2), 129-137.
- Yoğurtçu, H. (2014). Mikrodalga fırında limon kurutma: kinetiği ve modellenmesi. *Fırat Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 26(1): 27-33.
- Zhang, D., Hamauzu, Y. (2004). Phenolics compounds and their antioxidant properties in different tissues of carrots (*Daucus carota* L.). *J Food Agric Environ*, 2(1): 95-100, <https://doi.org/10.1234/4.2004.102>
- Wang, C.Y., Singh, R.P. (1978). Use of variable equilibrium moisture content in modelling rice drying, *Trans ASAE*, 11: 668–672.

INFLUENCE OF WHEY PROTEIN ISOLATE-WAX COMPOSITE EDIBLE COATING ON THE QUALITY OF FRUIT BARS

Zeynep Feyza Karakas, Ismail Tontul*

Necmettin Erbakan University, Faculty of Engineering and Architecture, Department of Food Engineering,
Konya, Turkey

Received / Geliş: 01.10.2020; Accepted / Kabul: 04.12.2020; Published online / Online baskı: 23.11.2020

Karakas, Z.F., Tontul, I. (2021). Influence of whey protein isolate-wax composite edible coating on the quality of fruit bars. GIDA (2021) 46 (1) 21-31 doi: 10.15237/gida.GD20116.

Karakas, Z.F., Tontul, I. (2021). Peynir altı suyu protein izolatu-vaks bazlı kompozit yenilebilir kaplamanın meyve barlarının kalitesi üzerine etkisi. GIDA (2021) 46 (1) 21-31 doi: 10.15237/gida.GD20116.

ABSTRACT

Composite edible coating of fruit bars using whey protein isolate (WPI) and waxes (beeswax or carnauba wax) was tested in the present study to prevent physicochemical changes during storage in the present study. Dry matter content (96.16-98.43 g/100 g), colour, hardness (54.17-258.16 N), total phenolic content (3097.7-9752.9 mg GAE/kg dm), ascorbic acid content (133.4-203.9 mg/kg dm), antioxidant activity (DPPH: 3681.1-4538.6 mg/kg dm, FRAP: 2531.5-3057.4 mg/kg dm) and peroxide value (1.85-2.06 meq peroxide/kg oil) of samples were determined. Composite edible coating resulted in higher dry matter content and hardness compared to WPI-coated samples. While the total phenolic content of samples coated with WPI+carnauba wax was the lowest, it provided the highest ascorbic acid content and antioxidant activity. A gradual decrease in all analysed parameters except dry matter content and peroxide value was observed throughout the storage period. Overall, edible coating using WPI and carnauba wax composite was suggested for fruit bars.

Keywords: composite edible coating, beeswax, carnauba wax, fruit bar, antioxidant activity

PEYNİR ALTI SUYU PROTEİN İZOLATI-VAKS BAZLI KOMPOZİT YENİLEBİLİR KAPLAMANIN MEYVE BARLARININ KALİTESİ ÜZERİNE ETKİSİ

ÖZ

Bu çalışmada, depolama süresince meyve barlarında gerçekleşen fizikokimyasal değişiklikleri önlemek için peynir altı suyu protein izolatu (PASP) ve vaks (balmumu veya karnauba mumu) bazlı yenilebilir kaplamalar test edilmiştir. Örneklerin kuru madde içeriği (96.16-98.43 g/100 g), renk, sertlik (54.17-258.16 N), toplam fenolik madde içeriği (3097.7-9752.9 mg GAE/kg dm), askorbik asit içeriği (133.4-203.9 mg/kg dm), antioksidan aktivite (DPPH: 3681.1-4538.6 mg/kg dm, FRAP: 2531.5-3057.4 mg/kg dm) ve peroksit değeri (1.85-2.06 meq peroksit / kg yağ) belirlenmiştir. Yenilebilir kompozit kaplama, PASP kaplı numunelere kıyasla daha yüksek kuru madde içeriği ve sertlik sağlamıştır. PASP karnauba mumu ile kaplanmış numunelerin toplam fenolik içeriği en düşük iken, bu örnekler en

* Corresponding author / Yazışmalardan sorumlu yazar

✉: itontul@erbakan.edu.tr,

☎:(+90) 332 325 2024

☎:(+90) 332 325 2024

Zeynep Feyza Karakas; ORCID no: 0000-0001-5960-5889

Ismail Tontul; ORCID no: 0000-0002-8995-1886

yüksek askorbik asit içeriği ve antioksidan aktiviteye sahip olmuştur. Depolama süresi boyunca kuru madde içeriği ve peroksit değeri dışında analiz edilen tüm parametrelerde kademeli bir düşüş gözlenmiştir. Genel olarak, meyve barları için PASP ve karnauba mumu bazlı kompozit yenilebilir kaplama önerilmektedir.

Anahtar kelimeler: kompozit yenilebilir kaplama, balmumu, karnauba mumu, meyve barı, antioksidan aktivite

INTRODUCTION

Snack products are consumed by a wide range of consumers, and the products available in markets are usually chocolates, chips and wafers with high fat, refined sugar and energy content. The producers of these snacks are focused on the taste of the product rather than their nutritive properties (Munir vd., 2016). However, the demand for healthy snacks that have a high content of vitamins, minerals and fibres and low content of the oil has been increased since the consumers' awareness on the health effect of foods has increased in recent years. Therefore, the importance of healthy snacks such as nuts, dried fruits, extruded products and fruit bars has been increased for both consumers and producers (Eyiz vd., 2020). Among these products, fruit bars are produced using dried fruits, nuts and honey (or sugar syrup). Other additives such as binders, flavours, antioxidants and milk powders can also be used in the formulation (Munir vd., 2016). Because of the used dried fruits, the bars contain a high content of vitamins, minerals and dietary fibres. The nuts used in the formulation contributes to the nutritional value as unsaturated fatty acid.

Fruit bars, which are important for their nutritional value, are sensitive to chemical, textural and sensory changes that occur during storage. While some of these changes occur due to internal factors, the majority of the changes depend on environmental factors such as relative humidity, oxygen concentration and UV lights. The edible coating seems to be a good alternative to limit or prevent the changes related to the environmental factors. Indeed, Eyiz vd. (2020) reported that edible coating of fruit bars with sodium alginate or whey protein isolate limited the chemical and textural changes during storage.

The edible coating is one of the major techniques used to prevent the effect of environmental

factors on foods. This technique generally used to increase the shelf life fresh and fresh-cut fruits and vegetables. These products have high water activity, and their metabolic activities continue. There are many studies on the edible coating of fresh and fresh-cut fruits and vegetables in literature which were reviewed in several papers (Misir vd., 2014; Olivas ve Barbosa-Canovas, 2005; Rojas-Grau vd., 2009). However, there are limited studies on the effect of edible coating of low water activity foods. In one of these studies, Bilbao-Sainz vd. (2018) reported that edible coating did not provide significant protection in moisture content, water activity, total phenolic content and browning of pear bars compared to the control samples during storage. On the other hand, edible coating of nut kernels using different biopolymers reported to limit lipid oxidation and therefore increase the shelf life (Bonilla vd., 2018; Haq vd., 2013; Javanmard, 2008). In another study on the edible coating of low water activity crackers, the shelf life of coated crackers was determined as much longer than those of uncoated samples (Bravin vd., 2006). Similarly, edible coating of rice cakes using different mixtures of waxy corn starch, gellan gum and sodium alginate retarded/limited the textural changes related to the retrogradation without changing the sensorial properties (Eom vd., 2018). In all of the mentioned studies, hydrophilic biopolymers, carbohydrate or protein-based, were used as edible coating materials. To the best of authors' knowledge, no study was conducted to determine composite coatings on fruit bars or low water activity foods.

Composite edible coatings are prepared using a combination of hydrophilic and hydrophobic coating materials. By using these coating, oxygen barrier and improved textural properties of hydrophilic biopolymers and water vapour barrier properties of hydrophobic biopolymers are both utilized (Vargas vd., 2008). Therefore, the present

study was conducted to determine the effect of composite coatings prepared by whey protein isolate (WPI) and waxes (beeswax of carnauba wax) on the physical and chemical properties of the fruit bars. To reach this aim, fruit bars coated with three different coatings, WPI, WPI+beeswax and WPI+carnauba wax, were stored at two different temperatures (25 and 37°C) for four months. The moisture content, colour, hardness, total phenolic content, ascorbic acid content, antioxidant activity and peroxide value of the samples were determined at each month. Finally, the effect of coating material, storage temperature and storage time was statistically analysed.

MATERIAL AND METHODS

Materials

The fruit bar was produced using dried fruits [apricot (Metro Chef, Ankara, Turkey), fig (Üzümsan Lion Brand, Izmir, Turkey) and raisins (Metro Chef, Ankara, Turkey)], nuts [hazelnut (Metro Chef, Ankara, Turkey), peanut (Metro Chef, Ankara, Turkey) and sunflower seed (Amigo, Milhans Kuruyemis, Kocaeli, Turkey)] and honey (Billur, Samsun, Turkey). Whey protein isolate (Isowhey, HardLine, İstanbul, Turkey), beeswax (Gustav Heess, Leonberg, Germany) and carnauba wax (Gustav Heess, Leonberg, Germany) were used in the preparation of edible composite coatings. The chemicals used in the present study were reagent grade and purchased from Merck (Darmstadt, Germany)

Fruit bar production

The fruit bar formulation and production were performed according to Eyiz vd. (2020) with slight modifications. The ratio of fruits, nuts and honey were the same, but sunflower seeds were used instead of almond. The blending duration was prolonged to 15 min. After spreading of the mixture at 3 cm thickness, the drying was achieved in 2 days in room temperature to obtain a robust structure. Finally, the dried mixture was cut into 3 cm×6 cm to obtain fruit bars. A total of 120 bars were obtained in one replicate and divided into three groups for coating treatments.

Edible coating

Three different edible coatings were compared in the present study. Sample coated by 10% of whey protein isolate (WPI) was evaluated as the control since it is reported as a suitable single layer coating for fruit bars in a previous study (Eyiz vd., 2020). Two different composite edible coatings prepared by WPI (8%) + beeswax (2%) and WPI (8%) + carnauba wax (2%) were the composite coatings used in the study. The edible coating solutions were prepared by dissolving of WPI in distilled water, heating of the solution to 90°C, adding of waxes into the hot mixture, keeping the solution at 90°C for 30 min under continuous stirring. Then, the heat was turned off, and the solution was kept stirring until the temperature was reached to 70°C. The solution did not need a degassing stage due to high temperature and slow stirring. All edible coatings were applied as 70°C to prevent solidification of the waxes. In a replication for a coating type, 40 different fruit bars were dipped into the coating solution for 20 s and excess solution was drained on a strainer. Finally, both side of the fruit bars were dried for two days at room temperature (25°C and 50% RH).

Analyses

Dry matter content of the fruit bars was determined by drying at 70°C (Eyiz vd., 2020). Colour of the fruit bars were evaluated as L*, hue angle and chroma. For this purpose, a chromameter (Konica Minolta CR400, Osaka, Japan) was used to record L*, a* and b* values. Hue angle and chroma was calculated using a* and b* values, according to Eyiz vd. (2020).

The hardness of the samples was determined using a texture analyser (TA-XT2 Plus, Stable Microsystems, Surrey, UK) equipped with a 36 mm cylindrical probe. Four different bars were used in the analyses. The sample was compressed to 30 % under pre-test speed of 1mm/s, test speed of 3 mm/s and post-test speed of 10 mm/s (Eyiz vd., 2020).

The extract used in the determination of the total phenolic content, DPPH radical scavenging activity (DPPH) and ferric reducing antioxidant power (FRAP) was prepared by homogenization

of 2 g of fruit bar sample in 20 mL of aqueous ethanol (80%) at 10000 rpm for 2 min. Then, the mixture was stirred at 200 rpm in a water bath adjusted to 40°C for 2 h. Finally, it was filtered through a filter paper (20µm) to obtain the extract. This extract was stored at -18°C until analyses which were completed in 2 days.

Folin-Ciocalteu procedure was used to determine total phenolic content. Briefly, 0,5 mL sample extract, 2 mL Folin-Ciocalteu solution (0.2 N) and 2.5 mL sodium carbonate solution (7.5%) were added in a test tube, mixed and incubated at 50°C for 5 min. The absorbance of the solution was recorded at 760 nm using a Libra S22 spectrophotometer (Biochrom, Cambridge, UK). The total phenolic content was calculated as mg gallic acid equivalent (GAE)/kg dm (Eyiz vd., 2020).

DPPH was performed by using the procedure described by Fernández-León vd. (2013). 50 µL of sample extract and 950 µL of freshly prepared DPPH solution (60 µM in methanol) were added in a test tube and incubated at room temperature for 30 min. The absorbance of the solution was read at 517 nm. The DPPH of the samples were calculated as mg Trolox equivalent (TE)/kg dm using a calibration curve prepared by Trolox at different concentration.

The procedure of Benzie ve Strain (1996) was employed in the FRAP assay. 75 µL of sample extract, 2.25 mL of freshly prepared FRAP reagent (sodium acetate buffer: TPTZ solution: FeCl₃.6H₂O solution at 10:1:1 ratio) and 225 µL of distilled water was added in a test tube. After incubation of the tube at room temperature for 30 min and the absorbance was recorded at 593 nm. The FRAP of the samples was calculated as mg TE/kg dm

The ascorbic acid content of the fruit bars was determined by the method performed by Eyiz vd. (2020), and results were expressed as mg/kg dm.

Peroxide value was evaluated as the oxidation indicator and determined in the oil extracted from the bars. For this purpose, 10 g of bar sample were homogenized in 100 mL of extraction

solvent (hexane: isooctane, 1:1) at 10000 rpm for 5 min. Then, the mixture was filtered, and the solvent in the clear mixture was evaporated at 60°C for overnight. The peroxide value was determined according to the method performed by (Tontul ve Topuz, 2013).

Statistical analyses

The fruit bar production and analyses were performed in duplicate. Analysis of variance (ANOVA) and Duncan's multiple-range was applied to data using SAS software (SAS Institute, NC, USA).

RESULTS AND DISCUSSION

Dry matter content

The dry matter content of the samples was ranged in a narrow range of 96.16-98.43 g/100g (Table 1). The dry matter content of the bars coated with composite coating had a higher content of dry matter compared to the those coated with WPI. This finding could be related to the limitation of moisture absorption because of increased hydrophobicity by the addition of waxes into the coating solution. Indeed, the addition of oil into the coating solutions reported to decrease the moisture content of the coated cakes stored at different water activities compared to non-coated samples (Bravin vd., 2006). Haq vd. (2013) studied the effect of gum Cordia and carboxymethyl cellulose on weight gain (an indicator of moisture increment) of a nut, Chilgoza, and determined a significant difference between the coating materials. The authors explained these differences with the adhering properties of the coating material. Moreover, the edible coating of papaya before drying as a pre-treatment was reported to reduce the drying rate by causing difficulties in moisture diffusivity (Islam vd., 2019).

As expected, increasing storage temperature caused lower content of the dry matter (Table 1) by increasing the rate of moisture absorption. The moisture content of the fruit bars showed variation during storage period probably due to the moisture content changes in the environment. Similarly, a variation in the moisture content of the samples throughout the storage period was

Influence of composite edible coating on the quality of fruit bars

determined in a previous study on the fruit bars coated with WPI, sodium alginate and carboxymethyl cellulose (Eyiz vd., 2020). Moreover, while the moisture content of the

coated apple snack with methylcellulose showed variation between 2.4 and 3.1 g/100g, a gradual increase was observed in the control sample (Tavera-Quiroz vd., 2015).

Table 1. Moisture content color and harness of the fruit bars coated with different composite edible coatings and stored at different temperatures for 4 months

Variation sources		Dry matter conten (g/100 g)	L*	Hue angle	Chroma	Hardness (N)
Coating type	WPI	96.47±0.94b	41.70±0.75a	66.10±0.98a	19.70±0.42a	151.75±25.41b
	WPI+BW	97.61±0.22a	42.13±0.79a	65.27±1.22a	19.07±0.37b	170.96±27.29a
	WPI+CW	97.88±0.23a	42.20±0.88a	66.03±0.87a	18.44±0.27c	179.90±28.37a
Storage temperature (°C)	25	97.99±0.20a	43.18±0.35a	68.64±0.37a	19.61±0.23a	105.53±8.02b
	37	96.65±0.62b	40.83±0.80b	62.96±0.84b	18.53±0.34b	229.54±23.83a
Storage time (months)	0	97.29±0.19abc	46.44±0.28a	71.19±0.16a	20.11±0.25a	54.17±0.74a
	1	96.16±1.60c	43.79±0.35b	65.48±1.14b	19.67±0.23ab	170.31±20.65b
	2	98.43±0.25a	41.75±0.29c	64.63±0.99b	19.40±0.26ab	187.51±26.87c
	3	97.89±0.21ab	39.90±0.68d	64.92±1.09b	19.00±0.30b	258.16±30.67d
	4	96.83±0.22bc	38.15±1.05e	62.77±1.44c	17.16±0.71c	dna*

Results are mean ± standard error of 20 observations (16 for hardness) for coating type, 30 observations (24 for hardness) for storage temperature and 12 observations for storage time. The values in a column with different letters are significantly ($p < 0.05$) different for each parameter. WPI: whey protein isolate, BW: beeswax, CW: carnauba wax,

*dna: did not analyzed because the value is higher than equipment capacity.

Colour

Coating type did not cause a significant change in the L* and Hue angle of the fruit bars. On the other hand, samples coated with WPI had the highest chroma values, and it was followed by WPI+BW and WPI+CW, respectively (Table 1). In a study on edible coating of guava using either cassava starch or cassava starch+BW, similar L* and b* values were also determined (Oliveira vd., 2018). Similarly, L*, Hue angle and chroma value of the strawberries coated with chitosan and its mixtures with wax did not change significantly during the storage period (Velickova vd., 2013).

The L*, Hue angle and chroma values of the fruit bars decreased by the increase of the temperature (Table 1). The fruit bars are prone to the non-enzymatic browning reactions due to their high content of proteins and reducing sugars. These reactions play an important role in the colour change. Similar changes in colour values of coated

fruit bars with WPI, carboxymethyl cellulose or sodium alginate according to the storage temperature was also reported by Eyiz vd. (2020). As expected, longer storage period caused a gradual decrease in all colour parameters of the samples due to the non-enzymatic browning reactions (Table 1).

Hardness

The hardness of the samples coated with composite edible coatings was determined to be significantly higher than those coated with WPI (Table 1). This result suggested that the addition of the waxes into the edible coating solution provided a more compact structure during storage. Khoshnoudi-Nia ve Sedaghat (2019) reported that edible coating materials had a significant effect on the hardness of the pistachio. They explained this finding with increasing cross-linking of the coating solutions, which lead to a tight structure.

Storage at 37°C resulted in much harder samples compared to those stored at 25°C (Table 1). This phenomenon could be related to the acceleration of the reactions that cause a tighter structure. Eyiz vd. (2020) reported that hardness of the fruit bars stored at 37°C for 35 days (86.16 N) was much higher than that stored at 25°C for 70 days (71.95 N). Similarly, an increase in hardness of the regional cheese coated with galactomannan-based coating materials was observed by increasing temperature (Cerqueira vd., 2010). On the other hand, higher storage temperature caused a decrease in the hardness of the coated pistachios (Khoshnoudi-Nia ve Sedaghat, 2019). Therefore, the structure of the product affects the hardness during the storage period.

A gradual increase was observed during the storage of the fruit bars (Table 1). The hardness of the samples stored at 37°C for four months was higher than the measurement limit of the equipment. Therefore, it did not be analysed. An increment of hardness during storage of similar foods was also reported by several researchers

(Cerqueira vd., 2010; Eyiz vd., 2020; Khoshnoudi-Nia ve Sedaghat, 2019; Munir vd., 2016).

Total phenolic content

A significant effect of coating type was observed on the total phenolic content of fruit bars. The results showed that WPI coated samples had the highest content of total phenolics and followed by WPI+BW and WPI+CW, respectively (Table 2). This finding could be related to the oxygen permeability of the coating materials. Indeed, the oxygen permeability of the whey protein concentrate and glycerol mixtures was reported to be lower than beeswax by Mishra vd. (2010). Carbohydrate and protein-based edible coatings are generally used because of their oxygen barrier properties. On the other hand, lipid-based edible coatings limit the water vapour permeability (Bourtoom, 2008). Totad vd. (2019) compared the total phenolic content of the coated with four different biopolymers and determined the highest total phenolic content in the samples coated with carboxymethyl cellulose.

Table 2. Chemical properties of the fruit bars coated with different composite edible coatings and stored at different temperatures for 4 months

Variation sources		Total phenolic content (mg GAE/kg dm)	Ascorbic acid content (mg/kg dm)	DPPH (mg TE/kg dm)	FRAP (mg TE/kg dm)	Peroxide value (meq peroxide/kg oil)
Coating type	WPI	3752.9±61.7a	166.5±9.0b	3681.1±107.1c	2613.5±52.0c	1.89±0.04a
	WPI+BW	3446.5±73.9b	164.7±6.4b	4087.0±68.6b	2724.1±55.2b	1.96±0.05a
	WPI+CW	3097.7±58.01c	177.4±5.2a	4506.9±67.8a	3056.6±44.6a	2.04±0.07a
Storage temperature (°C)	25	3447.8±75.9a	172.1±5.9a	4233.4±73.9a	2818.1±53.0a	1.95±0.04a
	37	3416.9±68.5a	167.0±5.6b	3950.0±100.4b	2777.9±54.7a	1.98±0.05a
Storage time (months)	0	3673.4±75.0a	203.9±1.1a	4538.6±69.4a	3057.4±43.3a	1.92±0.02ab
	1	3669.2±110.4a	200.5±5.0a	4211.2±114.4b	2919.2±62.0b	2.00±0.07ab
	2	3422.2±110.9b	161.7±5.1b	3982.5±146.8c	2824.3±78.2b	2.06±0.08a
	3	3246.3±96.4c	148.2±3.9c	3930.7±149.5c	2657.8±69.7c	1.98±0.1ab
	4	3150.7±93.7c	133.4±3.6d	3795.3±137.1d	2531.5±77.0d	1.85±0.05b

Results are mean ± standard error of 20 observations for coating type, 30 observations for storage temperature and 12 observations for storage time. The values in a column with different letters are significantly ($p < 0.05$) different for each parameter. WPI: whey protein isolate, BW: beeswax, CW: carnauba wax

Opposite to the expectation, storage temperature did not cause significant changes in the total phenolic content of the samples (Table 2). This finding could be related to the formation of non-enzymatic reaction products that interfere with the determination of the total phenolics (Tontul, 2019) since higher non-enzymatic browning reactions occurred in the samples stored at 37°C according to the colour values (Table 1).

Prolonged storage caused a gradual decrease in the total phenolic content of the fruit bars (Table 2). The reduction percentage of total phenolic content at the end of the storage period was calculated as 14.2%. Phenolic compounds are sensitive to the environmental conditions such as temperature, oxygen, light and enzymes. Therefore, similar reports on the gradual decrease in total phenolic content of different products were reported in many previous reports (Bilbao-Sainz *vd.*, 2018; Eyiz *vd.*, 2020; Kim *vd.*, 2013; Meighani *vd.*, 2015; Totad *vd.*, 2019).

Ascorbic acid content

The ascorbic acid content of the samples coated with WPI+CW was significantly higher than those coated with WPI or WPI+BW (Table 2). Bilbao-Sainz *vd.* (2018) compared layer-by-layer (LbL) coating and monolayer coating on the ascorbic acid content of pear bars. They reported that LbL coating provided higher content of ascorbic acid compared to those coated with the monolayer. The authors explained this finding with the higher protectivity of the LbL coating on ascorbic acid.

As expected, higher content of ascorbic acid in the fruit bars was determined in the samples stored at 25°C compared to the 37°C (Table 2). In a study on pomegranate leather, increasing the drying temperature from 4°C to 37°C resulted in much lower ascorbic acid content (Tontul *ve* Topuz, 2019). In this study, the reaction rate constant of ascorbic acid degradation 35°C was calculated as 10 times higher than that of 4°C. Higher ascorbic acid content in fruit products stored at lower temperature was also reported by several researchers (Eyiz *vd.*, 2020; Thakur *vd.*, 2018).

A gradual decrease in the ascorbic acid content of samples was detected throughout the storage period (Table 2), and total reduction percentage was 34.6% at the end of the storage. Kumar *vd.* (2017) reported ascorbic acid content of the guava-papaya bar reduced 15-20% in 60 days of storage. In a study on coating of blueberries with four different biopolymers, the reduction percentage of ascorbic acid was reported in the range of 28% (coated with carboxymethyl cellulose) and 68% (non-coated control) (Totad *vd.*, 2019). Ascorbic acid retention in pear bars (which is a type of fruit leather) coated with five different biopolymers was reported in the range of ~22-45% after 28 days of storage at room temperature under 100% RH (Bilbao-Sainz *vd.*, 2018).

Antioxidant activity

Coating of the samples with WPI+CW provided the highest antioxidant activity, determined by DPPH and FRAP assays, and it was followed by those coated with WPI+BW and WPI, respectively (Table 2). In a study on comparing the effect of chitosan and alginate coating on antioxidant activity of guavas, chitosan coating provided higher antioxidant activity compared to those of alginate coating (Nair *vd.*, 2018). This result could be related to the modification of the internal atmosphere by coating material which subsequently changes oxidation reactions in products.

Storage temperature had a significant effect on the DPPH of the samples, while no significant differences were observed in FRAP of the samples stored at different temperature (Table 2). In a study on storage stability of apple bars, higher reduction in antioxidant activity was observed at 30°C compared to those of 20°C (Quintero Ruiz *vd.*, 2012). Similarly, Eyiz *vd.* (2020) reported similar antioxidant activity in fruit bars stored at 25 and 37°C, although they did not evaluate these values statistically. For example, the average antioxidant activity of the fruit bars coated with WPI was reported as 1365 mg TEAA/kg dm at 25°C storage, while it was 1302.3 mg TEAA/kg dm at 37°C.

Storage time caused a gradual decrease in both of the antioxidant activities (Table 2). The reduction percentage of the DPPH and FRAP was calculated as 16.4% and 17.2%, respectively. These results are consistent with the literature (Bilbao-Sainz vd., 2018; Eyiz vd., 2020; Nair vd., 2018; Totad vd., 2019). Bilbao-Sainz vd., (2018) reported that antioxidant activity of reduced upto 25% throughout the storage depending on the coating material for pear bars. Moreover, Eyiz vd., (2020) determined 22% and 28% reduction in the antioxidant activity of fruit bars at 25 °C and 37°C, respectively. The antioxidant activity of the guava (initial 65%) coated with chitosan and alginate based coatings were determined in the range of 40.2%-57.3% at the end of storage (Nair vd., 2018). Much higher reduction percentages was reported for antioxidant activity of coated blueberries using different coating materials (Totad vd., 2019). The reduction of antioxidant activity during storage is expected since antioxidant compounds are prone to oxidation reactions.

Peroxide value

Peroxides and hydroperoxides are the initial products of lipid oxidation reactions. Therefore, peroxide value is used as an indicator for rancidity in initial stages (Kazemian-Bazkiaee vd., 2020). Peroxide value of the samples determined in a narrow range of 1.85 and 2.06 meq peroxide/kg oil and did not change according to the coating type and storage temperature (Table 2). Opposite to the obtained results in the present study, peroxide value of the peanuts using three different coating materials (chitosan, β -glucan and their mixture) was found to be significantly different (Kazemian-Bazkiaee vd., 2020). Storage time caused a slight variation in the peroxide value of the fruit bars (Table 2). In a study on the edible coating of Brazil nuts, coating type significantly affected the peroxide value of the sample. Among the tested coating materials, chitosan, gelatine and sodium caseinate mixture, and gelatine and chitosan mixture were efficiently limited the formation of peroxides. In the samples coated with these materials, peroxide value was slightly increased throughout the storage period (Bonilla vd., 2018). In another study on edible coated nut,

peroxide value of the control and coated samples significantly increased during storage period. The increment rate was slower in antioxidant added coating materials (Haq vd., 2013). The distinctive results obtained for the fruit bars in the present study could be related to the low oil and high antioxidant content of the products.

CONCLUSION

The results obtained in the present study showed that the addition of waxes to the coating materials efficiently control the transfer of the water between fruit bars and environment. Therefore, higher content of dry matter was determined in the samples coated with composite biopolymers. Among the evaluated colour parameters, coating material caused a significant variation only in chroma values. Higher storage temperature and longer storage duration resulted in a decrease in colour parameters due to the occurred non-enzymatic browning reactions. Addition of the waxes into the edible coating solution increased the hardness of the samples compared to the WPI-coated samples probably due to formation of a more compact structure or increment of crosslinking between fruit bar components. Total phenolic content of fruit bars coated with composite coating materials was found to be lower than that of WPI-coated samples. This finding could be related to the oxygen barrier properties of the biopolymers. Hydrophilic biopolymers are known with their higher resistance to oxygen compared to hydrophobic biopolymers. On the other hand, ascorbic acid content and antioxidant activity of the sample coated with WPI and carnauba wax mixture was higher than other counterparts. Storage temperature caused a significant difference in ascorbic acid content and DPPH of the samples, while no significant difference was observed in total phenolic content and FRAP according to storage temperature. As expected, longer storage caused a significant reduction in total phenolic content, ascorbic acid content and antioxidant activity of samples. No significant change was observed in peroxide value which shows no oxidation occurred in samples. According to the obtained results in the present study, whey protein isolate and carnauba wax composite were

suggested for edible coating of fruit bars since it provides higher ascorbic acid content and antioxidant activity with slight changes in colour and hardness.

CONFLICT OF INTEREST

The authors declare no conflict of interest.

AUTHOR CONTRIBUTIONS

Zeynep Feyza Karakaş: Methodology, investigation, data curation; İsmail Tontul: Supervision, resources, investigation, writing - original draft, writing - review & editing

REFERENCES

- Benzie IFF, Strain JJ. (1996). The ferric reducing ability of plasma (FRAP) as a measure of “antioxidant power”: the FRAP assay. *Anal Biochem*, 239 (1): 70-76, <https://doi.org/10.1006/abio.1996.0292>
- Bilbao-Sainz C, Chiou BS, Punotai K, Olson D, Williams T, Wood D, Rodov V, Poverenov E, McHugh T. (2018). Layer-by-layer alginate and fungal chitosan based edible coatings applied to fruit bars. *J Food Sci*, 83 (7): 1880-1887, <https://doi.org/10.1111/1750-3841.14186>
- Bonilla J, Poloni T, Sobral PJA. (2018). Active edible coatings with Boldo extract added and their application on nut products: reducing the oxidative rancidity rate. *Int J Food Sci Technol*, 53 (3): 700-708, <https://doi.org/10.1111/ijfs.13645>
- Bourtoom T. (2008). Edible films and coatings: characteristics and properties. *Int Food Res J*, 15 (3): 237-248,
- Bravin B, Peressini D, Sensidoni A. (2006). Development and application of polysaccharide-lipid edible coating to extend shelf-life of dry bakery products. *J Food Eng*, 76 (3): 280-290, <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2005.05.021>
- Cerqueira MA, Sousa-Gallagher MJ, Macedo I, Rodriguez-Aguilera R, Souza BWS, Teixeira JA, Vicente AA. (2010). Use of galactomannan edible coating application and storage temperature for prolonging shelf-life of “Regional” cheese. *J Food Eng*, 97 (1): 87-94, <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2009.09.019>
- Eom H, Chang Y, Lee ES, Choi HD, Han J. (2018). Development of a starch/gum-based edible coating for rice cakes to retard retrogradation during storage. *LWT*, 97: 516-522, <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2018.07.044>
- Eyiz V, Tontul İ, Türker S. (2020). The effect of edible coatings on physical and chemical characteristics of fruit bars. *J Food Meas Charact*, 14 (3): 1775-1783, 10.1007/s11694-020-00425-0
- Fernández-León MF, Fernández-León AM, Lozano M, Ayuso MC, Amodio ML, Colelli G, González-Gómez D. (2013). Retention of quality and functional values of broccoli ‘Parthenon’ stored in modified atmosphere packaging. *Food Control*, 31 (2): 302-313, <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2012.10.012>
- Haq MA, Alam MJ, Hasnain A. (2013). Gum Cordia: A novel edible coating to increase the shelf life of Chilgoza (*Pinus gerardiana*). *LWT*, 50 (1): 306-311, <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2012.05.008>
- Islam MZ, Saha T, Monalisa K, Hoque MM. (2019). Effect of starch edible coating on drying characteristics and antioxidant properties of papaya. *J Food Meas Charact*, 13 (4): 2951-2960, <https://doi.org/10.1007/s11694-019-00215-3>
- Javanmard M. (2008). Shelf life of whey protein-coated pistachio kernel (*Pistacia vera* L.). *J Food Process Eng*, 31 (2): 247-259, <https://doi.org/10.1111/j.1745-4530.2007.00150.x>
- Kazemian-Bazkiaee F, Ebrahimi A, Hosseini SM, Shojaee-Aliabadi S, Farhoodi M, Rahmatzadeh B, Sheikhi Z. (2020). Evaluating the protective effect of edible coatings on lipid oxidation, fatty acid composition, aflatoxins levels of roasted peanut kernels. *J Food Meas Charact*, 14 (2): 1025-1038, <https://doi.org/10.1007/s11694-019-00352-9>
- Khoshnoudi-Nia S, Sedaghat N. (2019). Effect of active edible coating and temperature on quality properties of roasted pistachio nuts during storage. *J Food Process Preserv*, 43 (10): e14121, <https://doi.org/10.1111/jfpp.14121>
- Kim IH, Lee H, Kim JE, Song KB, Lee YS, Chung DS, Min SC. (2013). Plum coatings of

- lemongrass oil-incorporating carnauba wax-based nanoemulsion. *J Food Sci*, 78 (10): E1551-E1559, <https://doi.org/10.1111/1750-3841.12244>
- Kumar AL, Madhumathi C, Sadarunnisa S, Latha P. (2017). Quality evaluation and storage study of papaya guava fruit bar. *J Pharmacogn Phytochem*, 6 (4): 2082-2087,
- Meighani H, Ghasemnezhad M, Bakhshi D. (2015). Effect of different coatings on post-harvest quality and bioactive compounds of pomegranate (*Punica granatum* L.) fruits. *J Food Sci Technol*, 52 (7): 4507-4514, <https://doi.org/10.1007/s13197-014-1484-6>
- Mishra B, Khatkar BS, Garg MK, Wilson LA. (2010). Permeability of edible coatings. *J Food Sci Technol*, 47 (1): 109-113, <https://doi.org/10.1007/s13197-010-0003-7>
- Misir J, Brishti FH, Hoque MM. (2014). *Aloe vera* gel as a novel edible coating for fresh fruits: A review. *Am J Food Sci Technol*, 2 (3): 93-97, <https://doi.org/10.12691/ajfst-2-3-3>
- Munir M, Nadeem M, Qureshi TM, Jabbar S, Atif FA, Zeng XX. (2016). Effect of protein addition on the physicochemical and sensory properties of fruit bars. *J Food Process Preserv*, 40 (3): 559-566, <https://doi.org/10.1111/jfpp.12635>
- Nair MS, Saxena A, Kaur C. (2018). Effect of chitosan and alginate based coatings enriched with pomegranate peel extract to extend the postharvest quality of guava (*Psidium guajava* L.). *Food Chem*, 240: 245-252, <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.07.122>
- Olivas GI, Barbosa-Canovas GV. (2005). Edible coatings for fresh-cut fruits. *Crit Rev Food Sci Nutr*, 45 (7-8): 657-670, <https://doi.org/10.1080/10408690490911837>
- Oliveira VRL, Santos FKG, Leite RHL, Aroucha EMM, Silva KNO. (2018). Use of biopolymeric coating hydrophobized with beeswax in post-harvest conservation of guavas. *Food Chem*, 259: 55-64, <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.03.101>
- Quintero Ruiz NA, Demarchi SM, Massolo JF, Rodoni LM, Giner SA. (2012). Evaluation of quality during storage of apple leather. *LWT*, 47 (2): 485-492, <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2012.02.012>
- Rojas-Grau MA, Soliva-Fortuny R, Martin-Belloso O. (2009). Edible coatings to incorporate active ingredients to fresh-cut fruits: a review. *Trends Food Sci Technol*, 20 (10): 438-447, <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2009.05.002>
- Tavera-Quiroz MJ, Romano N, Mobili P, Pinotti A, Gomez-Zavaglia A, Bertola N. (2015). Green apple baked snacks functionalized with edible coatings of methylcellulose containing *Lactobacillus plantarum*. *J Funct Food*, 16: 164-173, <https://doi.org/10.1016/j.jff.2015.04.024>
- Thakur N, Abhimanyu Thakur N, Kumar P. (2018). Effect of packaging and storage temperature on storage behaviour of appetizer (spiced squash) prepared from wild aonla (*Phyllanthus emblica* L.) fruits. *Chem Sci Rev Lett*, 7 (25): 310-316,
- Tontul I. (2019). Technical advancement in retention of nutrients during the spray-drying process. In: *Handbook on Spray Drying Applications for Food Industries* M Selvamuthukumaran (Ed.), CRC Press, 206-247.
- Tontul I, Topuz A. (2013). Mixture design approach in wall material selection and evaluation of ultrasonic emulsification in flaxseed oil microencapsulation. *Dry Technol*, 31 (12): 1362-1373, <https://doi.org/10.1080/07373937.2013.795964>
- Tontul I, Topuz A. (2019). Storage stability of bioactive compounds of pomegranate leather (pestil) produced by refractance window drying. *Food Process Eng*, 42 (2): e12973, <https://doi.org/10.1111/jfpe.12973>
- Totad MG, Sharma RR, Sethi S, Verma MK. (2019). Effect of edible coatings on 'Misty' blueberry (*Vaccinium corymbosum*) fruits stored at low temperature. *Acta Physiol Plant*, 41 (12): 183, <https://doi.org/10.1007/s11738-019-2973-z>
- Vargas M, Pastor C, Chiralt A, McClements DJ, Gonzalez-Martinez C. (2008). Recent advances in edible coatings for fresh and minimally processed

fruits. *Crit Rev Food Sci Nutr*, 48 (6): 496-511, <https://doi.org/10.1080/10408390701537344>

Velickova E, Winkelhausen E, Kuzmanova S, Alves VD, Moldao-Martins M. (2013). Impact of chitosan-beeswax edible coatings on the quality of

fresh strawberries (*Fragaria ananassa* cv Camarosa) under commercial storage conditions. *LWT*, 52 (2): 80-92, <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2013.02.004>.

KARADUTTAN (*MORUS NIGRA* L.) ANTİOKSİDAN BİLEŞİKLERİN KROMATOĞRAFİK YÖNTEMLERLE İZOLASYONU VE TAYİNİ

Önder Aybastier*

Bursa Uludağ Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Bursa, Türkiye

Geliş / Received: 30.09.2020; Kabul / Accepted: 04.12.2020; Online baskı / Published online: 23.12.2020

Aybastier, Ö. (2020). Karaduttan (*Morus Nigra* L.) antioksidan bileşiklerin kromatografik yöntemlerle izolasyonu ve tayini. GIDA (2021) 46 (1) 32-41 doi: 10.15237/gida.GD20114

Aybastier, Ö. (2020). Isolation and determination of antioxidant compounds from black mulberry (*Morus Nigra* L.) by chromatographic methods. GIDA (2021) 46 (1) 32-41 doi: 10.15237/gida.GD20114

ÖZ

Karadut ülkemizde ve dünyanın pek çok bölgesinde tüketilen meyvelerden biridir. Bu çalışmada karadut meyvesinin suyu elde edilerek, kolon kromatografisi ile içeriğindeki antioksidan maddeler saflaştırılmıştır. Kolon kromatografisi sonucu 4 ayrı fraksiyon elde edilmiştir. Her bir fraksiyon ve karadut suyunun toplam fenolik madde içeriği ve antioksidan kapasitesi sırasıyla Folin-Ciocalteu ve ABTS yöntemleri ile belirlenmiştir. Ayrıca her bir fraksiyon ve karadut suyunun HPLC (yüksek performanslı sıvı kromatografisi) analizleri yapılarak içerdiği antioksidan maddeler kantitatif olarak analiz edilmiştir. Karadut meyvesinin içerdiği temel fenolik madde siyanidin-3-glikozit olarak belirlenmiştir. Kolon kromatografisi ile karadutun içerdiği antioksidan maddeler %80'in üzerinde geri kazanımla saflaştırılmıştır. Karadut meyvesinin önemli bir antosiyanin kaynağı olduğu ve kolon kromatografisi ile bu antosiyaninlerin saflaştırılabileceği ortaya konulmuştur.

Anahtar kelimeler: Karadut, izolasyon, antioksidan, fenolik madde, kromatografi

ISOLATION AND DETERMINATION OF ANTIOXIDANT COMPOUNDS FROM BLACK MULBERRY (*MORUS NIGRA* L.) BY CHROMATOGRAPHIC METHODS

ABSTRACT

Black mulberry is one of the fruits consumed in our country and in many regions of the world. In this study, the juice of the black mulberry fruit was obtained and the antioxidant substances in its content were purified by column chromatography. Four fractions were obtained by column chromatography. Total phenolic content and antioxidant capacity of each fraction and black mulberry juice were determined by Folin-Ciocalteu and ABTS methods, respectively. Furthermore, each fraction and black mulberry juice were analyzed by HPLC (high performance liquid chromatography) for quantitatively determining their antioxidant substances. The main phenolic substance contained in the black mulberry fruit was determined as cyanidin-3-glucoside. The antioxidant substances contained in black mulberry were purified with recovery over 80% by column chromatography. It has been revealed that the black mulberry fruit is an important anthocyanin source and these anthocyanins can be purified by column chromatography.

Keywords: Black mulberry, isolation, antioxidant, phenolic compound, chromatography

* Yazışmalardan sorumlu yazar / Corresponding author

✉ aybastier@uludag.edu.tr

☎ (+90) 224 294 1738

☎ (+90) 224 294 1899

Önder Aybastier; ORCID no: 0000-0002-0380-1992

GİRİŞ

Dut ağacı, Moraceae (dutgiller) ailesinin *Morus* cinsine ait bir ağaçtır ve dünyanın birçok ılıman bölgesinde yaygın olarak bulunmaktadır. Beyaz dut (*Morus alba* L.), kırmızı dut (*Morus rubra* L.) ve karadut (*Morus nigra* L.) en çok bilinen ve araştırılan dut türleridir. Karadut meyveleri güzel bir tada ve yüksek besin değerlerine sahiptir. Bu nedenle dünyada yaygın olarak yetiştirilmektedir. (Dalmagro vd., 2019; Shekarabi vd., 2020).

Karadut meyvesi, taze meyve, kuru meyve, melas ve meyve suyu olarak tüketilebilmektedir (Kutlu vd., 2011). Taze yenildiğinde çok hoş bir tadı olan bu meyve reçel, meyve suları, likörler, doğal boyaların yanı sıra kozmetik endüstrisinde de kullanılır. Dut meyvesi, meyve ve sebzeler arasında antioksidan olarak en zengin olanlardan biridir. Dutlar arasında, karadut meyveleri en yüksek miktarda fenolik bileşik içeren türdür. Karadutun özellikle antosiyaninler, flavonoidler ve fenolik bileşikler bakımından zengin olduğu belirlenmiştir. Meyvelerin antioksidan içeriği dut ağacının yetiştiği toprağa, bulunduğu coğrafi konumuna ve yetiştirme koşullarına bağlıdır (Kostic vd., 2019).

Karadutun fenolik bileşikler, organik asitler ve şeker içeriği nedeniyle insan sağlığı ve beslenmesinde önemli etkileri olduğunu yapılan çalışmalarla ortaya konmuştur (Gündoğdu vd., 2011). Karadutun antioksidan özellikleri yapısında bulunan fenolik bileşiklerle, özellikle karaduta rengini veren antosiyaninlerle ilişkilendirilir. Antosiyaninler, antosiyanidinlere bir veya birkaç şeker grubunun bağlanmasıyla oluşan glikozitleridir. Antosiyaninler, şeker içermeyen antosiyanidin aglikonları ve şeker içeren antosiyanin glikozitleri olarak iki alt gruba ayrılır. Literatürde 500'den fazla farklı antosiyanin olduğu rapor edilmiştir. Meyve ve sebzelerde en yaygın bulunan altı antosiyanidin, siyanidin (%50), delfinidin (%12), pelargonidin (%12), peonidin (%12), petunidin (%7) ve malvidindir (%7). Antosiyanidinlerin 3-glikozit, 3,5- ve 3,7-diglikozit türevleri daha bol bulunur ve 3-glikozit türevleri 3,5-diglikozitlerden 2,5 kat daha fazladır. Doğadaki en yaygın antosiyanin siyanidin-3-glikozittir. (Ovando vd., 2009).

Fenolik bileşikler, dejeneratif hastalıkların önlenmesinde yüksek antioksidan özellikleri nedeniyle dikkat çekmektedirler. (Suh vd., 2003). Antosiyaninler, serbest radikalleri sönmüleyerek çevrelerine zarar vermelerini engelleyen önemli bir suda çözünür fenolik pigment grubudur (Shekarabi vd., 2020). Antosiyaninler; meyve ve sebzelere maviden kırmızıya kadar uzanan geniş aralıktaki renklerini veren maddelerdir. Antosiyaninlerin rengi bulunduğu ortamdaki konsantrasyonuna, ortamın pH değerine, ortamda kopigment bulunup bulunmamasına bağlı olarak değişebilmektedir. Ortamın kimyasal özelliklerinden pH, antosiyaninlerin rengi üzerinde en etkili olan parametredir. Genellikle pH yükseldikçe renklerini kaybederler veya renkler açılır. Antosiyaninler asidik ortamda kırmızı, nötr ortamda mor, bazik ortamda mavi-yeşil-menekşe, kuvvetli bazik ortamda mavi renk alır (Espin vd., 2000; Ananga vd., 2013).

Antosiyaninler çeşitli gıdaların renklendirilmesinde yüksek boyama güçleri nedeniyle boyar madde olarak kullanılmaktadırlar. Antosiyaninler suda çözünebildikleri için sulu gıda sistemlerine kolaylıkla katılabilmektedirler. Antosiyaninlerin hem gıdalara çekici renk özellikleri kazandırdıkları hem de yüksek antioksidan kapasiteleri nedeniyle eklendikleri gıdaların oksidatif stabiliteyi artırarak bozulmaya karşı da korudukları belirlenmiştir. (Katsube vd., 2006; Palonen ve Weber, 2019).

Karadutun içeriğinde bulunan başlıca antosiyaninler, akciğer kanseri hücreleri üzerinde inhibe edici bir etkiye sahip olduğu bildirilen siyanidin-3-glikozit, siyanidin-3-rutinozid, pelargonidin-3-glikozit ve pelargonidin-3-rutinozittir. Antosiyaninler ağız ve diş hastalıkları, hipertansiyon, diyabet, anemi, kanser gibi çeşitli hastalıklara karşı kullanılabilen bileşiklerdir (Suh vd., 2003; Chen vd., 2006; Mahesh vd., 2017). Siyanidin DNA'yı koruyucu etkisi DNA ile arasında bir kompleks oluştuğu öne sürülerek açıklanmıştır. Bu kompleksin oluşumunun hem siyanidini hem de DNA'yı özellikle hidroksil radikalının saldırısı ile oluşan oksidatif hasardan koruduğu belirtilmiştir (Sarma ve Sharma, 1999).

Yapılan çalışmalarla sağlığa yararlı olan bitki etken maddelerinin saflaştırılması ve kozmetik, ilaç, gıda gibi alanlarda kullanılması yaygınlaşmaktadır. Kimyasal yapılarına göre bitkilerde bulunan fenolik bileşiklerin ekstraksiyon ve izolasyon yöntemleri farklılık göstermektedir (Pelvan, 2020). Antosiyaninler en iyi doğal gıda boyalarından olmalarına rağmen, elde edilmelerinin zor olması ve kararlı yapıya sahip olmamalarından dolayı kullanımları ve yaygınlıkları yeterince artmamaktadır. Antosiyaninler, içime hazır içeceklerde kırmızı rengi vermek için kullanılabilirler. Bu amaçla çok düşük konsantrasyonlarda antosiyanin kullanımı yeterlidir. Meyveli yoğurtlar ve şekerlemelerde de renklendirici olarak kullanılabilirler. Antosiyaninler doğal renk verici maddeler olduğundan, birçok gıdanın renklendirilmesinde sentetik boyar maddelere önemli bir alternatif olarak görülmektedir. (Hepsağ vd., 2012; Khoo vd., 2017).

Bu çalışmada ülkemizin pek çok bölgesinde yetiştirilen ve tüketilen bir meyve olduğu için antosiyanin kaynağı olarak karadut seçilmiştir. Tokat/Türkiye'den toplanan karadutlardan karadut suyu elde edilerek, kolon kromatografisi yöntemi ile karadut suyunun içerdiği antioksidan maddelerin izolasyonu gerçekleştirilmiştir. Karadut suyu ve elde edilen 4 fraksiyonun ABTS yöntemi ile antioksidan kapasite, Folin-Ciocalteu yöntemi ile toplam fenolik madde tayinleri yapılmış, her birinin içerdiği antioksidan maddeler HPLC ile kantitatif olarak belirlenmiştir.

MATERYAL VE YÖNTEM

Materyal

Karadut meyvesi Tokat ili merkezinde bulunan bir ağaçtan toplamıştır. Metanol, formik asit, asetonitril ve HCl Merck'ten (Darmstadt, Almanya) satın alınmıştır. Gallik asit, ABTS (2,2'-azino-bis(3-etilbenzotiazolin-6-sülfonik asit)), etanol, Folin-Ciocalteu reaktifi, (±)-6-hidroksi-2,5,7,8-tetrametilkroman-2-karboksilik asit (trolloks), siyanidin-3-glikozit (kuromanin), siyanidin-3-rutinozit (kerasiyanin), pelargonidin-3-glikozit (kallistefin) ve protokatekuik asit Sigma-Aldrich'ten (St. Louis, MO., ABD) satın

alınmıştır. Tüm deneysel işlemlerde analitik saflıkta kimyasallar ve ultra saf su kullanılmıştır.

Karadut suyu hazırlanması

Toplanan karadut (*Morus nigra* L.) meyvesi rondodan geçirildikten sonra falkon tüplere alınarak santrifüjlenmiştir. Bu işlem santrifüj sonrası çökelek kalmayana kadar tekrar edilmiştir. 5000 rpm'de 15 dakika sonunda üstte kalan sulu faz alınarak cam kavanoz içinde dondurucuda -24 °C'de muhafaza edilmiştir.

Karadut suyundan fenolik maddelerin izolasyonu

Karadut suyundan fenolik maddelerin izolasyonu için kolon kromatografisi kullanılmıştır. 10 mm çapındaki cam kolon, 25–100 µm tanecik boyutuna sahip Sephadex LH-20 dolgu malzemesi ile 400 mm yüksekliğinde doldurulmuştur. En uygun hareketli fazın seçilmesi için çeşitli denemeler yapılmış ve kullanılacak hareketli faz hacimce %20 saf su %80 metanol olarak belirlenmiştir. Kolon dolgu malzemesi ile doldurulduktan sonra 100 mL daha hareketli faz geçirilerek şartlandırma yapılmıştır. Kolondan akış bir peristaltik pompa yardımıyla sağlanmıştır. Ortalama akış hızı 0.22 mL/dk olarak çalışılmıştır. 5 mL karadut suyu 2.5 mL hareketli faz ile karıştırılarak kolona üstten verilmiştir. Daha sonra hareketli faz eklenmeye devam edilerek, kolondan çıkan hareketli faz tüplere 3'er mL alınarak izolasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Her bir tüpün 280, 360, 530 nm'deki absorbanları ölçülerek grafiğe geçirilmiştir.

Toplam fenolik madde tayini

Toplam fenolik madde tayini Folin-Ciocalteu yöntemi kullanılarak yapılmıştır (Aybastier vd., 2013). Lowry A çözeltisi 0.1 M NaOH içinde %2'lik Na₂CO₃ olacak şekilde ve Lowry B çözeltisi %1'lik NaKC₄H₄O₆ içinde %0.5 CuSO₄ olacak şekilde hazırlanmıştır. Lowry C çözeltisi, Lowry A ve Lowry B 50:1 (h/h) oranında karıştırılarak hazırlanmıştır. Deney tüplerine 0.1 mL örnek, 1.9 mL saf su, 2.5 mL Lowry C çözeltisi ve 0.25 mL Folin-Ciocalteu reaktifi eklenip çalkalanmıştır. 30 dk karanlıkta bekletildikten sonra ultraviyole-görünür bölge

spektrofotometresi ile 750 nm'de absorbanslar ölçülmüştür. Standart madde olarak gallik asit kullanılarak, farklı konsantrasyonlara sahip çözeltileri yardımıyla kalibrasyon grafiği oluşturulmuştur. Örnekler ile aynı işlemler yapıp absorbanslar ölçüldükten sonra gallik asit konsantrasyonuna karşılık absorbans grafiği çizilmiştir. En küçük kareler yöntemiyle doğru denklemi belirlenerek numuneler için toplam fenolik madde miktarları mg gallik asit/100 mL örnek şeklinde hesaplanmıştır.

Antioksidan kapasite tayini

Antioksidan kapasite tayini ABTS yöntemi kullanılarak yapılmıştır (Aybastır vd., 2013). 6 mM ABTS stok çözeltisi etanol içinde hazırlanmıştır. Analizler için 1:10 oranında saf su ile seyreltilerek kullanılmıştır. Analiz için 0.1 mL örnek üzerine 3.9 mL etanol ve seyreltilmiş ABTS çözeltisinden 1.0 mL eklenmiştir. 6 dk bekledikten sonra, ultraviyole-görünür bölge spektrofotometresi ile 734 nm'de absorbanslar ölçülmüştür. Antioksidan madde içermeyen kör örneğin absorbans değerine göre her bir numunenin % inhibisyon değeri hesaplanmıştır. Standart madde olarak troloks kullanılarak, farklı konsantrasyonlara sahip çözeltileri yardımıyla kalibrasyon grafiği oluşturulmuştur. Troloks konsantrasyonuna karşılık % inhibisyon grafiği çizilmiştir. En küçük kareler yöntemiyle doğru denklemi belirlenerek, numuneler için antioksidan kapasite değerleri mg troloks/100 mL örnek şeklinde hesaplanmıştır.

HPLC analizi

Agilent 1200 HPLC sistemi ve XBridge C18 (4.6 x 250 mm, 3.5 µm) kolon kullanılarak kromatografik analizler gerçekleştirilmiştir. 0.5 mL/dk hareketli faz akış hızı ve 10 µL enjeksiyon hacmi ile çalışılmıştır. Analiz sırasında formik asitin sudaki %1'lik (h/h) çözeltisi (çözücü A) ve asetonitrilden (çözücü B) oluşan gradient hareketli faz programı kullanılmıştır. 0-10 dk %13 B, 10-20 dk %41.5 B, 20-25 dk %70 B, 25-35 dk %10 B şeklinde gradient program uygulanmıştır. Kolon sıcaklığı 25 °C ve toplam analiz süresi 35 dk'dır. 280 nm dalgaboyunda protokatekuik asit, 530 nm dalgaboyunda siyanidin-3-glikozit, siyanidin-3-rutinosit ve pelargonidin-3-glikozit

tayin edilmiştir. Farklı konsantrasyonlarda standart madde çözeltileri kullanılarak, konsantrasyon ile pik alanı arasında grafikler çizilmiştir. Grafiklerden en küçük kareler yöntemiyle elde edilen kalibrasyon denklemlerinde örneklerden elde edilen pik alanları yerine koyularak her bir maddenin miktarı mg/100 mL örnek şeklinde hesaplanmıştır.

SONUÇ VE TARTIŞMA

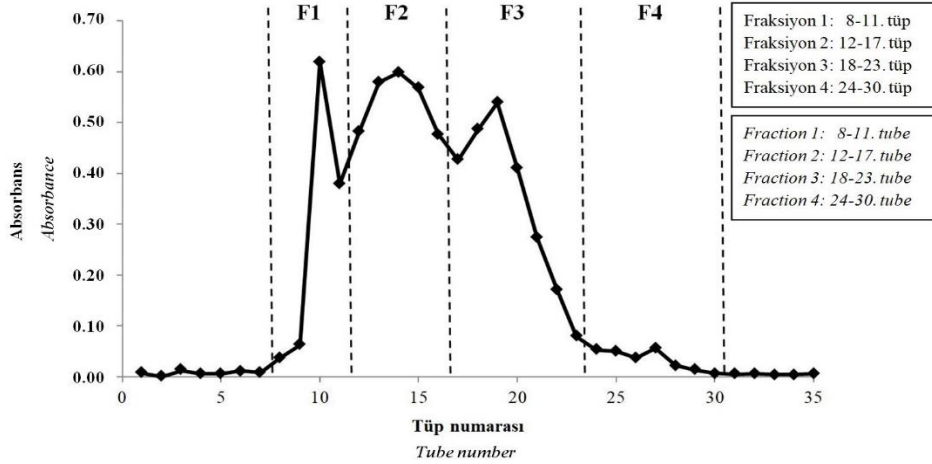
Karadut suyundan antosiyaninlerin izolasyonu

Karadut, ülkemizde ve dünyanın pek çok bölgesinde yetişebilen bir meyvedir. Antioksidan özelliğinin yüksek olduğu daha önce yapılan çalışmalarda da belirtilmiştir. Antioksidan özelliğinin ana kaynağı, karaduta kırmızı rengini de veren antosiyaninlerdir. Sahip olduğu güzel lezzet ve zengin antioksidan içerik karadut meyvesini ve suyunu önemli bir antioksidan kaynağı haline getirmektedir. İçerdiği antosiyaninler izole edilerek doğal boyarmaddeler oldukları için özellikle gıda sektöründe renklendirici olarak kullanılabilirler. Antosiyaninler antioksidan özelliklerinden dolayı eklendikleri gıda ürününü renklendirdikleri gibi bozulmaya karşı da korunmasına da yardımcı olurlar.

Karadut suyundaki antioksidan bileşiklerin izolasyonu kolon kromatografisi ile gerçekleştirilmiştir. Kullanılacak hareketli fazı belirlemek için, metanol, etanol, propanol, 2-propanol denenmiştir. Bu alkoller ayrı ayrı karadut suyu ile karıştırılmış ve çökelek oluşumu gözlenmiştir. Alkil zinciri uzadıkça oluşan çökelek miktarının da arttığı tespit edilmiştir. Herhangi bir çökmenin gözlenmediği hacimce %80 metanol-%20 saf su karışımı en uygun hareketli faz olarak belirlenmiştir. Cam kolon dolgu malzemesi ile doldurulduktan sonra 100 mL daha hareketli faz geçirilerek kolon şartlandırılmıştır. 5.0 mL karadut suyu 2.5 mL hareketli faz ile karıştırıldıktan sonra kolona verilmiştir. Ardından kolondan 100 mL hareketli faz geçirilerek elüsyon gerçekleştirilmiştir. Kolondan çıkışında eluatlar her birinde 3'er mL olacak şekilde tüplere toplanmıştır. Her bir tüpün 280, 360, 530 nm'deki absorbansları ultraviyole-görünür bölge

spektrofotometresinde ölçülerek grafiğe geçirilmiştir. Şekil 1’de verilen 280 nm’deki absorbaslara göre çizilen grafikten yararlanarak fraksiyonlar oluşturulmuştur. İçlerinde 3’er mL bulunan 35 tüpten 4 fraksiyon elde edilmiştir. 8 ile 11. tüpler birleştirilerek 1. fraksiyon, 12 ile 17. tüpler birleştirilerek 2. fraksiyon, 18 ile 23. tüpler birleştirilerek 3. fraksiyon, 24 ile 30. tüpler birleştirilerek 4. fraksiyon elde edilmiştir. 1 ile 7.

tüpler ve 30 ile 35. tüpler arasında ölçüm alınan dalga boylarında herhangi bir absorpsiyon olmadığı için bu tüplerin karaduttan gelen herhangi bir madde içermediği kabul edilmiştir. Her bir fraksiyon döner buharlaştırıcı yardımıyla 50 °C’de vakum altında 5 mL kalıncaya kadar buharlaştırılmıştır. 1. fraksiyon renksiz, 2. ve 3. fraksiyon koyu kırmızı renkli, 4. fraksiyon pembe renkli olarak elde edilmiştir.



Şekil 1. 280 nm’de tüp numarasına karşılık absorbans grafiği
Figure 1. Absorbance versus tube number plot at 280 nm

Toplam fenol ve antioksidan kapasite

Her bir fraksiyon ve karadut suyu için ABTS yöntemi ile antioksidan kapasite, Folin-Ciocalteu yöntemi toplam fenolik madde analizleri yapılmıştır. Antioksidan kapasite ve toplam fenolik madde sonuçları Çizelge 1’de verilmiştir. Fraksiyon 2 ve fraksiyon 3’ün diğer fraksiyonlara göre daha yüksek antioksidan kapasite ve toplam fenolik madde değerine sahip olduğu bulunmuştur. Bu fraksiyonların renkleri kırmızı olduğundan HPLC analizi öncesi antioksidan özelliklerinin karadutta bulunan çeşitli antosiyaninlerden kaynaklandığı düşünülmüştür.

Fraksiyonların toplamı ile karadut suyunun antioksidan kapasite ve toplam fenolik madde değerleri karşılaştırıldığında, antioksidan kapasitede yaklaşık %87 toplam fenolik madde de yaklaşık %89 geri kazanım olduğu belirlenmiştir. Karadut meyvesinin çeşitli çözücülerle ekstrakte edilmesiyle yapılan çalışmalarda Uzun ve Bayır (2010), tarafından toplam fenolik madde miktarı

456.13-477.13 mg gallik asit/100 g olarak bulunurken, Polat vd. (2019) tarafından 101.1-664.2 mg gallik asit/100 g olarak, Özgen vd. (2009) tarafından ise 176.6-348.8 mg gallik asit/100 g olarak belirlenmiştir. Söz edilen çalışmalarda toplam fenolik madde miktarı meyve ağırlığı üzerinden hesaplanırken, bu çalışmada meyve suyu hacmi üzerinden hesaplanmıştır. Meyvelerin antioksidan özellikleri, yetiştikleri bölge, toprak içeriği, iklim koşulları, toplanma zamanı gibi pek çok farklı değişkene bağlıdır. Ayrıca örnek hazırlama ve kullanılan analiz yöntemi de sonuçlar üzerine etki etmektedir.

Kolon kromatografisi ile hazırlanan fraksiyonların antioksidan içerikleri

Numunelerin içerdikleri antioksidan maddelerin ve miktarlarının belirlenmesi için HPLC analizleri gerçekleştirilmiştir. Karadut suyu ve her bir fraksiyon için yapılan HPLC analizleri sonucu elde edilen kromatogramlardaki piklerin alıkonma zamanı ve ultraviyole-görünür bölge spektrumları

standartlar ile karşılaştırılarak hangi antioksidan maddeye ait olduğu belirlenmiştir. Antosiyanin standartlarının ve karadut suyunun kromatogramı Şekil 2’de, elde edilen sonuçlar Çizelge 2’de görülmektedir. Karadutun içerdiği temel fenolik madde bir antosiyanin olan siyanidin-3-glikozit olarak belirlenmiştir. Fraksiyonların içeriği incelendiğinde, protokatekuik asit antosiyaninlerden başarıyla ayrılarak sadece fraksiyon 1’de gözlenmiştir. Karadut suyunun içeriğinde bulunan 3 antosiyaninin yapıları oldukça benzer olduğundan, fraksiyon 2’de

siyanidin-3-rutinozid en yüksek miktarda olmak üzere siyanidin-3-glikozit ve çok az miktarda pelargonidin-3-glikozit belirlenmiştir. Fraksiyon 3’de siyanidin-3-glikozit ve pelargonidin-3-glikozit, fraksiyon 4’de ise sadece düşük miktarda siyanidin-3-glikozit tespit edilmiştir. Fraksiyonlardan elde edilen fenolik maddeler karadut suyu ile karşılaştırıldığında %80-83 arasında geri kazanım olduğu görülmektedir. Karadutun içerdiği belirlenen fenolik maddelerin moleküler yapıları Şekil 3’de görülmektedir.

Çizelge 1. Karadut suyu ve fraksiyonların antioksidan kapasite ve toplam fenolik madde değerleri
Table 1. Values of antioxidant capacity and total phenolic content of black mulberry juice and fractions

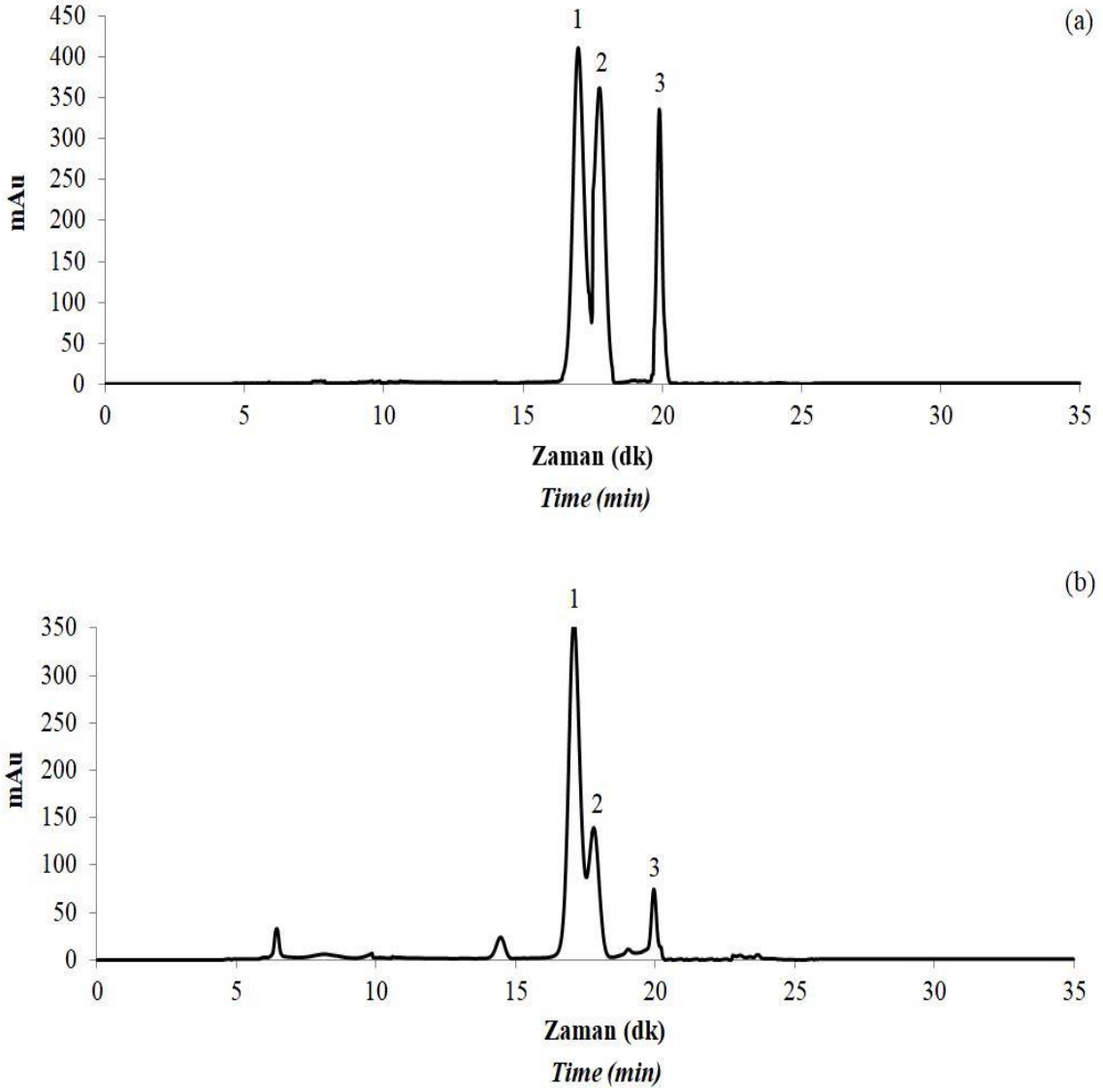
	Antioksidan Kapasite (mg troloks/100 mL örnek) <i>Antioxidant Capacity</i> (mg trolox/100 mL sample)	Toplam Fenolik Madde (mg gallik asit/100 mL örnek) <i>Total Phenolic Content</i> (mg gallic acid/100 mL sample)
Karadut suyu <i>Mulberry juice</i>	135.48±2.55	168.74±3.83
Fraksiyon 1 <i>Fraction 1</i>	3.10±0.28	4.96±0.36
Fraksiyon 2 <i>Fraction 2</i>	53.48±1.66	55.66±5.02
Fraksiyon 3 <i>Fraction 3</i>	49.28±1.72	74.02±6.24
Fraksiyon 4 <i>Fraction 4</i>	11.44±0.96	16.32±1.40

Sonuçlar ortalama±standart sapma olarak verilmiştir.
Results are given as mean±standard deviation.

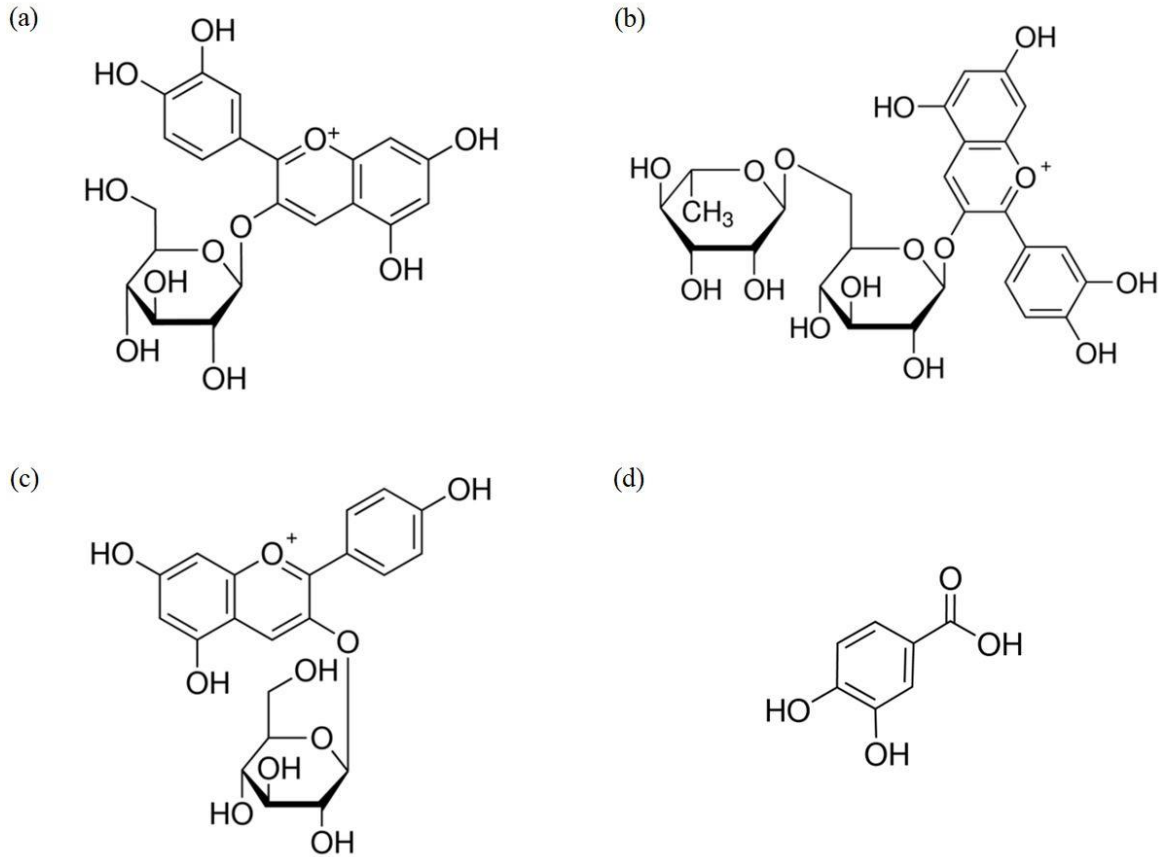
Çizelge 2. Karadut suyu ve fraksiyonların HPLC sonuçları (mg/100 mL örnek)
Table 2. HPLC results of black mulberry juice and fractions

	Siyanidin-3- glikozit <i>Cyanidin-3- glucoside</i>	Siyanidin-3- rutinozid <i>Cyanidin-3- rutinoside</i>	Pelargonidin-3- glikozit <i>Pelargonidin-3- glucoside</i>	Protokatekuik asit <i>Protocatechuic acid</i>
Karadut suyu <i>Mulberry juice</i>	48.42±0.72	41.86±2.06	5.32±0.39	10.06±0.82
Fraksiyon 1 <i>Fraction 1</i>	-	-	-	8.01±0.59
Fraksiyon 2 <i>Fraction 2</i>	6.40±0.42	33.36±2.28	0.92±0.05	-
Fraksiyon 3 <i>Fraction 3</i>	30.58±2.02	-	3.48±0.22	-
Fraksiyon 4 <i>Fraction 4</i>	2.24±0.16	-	-	-

Sonuçlar ortalama±standart sapma olarak verilmiştir.
Results are given as mean±standard deviation.



Şekil 2. Antosiyanin standartlarının (a) ve karadut suyunun (b) 530 nm'deki HPLC kromatogramları
(1:siyanidin-3-glikozit, 2:siyanidin-3-rutinozit, 3:pelargonidin-3-glikozit)
Figure 2. HPLC chromatograms of anthocyanin standards (a) and black mulberry juice (b) at 530 nm (1:cyanidin-3-glucoside, 2:cyanidin-3-rutinoside, 3:pelargonidin-3-glucoside)



Şekil 3. Siyanidin-3-glikozit (a), siyanidin-3-rutinozid (b), pelargonidin-3-glikozit ve protokatekuik asit (d) moleküler yapıları

Figure 3. Molecular structures of cyanidin-3-glucoside (a), cyanidin-3-rutinoside (b), pelargonidin-3-glucoside (c), protocatechuic acid (d)

Antosiyanin ve antosiyanidinlerin insan ve fareler üzerine etkilerini inceleyen pek çok çalışma yapılmıştır. İnsan ve farelerde ağız yoluyla çeşitli siyanidin glikozitler alındığında plazmada antosiyanin ve antosiyanidinlerin varlığı farklı çalışmalarda gösterilmiştir (Galvano vd., 2004). Youdim vd. (2000) yaban mersini yedirdikleri farelerin plazmalarında siyanidin galaktozid, siyanidin arabinozid ve siyanidin tayin etmişlerdir. Yapılan benzer çalışmalarda da farklı antosiyaninler içeren gıdalar yedirilen insan ve farelerin plazmalarında antosiyaninler tespit edilmiştir. Böylece gıda yoluyla alınan antosiyaninlerin kan dolaşımına katıldığı gösterilmiştir. Siyanidin DNA'yı koruyucu etkisi ilk kez Sarma ve Sharma (1999) tarafından siyanidin ile DNA arasında bir kompleks oluştuğu öne sürülerek rapor edilmiştir. Bu kompleksin

oluşumu hem siyanidini hem de DNA'yı özellikle hidroksil radikalının saldırısı ile oluşan oksidatif hasardan koruduğunu belirtmişlerdir. Son yıllarda yapılan çalışmalar antosiyaninlerin antioksidan özelliklerinin yanında antikanser, antimikrobiyal ve antiinflamatuvar gibi sağlığa yararlı başka özelliklerinin de bulunduğunu göstermektedir (Lin vd., 2017; Thibado vd., 2018).

SONUÇ

Karadutun içeriğindeki dört ana fenolik bileşik siyanidin-3-glikozit, siyanidin-3-rutinozid, pelargonidin-3-glikozit, protokatekuik asit olarak belirlenmiş ve kolon kromatografisi kullanılarak izole edilmiştir. Karaduta da rengini veren antosiyaninler zararsız ve doğal gıda boyaları olmalarına rağmen saflaştırılmalarında yaşanan güçlükler kullanımlarını zorlaştırmakta ve

yaygınlaşmasını engellemektedir. Karadutun içerdiği antosiyaninlerin moleküler yapıları birbirine çok benzer olduğundan birbirlerinden ayrılmaları oldukça zordur. Bu çalışmada karadut suyu ve fraksiyonlardaki antosiyanin miktarlarına bakıldığında %80'in üzerinde geri kazanım sağlandığı görülmektedir. Antosiyaninlerin pek çok gıda ürünüde renklendirici olarak kullanılması mümkündür. Antosiyaninler doğal renk verici maddeler olduğundan, birçok gıdanın renklendirilmesinde sentetik boyar maddelere önemli bir alternatif oluşturmaktadır. Fiyatlarının yüksek oluşu kullanımlarının kısıtlı kalmasındaki en önemli etkidir. Yapılan bu çalışma ile ülkemizde yaygın olarak bulunan karadut meyvesinin antosiyaninler açısından zengin olduğu ve bu antosiyaninlerin saflaştırılarak gıda ürünlerinde boyarmadde olarak kullanılmasının mümkün olduğu gösterilmiştir.

ÇIKAR ÇATIŞMASI BEYANI

Yazar, bu makalenin araştırılması, yazarlığı ve/veya yayınlanması ile ilgili potansiyel çıkar çatışması olmadığını beyan eder.

KAYNAKLAR

Ananga, A., Georgiev, V., Ochieng, J., Phills, B., Tsoolova, V. (2013). The Mediterranean Genetic Code – Grapevine and Olive. In: *Production of Anthocyanins in Grape Cell Cultures: A Potential Source of Raw Material for Pharmaceutical, Food, and Cosmetic Industries*, Sladonja, B. (chief ed.), IntechOpen, the UK, pp. 247–287.

Aybastier, Ö., Şahin, S., Demir, C. (2013). Response Surface Optimized Ultrasonic-Assisted Extraction of Quercetin and Isolation of Phenolic Compounds From *Hypericum perforatum* L. by Column Chromatography. *Sep Sci Technol*, 48: 1665–1674.

Chen, P.N., Chu, S.C., Chiou, H.L., Kuo, W.H., Chiang, C.L., Hsieh, Y.S. (2006). Mulberry anthocyanins, cyanidin 3-rutinoside and cyanidin 3-glucoside, exhibited an inhibitory effect on the migration and invasion of a human lung cancer cell line. *Cancer Lett*, 235: 248–259.

Dalmagaro, A.P., Camargo A., Rodrigues A.L.S., Zeni A.L.B. (2019). Involvement of PI3K/Akt/GSK-3 β signaling pathway in the

antidepressant like and neuroprotective effects of *Morus nigra* and its major phenolic, bsyringic acid. *Chem–Biol Interact*, 314: 108843.

Espin, J.C., Soler-Rivas, C., Wichers, H.J., Garcia, V.C. (2000). Anthocyanin Based Natural Colorants; a New Source of Antiradical Activity for Food stuff. *J Agric Food Chem*, 48: 1588–1592.

Galvano, F., La Fauci, L., Lazzarino, G., Fogliano, V., Ritieni, A., Ciappellano, S., Battistini, N.C., Tavazzi, B., Galvano, G. (2004). Cyanidins: metabolism and biological properties, *J Nutr Biochem*, 15: 2–11.

Gündoğdu, M, Muradoğlu, F, Sensoy, RIG, Yılmaz, H, 2011. Determination of fruit chemical properties of *Morus nigra* L., *Morus alba* L. and *Morus rubra* L. by HPLC. *Sci Horti*, 132: 37–41.

Hepsağ, F., Hayoğlu, İ., Hepsağ, B. (2012). Karadut Meyvesinin Antosiyanin İçeriği ve Antosiyaninlerin Gıda Sanayinde Renk Maddesi Olarak Kullanım Olanakları, *Gıda Teknolojileri Elektronik Dergisi*, 7(1): 9–19.

Katsube, T., Imawaka, N., Kawano, Y., Yamazaki, Y. (2006). Antioxidant Flavonol Glycosides in Mulberry (*Morus Alba* L.) Leaves Isolated Based on LDL Antioxidant Activity. *Food Chem*, 97: 25–31.

Khoo, H.E., Azlan, A., Tang, S.T., Lim, S.M. (2017). Anthocyanidins and anthocyanins: colored pigments as food, pharmaceutical ingredients, and the potential health benefits. *Food Nutr Res*, 61: 1361779.

Kostic, E., Arsic, B., Mitic, M., Dimitrijevic, D., Marinkovic, E.P. (2019). Optimization of the Solid-Liquid Extraction Process of Phenolic Compounds from Mulberry Fruit. *Not Bot Horti Agrobo*, 47(3): 629–633.

Kutlu, T., Durmaz, G., Ateş, B., Yılmaz, İ., Çetin, M.Ş. (2011). Antioxidant properties of different extracts of black mulberry (*Morus nigra* L.). *Turk J Biol*, 35: 103–110.

Lin, B.W., Gong, C.C., Song, H.F., Cui, Y.Y. (2017). Effects of anthocyanins on the prevention and treatment of cancer. *Br J Pharmacol*, 174: 1226–1243.

- Mahesh, D.S., Vidhathri, B.S., Vidyashree, D.N., Narayanaswamy, T.K., Subbarayappa, C.T., Muthuraju, R. (2017). Biochemical Composition and Pharmacological Properties of Mulberry (*Morus spp.*) - A Review. *Int J Curr Microbiol Appl Sci*, 6(7): 2207–2217.
- Ovando, A.C., Hernandez, L.P., Hernandez, M.E.P., Rodriguez, J.A., Vidal, C.A.G. (2009). Chemical studies of anthocyanins: A review. *Food Chem*, 113: 859–871.
- Özgen, M., Serçe, S., Kaya, C. (2009). Phytochemical and antioxidant properties of anthocyanin-rich *Morus nigra* and *Morus rubra* fruits. *Sci Horti*, 119: 270–279.
- Palonen, P., Weber, C. (2019). Fruit color stability, anthocyanin content, and shelf life were not correlated with ethylene production rate in five primocane raspberry genotypes. *Sci Horti*, 247: 9–16.
- Pelvan, E. (2020). Fındığın Polifenolik Maddelerinin Adsorban Özellikte Kolon Dolgu Maddesi Kullanılarak Fraksiyonlarına Ayrılması ve Elde Edilen Fraksiyonların Karakterizasyonu. *Gıda*, 45(4): 613–622.
- Polat, Ş., Oğuz, İ., Attar, Ş.H., Değirmenci, İ., Nogay, G., Kafkas, E., Erdoğan, A. (2019). Bazı Dut (*Morus Spp.*) Genotiplerinin Meyvelerinde Toplam Fenol İçeriklerinin Belirlenmesi. *Bahçe*, 48(1): 141–148.
- Sarma, A.D., Sharma, R. (1999). Anthocyanin-DNA copigmentation complex: mutual protection against oxidative damage. *Phytochemistry*, 52: 1313–1318.
- Shekarabi, S.P.H., Omid, A.H., Dawood, M.A.O., Adel, M., Avazeh, A., Heidari, F. (2020). Effect of black mulberry (*Morus nigra*) powder on growth performance, biochemical parameters, blood carotenoid concentration, and fillet color of rainbow trout. *Ann Anim Sci*, 20(1): 125–136.
- Suh, HJ, Noh, DO, Kang, CS, Kim, JM, Lee, SW, 2003. Thermal kinetics of color degradation of mulberry fruit extract. *Nahrung/Food*, 47(2): 132–135.
- Uzun, H.İ., Bayır, A. (2010). Farklı Dut Genotiplerinin Bazı Kimyasal Özellikleri ve Antiradikal Aktiviteleri. III. Ulusal Üzümü Meyveler Sempozyumu, 10-12 Haziran 2009, Kahramanmaraş, Türkiye, 128–138.
- Thibado, S.P., Thornthwaite, J.T., Ballard, T.K., Goodman, B.T. (2018). Anticancer effects of Bilberry anthocyanins compared with NutraNanoSphere encapsulated Bilberry anthocyanins. *Mol Clin Oncol*, 8: 330–335.
- Youdim, K.A., Shukitt-Hale, B., MacKinnon, S., Kalt, W., Joseph, J.A. (2000). Polyphenolics enhanced blood cell resistance to Oxidative stress: invitroand in vivo. *Biochim Biophys Acta*, 1523: 117–122.



**GIDA PROTEİNLERİNDEN ELDE EDİLEN BİYOAKTİF PEPTİDLER:
FONKSİYONLARI VE SAĞLIK ÜZERİNDE OYNADIĞI ROLLERE GÖRE
SINIFLANDIRILMASI**

Hale İnci Öztürk^{1*}, Nihat Akın²

¹Konya Gıda ve Tarım Üniversitesi, Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Konya, Türkiye

²Selçuk Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Konya, Türkiye

Geliş / Received: 19.08.2020; Kabul / Accepted: 19.12.2020; Online baskı / Published online: 25.12.2020

Öztürk, H.İ., Akın, N. (2021). Gıda proteinlerinden elde edilen biyoaktif peptidler: Fonksiyonları ve sağlık üzerinde oynadığı rollere göre sınıflandırılması. *GIDA* (2021) 46(1) 42-52 doi: 10.15237/gida.GD20095.

Öztürk, H.İ., Akın, N. (2021). *Food proteins-derived bioactive peptides: Functions and classification according to their roles on health. GIDA* (2021) 46(1) 42-52 doi: 10.15237/gida. GD20095.

ÖZ

Gıda proteinleri; besinsel, biyolojik ve fonksiyonel aktivitelerin önemli bir bölümünde rol almaktadır. Amino asit dizilerine bağlı olarak, gıda proteini kaynaklı peptidler kardiyovasküler, endokrin, bağışıklık ve sinir sistemleri üzerindeki etkileri gibi çok sayıda fonksiyonel aktivite göstermektedirler. Bu peptidler; kan basıncını düşürücü (ACE inhibitörü) etkileri, antimikrobiyel özellikleri, kolesterolü düşürme yeteneği, mineral bağlama yeteneği, antitrombotik ve antioksidan aktiviteleri, immünomodülatör etkileri ve opioid aktiviteleri dahil olmak üzere sağlık üzerinde çeşitli etkilere sahiptirler. Bu fonksiyonel peptidler, öncül protein molekülü içerisinde inaktif formda ya da gizlenmiş olarak bulunmaktadır ve *in vivo* gastrointestinal sindirim, proteolitik starter kültürler ile gıda fermentasyonu veya proteolitik enzimler ile gerçekleştirilen hidroliz sırasında aktifleşmektedirler. Bu derlemede, gıda kaynaklı biyoaktif peptidlerin fonksiyonel özellikleri üzerinde durulmakta olup terapötik bileşenler ve fonksiyonel gıda bileşenleri olarak kullanımları değerlendirilmektedir.

Anahtar kelimeler: Gıda proteinleri, biyoaktif peptidler, proteolitik enzimler, hidroliz, sağlık etkileri

**FOOD PROTEINS-DERIVED BIOACTIVE PEPTIDES: FUNCTIONS AND
CLASSIFICATION ACCORDING TO THEIR ROLES ON HEALTH**

ABSTRACT

Food proteins play a role in an important part of nutritional, biological, and functional activities. Depending on their amino acid sequences, food protein-derived peptides exhibit several functional activities such as effects on the cardiovascular, endocrine, immune, and nervous systems. These peptides have different health effects, including blood pressure-lowering (ACE inhibitory) effects, antimicrobial properties, cholesterol-lowering ability, mineral binding ability, antithrombotic and antioxidant activities, immunomodulatory effects, and opioid activities. These functional peptides are inactive or hidden within the sequence of the parent protein molecule and are activated during *in vivo*

*Yazışmalardan sorumlu yazar /Corresponding author:

✉:inci.ozturk@gidatarim.edu.tr,

☎: (+90) 332 223 5350

☎: (+90) 332 223 5490

Hale İnci Öztürk; ORCID No: 0000-0001-8334-0403

Nihat Akın; ORCID No: 0000-0002-0966-1126

gastrointestinal digestion, fermentation of food with proteolytic starter cultures, or hydrolysis via proteolytic enzymes. In this review, the functional properties of food-derived bioactive peptides are dwelled on and their usage as therapeutic ingredients and functional food ingredients are evaluated.

Keywords: Food proteins, bioactive peptides, proteolytic enzymes, hydrolysis, health effects

GİRİŞ

Proteinlerin ve peptidlerin yapısının kimyasal olarak keşfi, hem peptidlerin hem de proteinlerin oluşumunda rol alan proteolitik enzimlerin ve bu enzimlerin katalitik mekanizması üzerinde çalışılmasıyla gerçekleşmiştir (Camargo vd., 2012). Yapısal proteinler içinde inaktif formda bulunan ancak enzimatik aktivite sonucu açığa çıktığında spesifik özellikleriyle önemli fizyolojik fonksiyonlara sahip amino asit zincirleri “fonksiyonel peptidler” olarak tanımlanan biyoaktif peptidler olarak bilinmektedir (Hartmann ve Meisel, 2007). Protein dizilerinde inaktif formda bulunan biyoaktif peptidler çeşitli reaksiyonlar ile meydana gelmektedir. Genellikle, bu reaksiyonlar (a) gıda proteinlerinin intestinal sindirim enzimleri ile enzimatik hidrolizi, (b) gıdaların işlenmesi sırasında kullanılan ısı, alkali veya asit uygulamaları sonucunda proteinlerin parçalanması ve (c) mikrobiyel veya bitkisel kaynaklı proteolitik enzimlerin aktivitesi sonucunda meydana gelen proteoliz ile biyoaktif peptidlerin oluşumunu içermektedir (Kınık ve Gürsoy, 2002; Korhonen ve Pihlanto, 2003). Biyolojik aktiviteleri, amino asit kompozisyonlarına ve dizilerine bağlıdır. Biyoaktif peptidler genellikle 2-20 amino asit R gruplarını içeren kısa zincirli bir yapıya sahip peptidlerden oluşmaktadır (Hartmann ve Meisel, 2007). Biyoaktif peptidlerin kaynağı olan proteinler, bitkisel ve hayvansal orijinli doğal bileşenler veya genetik olarak modifiye edilmiş kaynaklardan elde edilen bileşenler olabilir. Özellikle biyoaktif peptidlere süt ve yumurta zengin kaynak oluştursa da bu peptidler ayrıca çoğu bitkiler ve çeşitli et türlerinde bulunmaktadır. Ayrıca fermente ürünler de içerdikleri mikrobiyotanın enzimatik aktivitelerine bağlı olarak biyoaktif peptidlerin kaynağı olarak büyük bir ilgi çekmektedir (Korhonen ve Pihlanto, 2006).

Biyoaktif peptidlerin fonksiyonel özelliklerini inceleyen çalışmaların devam etmesiyle çok çeşitli fonksiyonel özelliğe sahip peptidler

tanımlanmıştır ve halen tanımlanmaya devam etmektedir. Bu peptidler için gıdalar, özellikle fermente edilerek üretilenler, mükemmel bir kaynak sunmaktadır. Bu derlemede, gıda kaynaklı biyoaktif peptidlerin fonksiyonel özelliklerine dayanarak sağlık üzerindeki etkilerinin sınıflandırılması amaçlanmıştır ve ayrıca, biyoaktif peptidlerin bu fonksiyonel özellikleri göstermelerine neden olan mekanizmaları açıklanmıştır.

BİYOAKTİF PEPTİDLERİN İNSAN SAĞLIĞI ÜZERİNDEKİ ETKİLERİ

Çeşitli kaynaklardan uygun yöntemler kullanılarak izole edilen biyoaktif peptidler, insan sağlığı üzerinde oynadığı rollerle son zamanlarda oldukça popüler olmuştur. Biyoaktif peptidler gerçekleştirdiği fonksiyona göre çeşitlilik göstermektedir. Amino asit dizilişi, peptidlerin N-terminal pozisyonları ve amino asit kompozisyonu bu çeşitliliği etkileyen en önemli faktörler olarak göz önünde bulundurulmaktadır.

Opiooid peptidler ve etki mekanizması

Opiooid reseptörler (μ , δ ve κ); sindirim sisteminde, bağışıklık sisteminde, endokrin sistemde ve ayrıca intestinal sistemde bulunmaktadır. Bu reseptörler; süt türevli opiooid peptidler gibi opiooid antagonistler, ekzojen opiooidler ve endojen ligandlar ile interaksiyona girebilmektedir (Vinderola vd., 2008). Gıda kaynaklı opiooid biyoaktif peptidler 1970'li yılların sonlarına doğru bulunmuştur. Bu peptidler μ , δ veya κ -tipi opiooid reseptörlerle etkileşen endojen ligandlarla olan yapısal benzerliklerinden dolayı 'eksorfinler' olarak isimlendirilmişlerdir (Hartmann ve Meisel, 2007). Opiooid peptidler, intestinal epitel ve diğer hücreler üzerindeki opiooid reseptörlere bağlanabilen, kazomorfinler ve eksorfinler gibi kısa (5-10 amino asit içeren) amino asit dizisine sahip peptidlerden oluşmaktadır. Bu peptidler, β -kazein (60-70 fraksiyonu: β -kazomorfin), α_{s1} -kazein (90-96 fraksiyonu: α -kazomorfin), β -laktoglobulin (102-105 fraksiyonu: β -laktorfin) ve α -laktalbumin (50-

53 fraksiyonu: α - laktorfin) proteinlerinden meydana gelmektedir ve bunlar içerisinde de en güçlü opioid aktivite gösteren biyoaktif peptidin β -kazomorfin olduğu rapor edilmiştir (Damar ve Karadeniz, 2012).

β -kazomorfinler olarak isimlendirilen en önemli opioid peptidler, sığira özgü β -kazein 60-70 sekansından (YPFPGPIPASL) oluşmaktadır ve μ tipi ligandlar olarak karakterize edilmişlerdir (De Noni vd., 2009). Bu opioid peptidler morfin benzeri bir aktivite göstermektedir. Opioid peptidler aktiviteyi hedef hücrelerin spesifik reseptörlerine bağlanarak göstermektedir. Bu reseptörler spesifik fizyolojik fonksiyonlardan sorumludur. Örneğin μ -reseptörü heyecanlı davranışların ve intestinal hareketliliğin baskılanmasından, σ -reseptörü heyecanlı davranışların baskılanmasından ve κ -reseptörü yatıştırıcı etki ve gıda emiliminden sorumlu olarak etki göstermektedir (Dean vd., 2009). N-terminal ucunda tirozin amino asidinin ve 3. veya 4. pozisyonda diğer bir aromatik amino asidin bulunması, opioid reseptörlerin bağlanma bölgeleri için uygun yapısal özellikleri oluşturmaktadır (Kınık ve Gürsoy, 2002). Dolayısıyla, opioid peptidler; opioid reseptörlere bağlanma alanı ile interaksiyonunu kolaylaştıran bu yapısal özellikler ile karakterize edilmektedir (Vinderola vd., 2008).

Antioksidan peptidler ve etki mekanizması

İnsan fizyolojisi açısından ele alındığında, oksidasyon tepkimelerinin, pek çok kronik ve dejeneratif hastalığın gelişmesinde etkili olduğu bilinmektedir. Oksidatif stres, başta kardiyovasküler hastalıklar olmak üzere birçok kronik ve dejeneratif hastalığın meydana gelmesine ve ilerlemesine neden olmaktadır (Akıllıoğlu ve Yalçın, 2010). Birçok gıda proteininin (süt proteinleri, soya proteini, yumurta proteini, mısır proteini vb.) antioksidan aktiviteye sahip olduğu bildirilmiştir (Elias vd., 2008). Antioksidan peptid kaynağı olarak üzerinde çalışılan gıdaların başında süt proteinleri, özellikle α -kazein, yer almaktadır. Yumurta, deniz ürünleri, soya, nohut, patates, et ürünleri, ayçiçeği, kanola ve yer fıstığı da antioksidan peptidlerin kaynağı

olarak belirtilmektedir (Akıllıoğlu ve Yalçın, 2010).

Proteinlerin antioksidan aktivitesi yapısındaki amino asitlerden ve proteolitik enzimlerin aktivitesi sonucu meydana gelen biyoaktif peptidlerden kaynaklanmaktadır (Elias vd., 2008; Sbroggio vd., 2016). Histidin, sistein, lizin, arginin, triptofan, lösin ve valin gibi bazı amino asitlerin antioksidan özellikleri olduğu bildirilmiştir (Xie vd., 2008; Damar ve Karadeniz, 2012). Ancak, proteinlerin yapısında bu amino asitlerin bulunmasının antioksidan aktiviteyi belirleyen tek faktör olmadığı; sekans içindeki doğru sıralanmanın da antioksidan aktivite açısından önemli ve etkili olduğu ilgili araştırmacılar tarafından belirtilmektedir. N-terminal bölgesinde valin (V) ve lösin (L) gibi hidrofobik amino asitler bulunduran ve prolin (P), histidin (H), fenilalanin (F) ve tirozin (Y) amino asitlerini içeren peptidlerin antioksidan özellik gösterdiği bildirilmiştir (Farvin vd., 2010). Ayrıca, N-terminalinde histidin amino asidi olan peptidlerin daha fazla metal şelatlama yeteneğine sahip olduğu bildirilirken, bu bölgede prolin amino asidi bulunduran peptidlerin ise linoleik asidin oksidasyonunu engellemede daha etkili olduğu bildirilmiştir (Arcan ve Yemenicioğlu, 2007).

Protein ve peptidlerin antioksidan aktiviteleri ile hidrofobiklikleri arasında yakın bir korelasyon olduğu da bildirilmiştir (Karami ve Akbari-Adergani, 2019). Süt proteinlerinden elde edilen peptidlerin esansiyel yağ asitlerinin enzimatik ve enzimatik olmayan peroksidasyonunu önlediği ve bu peptidlerin çoğunun α -kazein sekansında kodlandığı ortaya konulmuştur (Suetsuna vd., 2000). His-His dipeptidinin N-terminal pozisyonuna lösin ya da prolin ilavesinin antioksidan aktiviteyi arttırabileceği ve ayrıca BHT ya da BHA gibi antioksidanlarla sinerjik etki gösterdiği bildirilmiştir (Kitts ve Weiler, 2003).

Antihipertansif peptidler ve etki mekanizması

Hipertansiyon dünya çapında önemli bir sağlık problemidir (Mills vd., 2020). Kan basıncı, çok sayıda farklı biyokimyasal metabolik yollar tarafından kontrol edilmektedir. Herhangi bir

zamanda hakim olan yola bağlı olarak kan basıncı artabilir ya da azabilir (Hong vd., 2008). Genel olarak kan basıncı kontrolü, renin-anjiyotensin sistemi ile ilişkilendirilmiştir (Aftab vd., 2016). Bu sistem damar basıncını düzenlemede önemli bir rol oynamaktadır. Renin, anjiyotensinojeni (karaciğer tarafından üretilen globulin=kan proteini) karaciğerde bir dekapeptid olan anjiyotensin I'e dönüştürmekte ve anjiyotensin I de proteolitik parçalanma geçirerek biyolojik olarak aktif bir oktapeptid olan anjiyotensin II'yi meydana getirmektedir (Verdecchia vd., 2008). Bu ikinci aşama anjiyotensin dönüştürücü enzim (ACE) tarafından gerçekleştirilmektedir.

ACE; tansiyon, kan hacmi ve elektrolit dengesinin düzenlenmesinde rol oynayan, akciğer kan damarları ve mukoza duvarında bulunan renin-anjiyotensin sisteminin önemli bir bileşenidir (Vinderola vd., 2008). ACE, aktivasyonu için çinko ve klorür gerektiren çinko proteaz sınıfına aittir (Hong vd., 2008). Daha önce de bahsedildiği gibi ACE, biyolojik olarak inaktif anjiyotensin I peptidini potansiyel vazokonstriktör (damar daraltıcı) ve kardiyovasküler trofik (besleyici) faktör olan anjiyotensin II'ye dönüştürmektedir. Anjiyotensin II damar daraltıcı yani damar genişlemesini engelleyen bir inhibitördür. Bu peptid, sodyum gibi iyonların tutulmasını arttıran ve sıvı atılımını azaltan aldosteronun üretimini artırarak hipertansiyona neden olmaktadır (Vinderola vd., 2008).

ACE inhibitörü aktivitesine sahip çeşitli peptidler laboratuvar koşullarında α_1 - ve β -kazeinden; peynir altı suyu, soya, balık ve mısır proteinlerinden ve ayrıca gluten ve hordein içeren farklı kaynaklardan izole edilmiştir, ancak, süt proteinleri antihipertansif peptidlerin başlıca kaynağını oluşturmaktadır (Hong vd., 2008). Çoğu fermente edilmiş süt ürünlerinin üretiminde kullanılan çeşitli mikrobiyel suşlara ait proteinazlar, süt proteinlerinden ACE inhibitörü peptidlerin meydana gelmesini sağlamaktadır (Nielsen vd., 2009). Çok sayıda çalışma, ACE inhibitörü peptidlerin peynir yapımı boyunca meydana gelebileceğini göstermiştir (Sieber vd., 2010; Hernández Galán vd., 2016; Munir vd., 2020). Ayrıca, bu çalışmalarda ACE inhibitörü

peptidlerinin meydana gelmesinin peynir olgunlaşması boyunca arttığı öne sürülmüştür.

Genel olarak, ACE inhibitörü biyoaktif peptidler, C-terminal bölgesinde bulunan son üç amino asidinde hidrofobik amino asit bulunmasıyla karakterize edilmektedir (Meisel, 1998). Optimum aktiviteyi göstermeleri için C-terminal pozisyonunda esas olarak hidrofobik grupları içermesi gerekmektedir. Bu peptidlerin diğer genel yapısal özelliği C-terminal pozisyonunda aromatik amino asitlerin bulunmasıdır (Zhu vd., 2020). Aromatik triptofan, tirozin, fenilalanin ve ayrıca prolin amino asitleri ACE'nin aktif alanlarına bağlanmak için daha fazla birleşme eğilimi göstermektedir. C-terminal ucunda hidrofobik prolin amino asidi bulunan peptidlerin daha yüksek ACE inhibitörü aktivitesi gösterdiği ve fenilalanin bulunanların ise daha düşük oranda ACE inhibitörü olduğu bildirilmiştir (Gómez-Ruiz vd., 2006).

Anti-obezite etkisi gösteren peptidler ve etki mekanizması

Son yıllarda obezite rahatsızlığı önemli ölçüde artmıştır (Zhao vd., 2019). Obezitenin metabolik rahatsızlıkların gelişmesinde önemli bir problem olduğu düşünülmektedir. Adiposit (yağ dokusu hücresi) birikimine neden olan, enerji alımı ve enerji tüketimi arasındaki dengesizliğin bir sonucu olarak obezite rahatsızlığı meydana gelmektedir (Longo vd., 2019). Soya protein hidrolizatlarının adipoz dokularında yağ asidi sentezini ve trigliserid içeriğini düşürdüğü bildirilmiştir (Nagasawa vd., 2003). Bu araştırmacılar soya proteini hidrolizatlarının adipoz dokularında gen ekspresyonunu kontrol ettiğini ve etkin bir şekilde yağ dokusunun gelişimini ve şekillenmesini düzenlendiğini öne sürmüşlerdir. Soya fasulyesi kaynaklı proteinlerin sığır sütü proteinlerine kıyasla kilo kaybını daha etkili bir şekilde artırdığı gözlemlenmiştir (Velasquez ve Bhatena, 2007). Kilo kaybında proteinlerin etkisi gastrointestinal sindirim sırasında proteinlerden meydana gelen peptidlerin bağırsakta tokluk sinyalleri başlatması ve dolayısıyla gıda alımını baskılaması ile açıklanabilir. Protein açısından zengin bir diyetin vücut sağlığı üzerindeki mekanizmalarını açıklamaya yönelik çalışmalar yürütülmüştür

(Erdmann vd., 2008; Iwaniak vd., 2018). Bu çalışmalar, diyet proteininin kolesistokinin salınımı üzerindeki etkisi, iştahı bastırmak için GLP-1 reseptörünün aktivasyonu veya adipoz genlerini etkileyen metabolik ve vasküler fonksiyonların modülasyonu üzerine odaklanmıştır.

Hipokolesterolemik peptidler ve etki mekanizması

Hipokolesterolemik etkiler, kazeinler ve peynir altı suyu türevli peptidlerle beraber soya proteinlerinden elde edilen peptidlerde tanımlanmıştır (Mahdi vd., 2017; Aiello vd., 2018; Dullius vd., 2018). Keçi sütü türevli bir biyoaktif peptidin kolesterol biyosentezinde görev alan HMGR (3-hidroksi-3-metil-glutaril-KoA redüktaz) enzimini inhibe ettiği bildirilmiştir (Fatchiyah ve Natasia, 2018). Soya fasulyesi proteininden elde edilen hidrolizatların hücre içi kolesterol biyosentezinde görev alan enzimin hızını kontrol ettiği rapor edilmiştir (Lammi vd., 2019). Ayrıca, soya peptidlerinin kolesterolün üretildiği organı (karaciğer) hedeflemesi ve orada kolesterol üretimini azaltması veya engellemesi ile hipokolesterolemik etki gösterdiği yönünde hipotez öne sürülmüştür (Ashaolu, 2020).

Antikarsinojenik peptidler ve etki mekanizması

Biyoaktif peptidlerin antikarsinojenik etkileri üzerinde gerçekleştirilen çalışmaların sonuçlarına bakıldığında özellikle fermente edilmiş süt ürünlerinin daha yüksek oranda antikarsinojenik etkiye sahip olduğu görülmektedir (Vinderola vd., 2008). Bu peptidlerin; apoptotik, fonksiyon bloke edici ve immünomodülatör aktiviteler dahil olmak üzere birçok mekanizma yoluyla tümör ilerlemesini azaltma yeteneklerini gösterdiği bildirilmiştir (Hernández-Ledesma ve Hsieh, 2017). Fermente edilmiş ürünlerde, antitümör etkisi gösteren ve bağışıklık sistemini güçlendirmeye katkıda bulunan peptidler fermentasyon ile meydana gelebilmektedir. *Lactobacillus* türlerinin enzimatik aktivitesi ile inek sütü β -kazeininden meydana gelen NLHLPLPL peptidinin kolon kanserini önlediği bildirilmiştir (Juillerat-Jeanneret vd., 2011).

Serum proteini olan laktoferrinin antikarsinojenik özelliği üzerinde durularak çeşitli çalışmalar gerçekleştirilmiştir (Mohammed vd., 2019). Laktoferrinin kolon, meme ve prostat gibi bazı kanser türlerine karşı etkili olduğu bildirilmiştir (Pereira vd., 2016; Li vd., 2017; Guedes vd., 2018). Laktoferrin çeşitli mekanizmalarla antikarsinojenik etki göstermektedir (Yildirim vd., 2011). Bunlara örnek olarak antimikrobiyel özelliği nedeniyle patojen mikroorganizmaların gelişmesini ve dolayısıyla kanserojenik madde üretmelerini engellemesi, bağışıklık sistemini uyarması, hücrelerin hızlı bir şekilde çoğalmasını ve farklılaşmasını engellemesi, IL-18 gibi antikanserojenik sitokinlerin miktarını arttırması ve doğal öldürücü hücreleri ve T-lenfositleri aktive etmesi sayılabilir (Drago-Serrano vd., 2018).

Antimikrobiyel peptidler ve etki mekanizması

Antimikrobiyel peptidler özellikle süt proteinlerinden elde edilen hidrolizatlarla beraber çoğu protein hidrolizatında belirlenmiştir (Hartmann ve Meisel, 2007). Üzerinde en çok çalışılmış olan antimikrobiyel peptidler, sığıra özgü laktoferrinlerden meydana gelen laktoferrisinlerdir (Dimitrova vd., 2019). Ayrıca α_{s1} -, α_{s2} - ve β -kazeinlerden de antibakteriyel peptidler tanımlanmıştır (Rizzello vd., 2005; Rana vd., 2018). Antimikrobiyel peptidler değişen spektrumda çeşitli Gram-pozitif ve Gram-negatif bakterilere, mayalara ve filamentli mantarlara karşı etki göstermektedirler. Örneğin; α_{s2} -kazein türevli AIPYVRYL peptidinin Gram-pozitif bakterilere, özellikle *Staphylococcus* cinsine karşı yüksek düzeyde antibakteriyel aktivite sergilediği bildirilirken, *Escherichia coli* (*E. coli*) ve *Serratia marcescens* gibi Gram-negatif bakterilerin bu peptide karşı dirençli olduğu rapor edilmiştir (Sanchez vd., 2013). β -kazeinin parçalanma ürünleri olan antibakteriyel kazesidin 15 ve kazesidin 17 peptidleri tanımlanmıştır (Birkemo vd., 2009). İlgili araştırmacılar β -kazeinin C-terminal bölgesinde bulunan bu peptidlerin *E. coli* DPC6053 suşuna karşı antimikrobiyel aktivite gösterdiğini bildirmişlerdir. Ayrıca, peynirlerde α_{s1} -kazeinin hidrolizi sonucunda israsidin ve israsidin türevli peptidlerin meydana geldiği bildirilmiştir (Pisanu vd., 2015). İsrasidin α_{s1} -

kazeinin N terminal bölgesinde bulunan ve stafilkoklar ve *E. coli* suşlarına karşı aktivite gösteren 23 amino asit uzunluğuna sahip antimikrobiyel bir peptiddir. Katyonik antimikrobiyel peptidler Gram-negatif bakterilerin hücre duvarındaki lipopolisakaritler ve Gram-pozitif bakterilerin hücre duvarındaki teikoik asit gibi hücre duvarının negatif yüklü bileşenleri ile interaksiyona girerek bakterinin hücre duvarına zarar vermekte ve hücrenin ölümüne neden olmaktadır (Mohanty vd., 2016).

Antitrombotik peptidler ve etki mekanizması

Trombosit yüzeylerindeki reseptörlere fibrinojen bağlanmasını ve kan trombosit agregasyonunu engelleyen peptidlerin κ -kazeinin proteolitik enzimlerle parçalanması sonucunda meydana geldiği bildirilmiştir (Skrzypczak vd., 2017). Fibrinojen, trombositlerin yüzeyinde bulunan glikoprotein reseptörlerine bağlanarak kanın pıhtılaşmasında önemli rol oynamaktadır ve fibrinojenin bu etkiyi gösteren kısmı gama zinciri olarak tanımlanmaktadır (Weisel ve Litvinov, 2017). Fibrinojenin gama zinciri ile inek sütü κ -kazeininin peptid zinciri arasında yapısal olarak benzerlikler bulunmaktadır (Rutherford ve Gill, 2000). Bu durumun sonucu olarak, fibrinojenin gama peptidinin birleşmesi gereken trombosit reseptörleri ile κ -kazeine ait peptid zinciri ile birleşmekte ve böylece trombosit agregasyonu engellenmektedir. κ -kazeinin tripsin enzimi ile hidrolize edilmesi sonucu elde edilen kazopiastrinin (106-110 fragmenti) fibrinojenin bağlanmasını engelleyerek antitrombotik aktivite gösterdiği rapor edilmiştir (Masood ve Khosravi-Darani, 2015). Ayrıca, κ -kazein türevli peptidlere ek olarak gıda kaynaklı çok çeşitli antitrombotik peptidlerin bulunduğu bildirilmiştir (Cheng vd., 2019).

Mineral bağlayıcı peptidler ve etki mekanizması

In vitro ve *in vivo* koşullarda gerçekleştirilen hidrolizler ile meydana gelen peptidlerin, spesifik ve spesifik olmayan bağlanma bölgeleri ile mineral tutucuları olarak etki gösterdiği bildirilmiştir (Vegarud vd., 2000). Kalsiyumun temel mineral bağlayıcıları veya şelatlayıcıları olan kazeinler α_{s1} -, α_{s2} -, β - ve κ -kazeinlerden oluşmaktadır (Glağ ve

Boratyński, 2017). Ayrıca peynir altı suyunun ve laktoferrinin kalsiyum, magnezyum, çinko, demir, sodyum ve potasyum gibi spesifik mineralleri bağladığı bildirilmiştir (Vegarud vd., 2000). İz elementlerin bağlanması hakkında yeterli bilgi mevcut değildir. Süt proteinlerinden elde edilen birtakım peptidin mineral bağlayıcı özelliğe sahip olduğu bildirilmiştir (Sultan vd., 2018).

İmmünomodülatör peptidler ve etki mekanizması

İmmünomodülatör (bağışıklık sistemini düzenleyici) peptidlerin; lenfosit proliferasyonu (çoğalması), doğal öldürücü (Naturel Killer: NK) hücre aktivitesi, antikor sentezi ve sitokin düzenlenmesi olarak belirlenen bağışıklık hücresi fonksiyonlarını geliştirdiği ileri sürülmüştür (Santiago-López vd., 2016). Ayrıca bu peptidlerin atopik bireylerde (taşıdığı genetik özellikler nedeniyle alerji gelişimine eğilimli olan bireyler) alerjik reaksiyonları azalttığı ve gastrointestinal sistemde mukozal bağışıklığı güçlendirdiği bildirilmiştir (Lozano-Ojalvo ve López-Fandiño, 2018). Kitts ve Weiler (2003) pirinç ve soya fasulyesi proteinlerinin tripsin enzimi ile hidrolizi sonucu meydana gelen peptidlerin spesifik olmayan bağışıklık savunma sistemini tetikleyen süperoksit anyonlarını uyararak etki gösterdiğini rapor etmişlerdir. Ayrıca, Kruzel (2011) β -kazein türevli EPVLPVVRGPFPI peptidinin immünolojik hastalıkların, özellikle astımın önlenmesinde veya tedavisinde faydalı olduğunu bildirmiştir.

Antidiyabetik peptidler ve etki mekanizması

Gıda kaynaklı peptidlerin kan glukoz seviyesini düşürme yeteneği çeşitli çalışmalarda ortaya konmuştur (Mudgil vd., 2018; Kehinde ve Sharma, 2020; Rivero-Pino vd., 2020). Bu antidiyabetik peptidlerin özellikle dipeptidil peptidaz-4 (DPP-4) inhibitörü özellik göstererek diyabetin önlenmesinde rol aldığı belirlenmiştir. Genellikle, tip II diyabeti tedavisinde klinik olarak DPP-4 inhibitörleri kullanılmaktadır (Gallwitz, 2019). Bu inhibitörler insülin sekresyonunu stimüle etmektedirler. α_{s1} -, β - ve κ -kazein türevli DPP-4 inhibitörü özellik gösteren peptidler tanımlanmıştır (Nongonierma ve FitzGerald, 2016; Nongonierma vd., 2017a; Nongonierma

vd., 2017b). Peptidlerin yapısında bulunan lösin, izolösin ve valin gibi dallanmış zincirli amino asitlerin insülin salgılanmasını teşvik ettiği ve bu nedenle de serumda insülin konsantrasyonunu ve insülin direncini arttırdığı bildirilmiştir (Dullius vd., 2020).

Yaşlanmayı önleyici peptidler ve etki mekanizması

Çoğu protein hidrolizatı; cilt sıkılığını, cilt tonunu ve cilt elastikiyetini düzenlemesi, ayrıca cilt yaşlanmasını engellemesi gibi özelliklere sahip olmalarından dolayı yıllardır kozmetik formülasyonlarında kullanılmıştır (Aguilar-Toalá vd., 2019). *İn vitro* olarak gerçekleştirilen bir çalışmada, spesifik bir biyoaktif soya peptidinin yaşlanmaya karşı etki gösterdiği ortaya konulmuştur (Schagen, 2017). Bu biyoaktif peptid, bir ay uygulanmasından sonra glikozaminoglikan ve kollajen sentezinde önemli bir artış meydana getirmiştir. Ayrıca, Gorouhi ve Maibach (2009) α_{s1} -kazein türevli FVAPFP peptidinin kollajen sentezini artırdığını bildirmişlerdir. Bu peptidin dört hafta uygulanması ile cilt elastikiyetinin geliştirilerek deformasyonun onarılmasına yardımcı olduğu tespit edilmiştir.

SONUÇ

Sağlık üzerindeki etkileri nedeniyle biyoaktif peptidler, bilimsel ve teknolojik ilgiyi harekete geçirirken tüketici ilgisini de arttırmıştır. Hastalıkların kontrolünde veya önlenmesinde potansiyel uygulama amacıyla yeni peptid dizilerini ortaya koymak için çalışmalar devam etmektedir. Böyle çalışmaların bulguları hem ilaç şirketleri hem de tüketiciler için çok büyük teknolojik öneme sahip olacaktır. Fizyolojik ve biyolojik aktiviteye sahip biyoaktif peptidlerin fonksiyonel özelliklerinin bilimsel olarak ortaya konmaya başlanması ile biyoaktif peptidlerin gelecekte hem yeni üretilen hem de tüketimi devam eden gıdaların vazgeçilmez bileşenleri olacakları düşünülmektedir. Gerçekleştirilen çalışmalar, biyoaktif peptidlerin belirli biyolojik fonksiyonlara sahip olmalarından dolayı vücut sisteminde terapötik olarak rol alabileceğini ortaya koymuştur. Peptid terapötikleri; transgenik veya rekombinant teknolojiler ya da sentetik metotlar

kullanılarak üretilmektedir. Fakat bu metotlar oldukça pahalıdır ve bu yüzden geniş ölçekte uygulama alanı bulamamıştır. Gıda proteinlerinden biyoaktif peptid üretimi yaklaşımı bu noktada büyük bir ilgi çekmektedir. Gıda kaynaklı biyoaktif peptidler sayesinde hem daha güvenli hem de daha ucuz tedavi yöntemleri sağlanacaktır.

ÇIKAR ÇATIŞMASI BEYANI

Yazarların, başka kişiler veya kurumlar ile çıkar çatışması bulunmamaktadır.

YAZAR KATKILARI

HİÖ ve NA bu derlemeyi birlikte planlamış, yazmış ve son halini onaylamışlardır.

KAYNAKLAR

Aftab, R.A., Khan, A.H., Adnan, A.S., Jannah, N. (2016). A systematic review on randomized control trials on rennin angiotensin aldosterone system inhibitors role in managing hypertension among hemodialysis patients. *Ren Fail*, 38(3): 474-480.

Aguilar-Toalá, J., Hernández-Mendoza, A., González-Córdova, A., Vallejo-Cordoba, B., Liceaga, A. (2019). Potential role of natural bioactive peptides for development of cosmeceutical skin products. *Peptides*, 122: 1-13.

Aiello, G., Ferruzza, S., Ranaldi, G., Sambuy, Y., Arnoldi, A., Vistoli, G., Lammi, C. (2018). Behavior of three hypocholesterolemic peptides from soy protein in an intestinal model based on differentiated Caco-2 cell. *J Funct Foods*, 45: 363-370.

Akilloğlu, H.G., Yalçın, E. (2010). Tahıl protein hidrolizatlarının antioksidan aktiviteleri. *Gıda*, 35(3): 227-233.

Arcan, I., Yemenicioğlu, A. (2007). Antioxidant activity of protein extracts from heat-treated or thermally processed chickpeas and white beans. *Food Chem*, 103(2): 301-312.

Ashaolu, T.J. (2020). Health applications of soy protein hydrolysates. *Int J Pept Res Ther*, 26: 2333-2343.

- Birkemo, G., O'Sullivan, O., Ross, R., Hill, C. (2009). Antimicrobial activity of two peptides caseicin 15 and 17, found naturally in bovine colostrum. *J Appl Microbiol*, 106(1): 233-240.
- Camargo, A.C., Fernandes, B.L., Cruz, L., Ferro, E.S. (2012). Bioactive peptides produced by limited proteolysis. In: *Colloquium Series on Neuropeptides*, Volume 1, Morgan & Claypool Life Sciences, pp. 1-92.
- Cheng, S., Tu, M., Liu, H., Zhao, G., Du, M. (2019). Food-derived antithrombotic peptides: preparation, identification, and interactions with thrombin. *Crit Rev Food Sci Nutr*, 59(sup1): S81-S95.
- Damar, İ., Karadeniz, F. (2012). Biyoaktif peptitlerin ve proteinlerin antioksidan aktiviteleri ve fonksiyonel gıdalarda kullanılabilirliği. *Dünya Gıda*, 6: 70-75.
- De Noni, I., FitzGerald, R.J., Korhonen, H.J., Le Roux, Y., Livesey, C.T., Thorsdotir, I., Tomé, D., Witkamp, R. (2009). Review of the potential health impact of β -casomorphins and related peptides, *EFSA Sci Rep*, 231: 1-107.
- Dean, R., Bilsky, E.J., Negus, S.S. (ed.) (2009). Opiate receptors and antagonists: from bench to clinic. Springer Science & Business Media, New York, USA, 757 p.
- Dimitrova, D., Hristova, A., Lambev, M., Mihaylova, S., Paipanova, T., Valcheva-Kuzmanova, S. (2019). Review on the pharmacological activities of lactoferricin and lactoferricin analogues. *Scr Sci Med*, 51(2): 15-22.
- Drago-Serrano, M.E., Campos-Rodriguez, R., Carrero, J.C., de la Garza, M. (2018). Lactoferrin and peptide-derivatives: antimicrobial agents with potential use in nonspecific immunity modulation. *Curr Pharm Des*, 24 (10), 1067-1078.
- Dullius, A., Goettert, M.I., de Souza, C.F.V. (2018). Whey protein hydrolysates as a source of bioactive peptides for functional foods–Biotechnological facilitation of industrial scale-up. *J Funct Foods*, 42: 58-74.
- Dullius, A., Fassina, P., Girolidi, M., Goettert, M.I., de Souza, C.F.V. (2020). A biotechnological approach for the production of branched chain amino acid containing bioactive peptides to improve human health: A review. *Food Res Int*, 131: 1-16.
- Elias, R.J., Kellerby, S.S., Decker, E.A. (2008). Antioxidant activity of proteins and peptides. *Crit Rev Food Sci Nutr*, 48(5): 430-441.
- Erdmann, K., Cheung, B.W.Y., Schröder, H. (2008). The possible roles of food-derived bioactive peptides in reducing the risk of cardiovascular disease. *J Nutr Biochem*, 19(10): 643-654.
- Farvin, K.S., Baron, C.P., Nielsen, N.S., Otte, J., Jacobsen, C. (2010). Antioxidant activity of yoghurt peptides: part 2–characterisation of peptide fractions. *Food Chem*, 123(4): 1090-1097.
- Fatchiyah, F., Natasia, S.C. (2018). Inhibition potency of HMGR enzyme against hypercholesterolemia by bioactive peptides of CSN1S2 protein from caprine milk. In *AIP Conference Proceedings* (Vol. 2021, No. 1, p. 070014). AIP Publishing LLC.
- Gallwitz, B. (2019). Clinical use of DPP-4 inhibitors. *Front Endocrinol*, 10: 1-10.
- Glaş, T.K., Boratyński, J. (2017). Potential of casein as a carrier for biologically active agents. *Top Curr Chem*, 375(71):1-20.
- Gómez-Ruiz, J.Á., Taborda, G., Amigo, L., Recio, I., Ramos, M. (2006). Identification of ACE-inhibitory peptides in different Spanish cheeses by tandem mass spectrometry. *Eur Food Res Technol*, 223(5): 595-601.
- Gorouhi, F., Maibach, H. (2009). Role of topical peptides in preventing or treating aged skin. *Intl J Cosmet Sci*, 31(5): 327-345.
- Guedes, J.P., Pereira, C.S., Rodrigues, L.R., Côte-Real, M. (2018). Bovine milk lactoferrin selectively kills highly metastatic prostate cancer PC-3 and osteosarcoma MG-63 cells *in vitro*. *Front Oncol*, 8: 1-12.
- Hartmann, R., Meisel, H. (2007). Food-derived peptides with biological activity: from research to food applications. *Curr Opin Biotechnol*, 18(2): 163-169.

- Hernández-Ledesma, B., Hsieh, C.C. (2017). Chemopreventive role of food-derived proteins and peptides: A review. *Crit Rev Food Sci Nutr*, 57(11): 2358-2376.
- Hernández Galán, L., Cardador Martínez, A., Picque, D., Spinnler, H.E., López Del Castillo Lozano, M., Martín Del Campo Barba, S. (2016). Angiotensin converting enzyme inhibitors and antioxidant peptides release during ripening of Mexican Cotija hard cheese. *J Food Res*, 5(3): 85-91.
- Hong, F., Ming, L., Yi, S., Zhanxia, L., Yongquan, W., Chi, L. (2008). The antihypertensive effect of peptides: a novel alternative to drugs? *Peptides*, 29(6): 1062-1071.
- Iwaniak, A., Darewicz, M., Minkiewicz, P. (2018). Peptides derived from foods as supportive diet components in the prevention of metabolic syndrome. *Compr Rev Food Sci Food Saf*, 17(1): 63-81.
- Juillerat-Jeanneret, L., Robert, M.C., Juillerat, M.A. (2011). Peptides from *Lactobacillus* hydrolysates of bovine milk caseins inhibit prolyl-peptidases of human colon cells. *J Agric Food Chem*, 59(1): 370-377.
- Karami, Z., Akbari-Adergani, B. (2019). Bioactive food derived peptides: a review on correlation between structure of bioactive peptides and their functional properties. *J Food Sci Technol*, 56(2): 535-547.
- Kehinde, B.A., Sharma, P. (2020). Recently isolated antidiabetic hydrolysates and peptides from multiple food sources: A review. *Crit Rev Food Sci Nutr*, 60(2), 322-340.
- Kınık, Ö., Gürsoy, O. (2002). Süt proteinleri kaynaklı biyoaktif peptitler. *Pamukkale Üni Müh Bilim Derg*, 8(2): 195-203.
- Kitts, D.D., Weiler, K. (2003). Bioactive proteins and peptides from food sources. Applications of bioprocesses used in isolation and recovery. *Curr Pharma Des*, 9(16): 1309-1323.
- Korhonen, H., Pihlanto, A. (2003). Food-derived bioactive peptides-opportunities for designing future foods. *Curr Pharma Des*, 9(16): 1297-1308.
- Korhonen, H., Pihlanto, A. (2006). Bioactive peptides: production and functionality, *Int Dairy J*, 16(9): 945-960.
- Kruzel, M.L. (2011). Therapeutic use of peptides. Google Patents.
- Lammi, C., Arnoldi, A., Aiello, G. (2019). Soybean peptides exert multifunctional bioactivity modulating 3-hydroxy-3-methylglutaryl-coa reductase and dipeptidyl peptidase-iv targets *in vitro*. *J Agric Food Chem*, 67(17): 4824-4830.
- Li, H.Y., Li, M., Luo, C.C., Wang, J.Q., Zheng, N. (2017). Lactoferrin exerts antitumor effects by inhibiting angiogenesis in a HT29 human colon tumor model. *J Agric Food Chem*, 65(48): 10464-10472.
- Longo, M., Zatterale, F., Naderi, J., Parrillo, L., Formisano, P., Raciti, G.A., Beguinot, F., Miele, C. (2019). Adipose tissue dysfunction as determinant of obesity-associated metabolic complications. *Int J Mol Sci*, 20:1-23.
- Lozano-Ojalvo, D., López-Fandiño, R. (2018). Immunomodulating peptides for food allergy prevention and treatment. *Crit Rev Food Sci Nutr*, 58(10): 1629-1649.
- Mahdi, C., Untari, H., Padaga, P. (2017). Fermented goat milk supplementation in rats hypercholesterolemic on malonyldialdehyde and description of liver histopathology. *Indones J Cancer Chemoprev*, 8(1): 1-8.
- Masood, R., Khosravi-Darani, K. (2015). Biopeptides in milk: opiate and antithrombotic effects. *Mini Rev Med Chem*, 15(10): 872-877.
- Meisel, H. (1998). Overview on milk protein-derived peptides. *Int Dairy J*, 8(5): 363-373.
- Mills, K.T., Stefanescu, A., He, J. (2020). The global epidemiology of hypertension. *Nat Rev Nephrol*, 16(4): 223-237.
- Mohammed, M.M., Ramadan, G., Zoheiry, M.K., El-Beih, N.M. (2019). Antihepatocarcinogenic activity of whey protein concentrate and lactoferrin in diethylnitrosamine-treated male albino mice. *Environ Toxicol*, 34(9): 1025-1033.

- Mohanty, D., Jena, R., Choudhury, P.K., Pattnaik, R., Mohapatra, S., Saini, M.R. (2016). Milk derived antimicrobial bioactive peptides: a review. *Int J Food Prop*, 19(4): 837-846.
- Mudgil, P., Kamal, H., Yuen, G.C., Maqsood, S. (2018). Characterization and identification of novel antidiabetic and anti-obesity peptides from camel milk protein hydrolysates. *Food Chem*, 259: 46-54.
- Munir, M., Nadeem, M., Qureshi, T.M., Gamlath, C.J., Martin, G.J., Hemar, Y., Ashokkumar, M. (2020). Effect of sonication, microwaves and high-pressure processing on ACE-inhibitory activity and antioxidant potential of Cheddar cheese during ripening. *Ultrason Sonochem*, 67: 1-8.
- Nagasawa, A., Fukui, K., Kojima, M., Kishida, K., Maeda, N., Nagaretani, H., Hibuse, T., Nishizawa, H., Kihara, S., Waki, M., Takamatsu, K., Funahashi, T., Matsuzawa, Y. (2003). Divergent effects of soy protein diet on the expression of adipocytokines. *Biochem Biophys Res Commun*, 311(4): 909-914.
- Nielsen, M.S., Martinussen, T., Flambard, B., Sørensen, K.I., Otte, J. (2009). Peptide profiles and angiotensin-I-converting enzyme inhibitory activity of fermented milk products: Effect of bacterial strain, fermentation pH, and storage time. *Int Dairy J*, 19 (3): 155-165.
- Nongonierma, A.B., FitzGerald, R.J. (2016). Structure activity relationship modelling of milk protein-derived peptides with dipeptidyl peptidase IV (DPP-IV) inhibitory activity. *Peptides*, 79: 1-7.
- Nongonierma, A.B., Lalmahomed, M., Paoletta, S., FitzGerald, R.J. (2017a). Milk protein isolate (MPI) as a source of dipeptidyl peptidase IV (DPP-IV) inhibitory peptides. *Food Chem*, 231: 202-211.
- Nongonierma, A.B., Mazzocchi, C., Paoletta, S., FitzGerald, R.J. (2017b). Release of dipeptidyl peptidase IV (DPP-IV) inhibitory peptides from milk protein isolate (MPI) during enzymatic hydrolysis. *Food Res Int*, 94: 79-89.
- Pereira, C.S., Guedes, J.P., Gonçalves, M., Loureiro, L., Castro, L., Gerós, H., Rodrigues, L. R., Côrte-Real, M. (2016). Lactoferrin selectively triggers apoptosis in highly metastatic breast cancer cells through inhibition of plasmalemmal V-H⁺-ATPase. *Oncotarget*, 7(38): 62144-62158.
- Pisanu, S., Pagnozzi, D., Pes, M., Pirisi, A., Roggio, T., Uzzau, S., Addis, M.F. (2015). Differences in the peptide profile of raw and pasteurised ovine milk cheese and implications for its bioactive potential. *Int Dairy J*, 42: 26-33.
- Rana, S., Bajaj, R., Mann, B. (2018). Characterization of antimicrobial and antioxidative peptides synthesized by *L. rhamnosus* C6 fermentation of milk. *Int J PeptRes Ther*, 24(2): 309-321.
- Rivero-Pino, F., Espejo-Carpio, F.J., Guadix, E.M. (2020). Antidiabetic food-derived peptides for functional feeding: production, functionality and in vivo evidences. *Foods*, 9(983): 1-33.
- Rizzello, C., Losito, I., Gobbetti, M., Carbonara, T., De Bari, M., Zambonin, P. (2005). Antibacterial activities of peptides from the water-soluble extracts of Italian cheese varieties. *J Dairy Sci*, 88(7): 2348-2360.
- Rutherford, K.J., Gill, H.S. (2000). Peptides affecting coagulation. *Br J Nutr*, 84(S1): 99-102.
- Sanchez, I.R., Del Bosque, A.Q., Ledesma, B.H., Ruiz, J.G., Castro, M.M., Garrido, M.L.A., Exposito, I.L., Gonzalez, M.M.R., De Artiñano, A.A., Gómez, M.C. (2013). Bioactive peptides identified in enzymatic hydrolyzates of milk caseins and method of obtaining same. Google Patents.
- Santiago-López, L., Hernández-Mendoza, A., Vallejo-Cordoba, B., Mata-Haro, V., González-Córdova, A.F. (2016). Food-derived immunomodulatory peptides. *J Sci Food Agric*, 96(11): 3631-3641.
- Sbroggio, M.F., Montilha, M.S., Figueiredo, V.R.G.D., Georgetti, S.R., Kurozawa, L. E. (2016). Influence of the degree of hydrolysis and type of enzyme on antioxidant activity of okara protein hydrolysates. *Food Sci Technol*, 36(2): 375-381.

- Schagen, S.K. (2017). Topical peptide treatments with effective anti-aging results. *Cosmetics*, 4(16): 1-14.
- Sieber, R., Bütikofer, U., Egger, C., Portmann, R., Walther, B., Wechsler, D. (2010). ACE-inhibitory activity and ACE-inhibiting peptides in different cheese varieties. *Dairy Sci Technol*, 90(1): 47-73.
- Skrzypczak, K., Gustaw, W., Szwajgier, D., Fornal, E., Waśko, A. (2017). κ -Casein as a source of short-chain bioactive peptides generated by *Lactobacillus helveticus*. *J Food Sci Technol*, 54(11): 3679-3688.
- Suetsuna, K., Ukeda, H., Ochi, H. (2000). Isolation and characterization of free radical scavenging activities peptides derived from casein. *J Nutr Biochem*, 11(3): 128-131.
- Sultan, S., Huma, N., Butt, M.S., Aleem, M., Abbas, M. (2018). Therapeutic potential of dairy bioactive peptides: A contemporary perspective. *Crit Rev Food Sci Nutr*, 58(1): 105-115.
- Vegarud, G.E., Langsrud, T., Svenning, C. (2000). Mineral-binding milk proteins and peptides; occurrence, biochemical and technological characteristics. *Br J Nutr*, 84(S1): 91-98.
- Velasquez, M.T., Bhathena, S.J. (2007). Role of dietary soy protein in obesity. *Int J Med Sci*, 4(2): 72-82.
- Verdecchia, P., Angeli, F., Mazzotta, G., Gentile, G., Reboldi, G. (2008). The renin angiotensin system in the development of cardiovascular disease: role of aliskiren in risk reduction. *Vasc Health Risk Manag*, 4(5): 971-981.
- Vinderola, G., Perdigón, G., Matar, C. (2008). Biologically active peptides released in fermented milk: role and functions, In: *Handbook of Fermented Functional Foods*, Edition 2, CRC Press, Boca Raton, USA, pp. 209-241.
- Weisel, J. W., Litvinov, R. I. (2017). Fibrin formation, structure and properties. *Subcell Biochem*, 82: 405-456.
- Xie, Z., Huang, J., Xu, X., Jin, Z. (2008). Antioxidant activity of peptides isolated from alfalfa leaf protein hydrolysate. *Food Chem*, 111(2): 370-376.
- Yildirim, Z., Tokatli, M., Öncül, N., Yıldırım, M. (2011). Laktoferrinin biyolojik aktivitesi. *Akademik Gıda*, 9(6): 52-63.
- Zhao, N., Tao, K., Wang, G., Xia, Z. (2019). Global obesity research trends during 1999 to 2017: A bibliometric analysis. *Medicine*, 98(4): 1-7.
- Zhu, J., Du, M., Wu, M., Yue, P., Yang, X., Wei, X., Wang, Y. (2020). Preparation, physicochemical characterization and identification of two novel mixed ACE-inhibiting peptides from two distinct tea alkali-soluble protein. *Eur Food Res Technol*, 246(7): 1483-1494.

TAM ARPA UNU İLE ZENGİNLEŞTİRİLMİŞ SPAGETTİ MAKARNANIN BESİNSEL, TEKSTÜREL VE PIŞME ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ

Mehmet Köten^{1*}, Ayhan Atlı²

¹Kilis 7 Aralık Üniversitesi, Yusuf Şerefoğlu Sağlık Bilimleri Fakültesi, Beslenme ve Diyetetik Bölümü, Kilis, Türkiye

²Harran Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Şanlıurfa, Türkiye

Geliş / Received: 30.06.2020; Kabul / Accepted: 19.12.2020; Online baskı / Published online: 28.12.2020

Köten, M., Atlı, A. (2021). Tam arpa unu ile zenginleştirilmiş spagetti makarnanın besinsel, tekstürel ve pişme özelliklerinin belirlenmesi. *GIDA* (2021) 46(1) 53-68 doi: 10.15237/gida.GD20085.

Köten, M., Atlı, A. (2021). Determination of nutritional, textural and cooking properties of spaghetti pasta enriched with whole barley flour. *GIDA* (2021) 46(1) 53-68 doi: 10.15237/gida.GD20085.

ÖZ

Bu çalışmada, besinsel lif içeriği diğer bazı lif kaynaklarına göre daha yüksek olan arpanın makarna yapımında kullanım olanağı araştırılmıştır. İrmige tam arpa unu, değişik oranlarda (% 0, 10, 20, 30, 40 ve 50) katılmak suretiyle spagetti tipinde makarna üretilmiştir. Spagetti örnekleri bazı besinsel ve kalite özellikleri bakımından değerlendirilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre; arpa unu ilavesi, spagetti örneklerinin protein ve kül miktarlarını kontrole göre artırmıştır. Renk özellikleri kontrole göre düşük bulunmuştur. İrmige arpa unu katılması ile örneklerin tüm tekstür özellikleri olumsuz etkilenmiştir. Spagetti örnekleri duyuşal değerlendirmede kontrole göre daha düşük puanlar almıştır. Arpa unu katkılı spagetti örnekleri fonksiyonel bileşenler (toplam besinsel lif, β -glukan, fitik asit) bakımından fitik asit hariç kontrolden daha üstün bulunmuştur. Ayrıca örnekler element içeriği bakımından da kontrolden oldukça yüksek değerlere sahip olmuşlardır.

Anahtar kelimeler: Makarna, spagetti kalitesi, arpa, besinsel lif, fitik asit

DETERMINATION OF NUTRITIONAL, TEXTURAL AND COOKING PROPERTIES OF SPAGHETTI PASTA ENRICHED WITH WHOLE BARLEY FLOUR

ABSTRACT

In this study, the possibility of using barley, which contains a higher dietary fiber than some other dietary fiber sources in pasta making, was investigated. Spaghetti type pasta was produced by adding whole barley flour to semolina at different ratios (0, 10, 20, 30, 40, and 50%). Spaghetti samples were analyzed for some nutritional and quality properties. According to the results; addition of barley flour increased the protein and ash content of spaghetti samples compared to control. Color properties of spaghetti samples prepared with barley flour were lower than control. Texture properties of samples were negatively affected by adding barley flour. Sensory evaluation of spaghetti samples scored lower than control. Spaghetti samples with barley flour were superior in terms of functional properties (total dietary fiber, β -glucan, phytic acid) than control except phytic acid. In addition, samples had quite high values in terms of mineral matter content compared to control.

Key words: Pasta, spaghetti quality, barley, dietary fiber, phytic acid

* Yazışmalardan sorumlu yazar / Corresponding author

✉: mehmetkoten@gmail.com,

☎: (+90) 533 765 55 69

☎: (+90) 348 813 93 92

Mehmet Köten; ORCID no: 0000-0002-8232-8610

Ayhan Atlı; ORCID no: 0000-0003-4207-6671

GİRİŞ

Makarna tahıl ürünleri içerisinde çok eskiden beri bilinen ve dünyada da en yaygın olarak tüketilen gıdalardan birisidir. Makarna bugün buğdaydan yapılan sanayi ürünleri içerisinde, üretim miktarı ve beslenmedeki önemi bakımından, ekmekten sonra gelmektedir. Makarnanın bu kadar yaygın olmasının nedenleri, uzun süre muhafaza edilebilmesi, çeşitliliği, kolayca hazırlanması, lezzeti, besleyiciliği ve ucuz bir gıda maddesi olmasıdır. Bu nedenle, makarna ülkemizde de gelecek vaat eden gıda sanayi ürünleri arasında yer almaktadır (Köten vd., 2014).

Özellikle ekonomik bakımdan gelişmiş, refah seviyesi yüksek toplumlarda bir yandan insanların bedensel etkinliklerinin azalması, diğer yandan rafine edilmiş besinsel lif içeriği düşük gıdaların beslenmede yaygın bir şekilde kullanılması sonucu; kalp-damar hastalıkları, sindirim sistemi hastalıkları, aşırı şişmanlık, diyabet (şeker) ve barsak hastalıkları gibi bazı rahatsızlıkların oranı artış göstermiştir. Bu nedenle besinsel lifin metabolik önemi ve sağlık açısından yararı üzerine yapılan çalışmalar yoğunlaşmıştır (Gül, 2007). Günlük diyetlerinin önemli bir kısmını saflaştırılmış ürünlerden sağlayan ve ekonomik bakımdan güçlü birçok Avrupa ülkesi ve ABD’de bu tür gıdaların neden olduğu ve medeniyet hastalıkları olarak bilinen rahatsızlıkların dikkate değer bir düzeye gelmesi sonucunda özellikle son yıllarda lifli gıdaların tüketimine doğru bir yönelme başlamıştır. Bunun sonucu olarak da başta kepekli ekmekler olmak üzere tam tahıl ürünlerinin pazar payları önemli düzeyde artmıştır (Sungur ve Ercan, 2003). Tam tahıl; besinsel lif, mineral, vitamin, fenolik maddeler, antioksidan, nişasta, lignin ve çok az doymuş yağ asidi içermesi açısından önem taşımaktadır. Bu besleyici bileşenler tane içerisine düzgün bir şekilde dağılmamış olup en çok embriyo ve kepek kısmında bulunmaktadır. Ayrıca bu bileşenlerin kanser, bağırsak, kalp, yüksek kolesterol, yüksek kan basıncı, obozite ve tip 2 diyabet gibi hastalık risklerini azaltıcı etkilerinin olduğu bilimsel çalışmalarla ortaya konmuştur (Slavin, 2004; Anonymous, 2007a; Anonymous, 2007b). Ancak öğütme sırasında bu kısımlar ayrılmakta ve

hastalıklara karşı koruyucu etkisi olan önemli besin öğelerinin kaybı da kaçınılmaz olmaktadır.

FDA (Food and Drug Administration) tarafından 1949 yılında demir (Fe) ve vitaminlerce zenginleştirmede makarnanın en önde gelen gıda olduğu ifade edilmiştir. Ayrıca WHO (World Health Organization) ile FDA beslenme yönü zenginleştirilecek en iyi gıdanın makarna olduğu üzerinde görüşler de dile getirmişlerdir (Chillo vd., 2008a).

Makarna ile ilgili olarak ürün çeşitlemesi ve yeni ürün geliştirilmesi üzerine yapılan çalışmalar devam etmektedir. Makarnanın özellikle beslenme değerinin artırılması ile ilgili birçok araştırma yapılmıştır. Bu çalışmalarda genellikle makarnaya baklagil unları, kepek ve yağlı tohumlar katılıp makarnanın besin değeri artırılmaya çalışılmıştır (Gallegos-Infante vd., 2010; Petitot vd., 2010; Nasehi vd., 2009; Chillo vd., 2008b; Torres vd., 2007; Basman vd., 2006; Zhao vd., 2005). Makarnaya bunların dışında diğer tahılların katılması suretiyle de makarnanın besin değerinin artırılabilirliği göz ardı edilmemelidir. Özellikle günümüzde tam tahıllı ve lifçe zengin ürünlere ilginin artmasıyla fonksiyonel makarna üretmek için yeni bir takım formülasyonlara ihtiyaç vardır.

Arpa besinsel lif içeriği bakımından oldukça zengin bir tahıl olup bu amaçla yararlanılabilecek kaynakların başında gelmektedir. Arpa başlıca hayvan yemi olarak kullanılmasının yanı sıra bira ve viski üretiminde de kullanılmaktadır. Ancak, arpanın insan gıdalarında katkı olarak kullanılma potansiyelinin daha çok artırılması gerekmektedir. Çünkü son yıllarda, arpada yüksek miktarda bulunan β -glukanın fonksiyonel gıda katkısı olarak kullanılabilirliği bilimsel çalışmalarla ortaya konmuştur. Çözünebilen bir lif olan β -glukanın koroner kalp hastalıklarını tedavi edici, kan kolesterol düzeyini düşürücü, kan şekeri düzeyini dengeleyici ve oboziteyi önleyici etkisinin olduğu bildirilmektedir (Brennan ve Cleary, 2005). Bu nedenle arpanın lif içeriği düşük olan gıdalara katılması yukarıda sözü edilen hastalıklara yakalanma riskinin azaltılmasında pratik bir yol olarak görülmektedir.

β -glukan gibi besinsel lifçe zengin olan arpanın sağlığa olan olumlu etkileri göz önüne alındığında makarna ürünlerinin besin değerini artırmada kullanılabilirliği kaçınılmaz olmaktadır. Bu nedenle bu çalışmada tam arpa unu irmiğe ne oranda katılabileceği, ayrıca irmiğe arpa unu katılarak yapılan makarnanın bazı besinsel ve teknolojik özellikleri ile pişme kalitesi üzerine etkileri araştırılmak amaçlanmıştır. Böylece hem besin değeri yüksek hem de teknolojik kalitesi iyi olan dolayısıyla besinsel lif açısından da zengin çeşnili makarna üretiminin mümkün olup olmadığını da belirlenmiştir.

MATERYAL ve YÖNTEM

Materyal

Araştırmada Filiz Gıda San. ve Tic. A.Ş. (Bolu)'den temin edilen Svevo durum buğday çeşidinin irmiği kullanılmıştır. Çalışmada materyal olarak iki sıralı Bülbül-89 arpa çeşidi kullanılmış olup Ankara Tarla Bitkileri Merkez Araştırma Enstitüsü'nün Haymana Çiftliği'nden 2008 hasat yılında temin edilmiştir.

Yöntem

Materyallerin hazırlanması

Arpa örneği laboratuvara getirildikten sonra öncelikle Midwest Welding and Machine (Germany) marka 2320N model kılçık kırıcısından geçirilerek kılçıklarından temizlenmiştir. Daha sonra Quatuor (Chopin Manufacturing) marka dokaj aletinden geçirilerek 3.5 mm'lik elek üstünde kalan (tanelerin %97.5'i bu elek üzerinde kalmıştır) taneler alınmıştır. Çalışmada irmiğe ilave edilen tam arpa taneleri Retsch marka (tip 17.140) değirmende öğütülerek tam arpa unu elde edilmiştir. Bu aşamadan sonra arpa unu ile irmik değişik oranlarda karıştırılarak araştırmada spagetti yapımında kullanılacak karışımlar hazırlanmıştır.

Makarna üretimi

İrmiğe arpa unu % 0-kontrol, 10, 20, 30, 40 ve 50 oranlarında katılıp 6 farklı spagetti hamur formülasyonu hazırlanmıştır. Bu formülasyonlardan 3 tekerrürlü olmak üzere Köksel vd. (1992) tarafından önerilen yöntemine göre Namad firması tarafından üretilen ön yoğurucu, makarna presi ve kurutucu dolabı

kullanılarak toplam 18 spagetti tipinde makarna yapılmıştır. İrmikten yapılan kontrol örneğine ve arpa unu-irmik karışımlarına ilave edilecek su miktarı (%31 ile %40.50 arasında değişmiştir) ön denemelerle belirlenmiştir. Su ilavesinden sonra ön yoğurucuda 15 dakika yoğurma işlemi yapılarak elde edilen hamur makarna presinde 400-600 torr vakum ve 45°C başlık sıcaklığında şekillendirilmiştir. Başlık sıcaklığı, içerisinden su sirküle edilerek sabit tutulmaya çalışılmıştır. Şekil verilen ve askıya alınan 1.7 mm kalınlıktaki makarnalar kurutma dolabında 40°C sıcaklıkta ve dolap içerisindeki nispi nemin kademeli olarak azaltılması suretiyle kurutulmuş, nispi nem %60'ın altına düşüncüye kadar kurutma işlemi sürdürülmüştür. Kontrol olarak üretilen spagetti örneği yaklaşık 24 saat, arpa katılı spagetti örnekleri yaklaşık 30 saat kurutulmuştur. Kurutma işleminden sonra elde edilen makarnanın nem içeriği maksimum %12 olmuştur. Elde edilen makarna örnekleri 30 cm uzunlukta kesilerek naylon torbalar içinde paketlenmiştir.

Kimyasal analizler

İrmik, arpa unu ve pişmemiş spagetti örneklerinin nem (metod 44-19), kül (metod 08-01) ve protein (metod 46-12) içeriklerinin belirlenmesinde AACC metotları kullanılmıştır (AACC, 2000).

Renk analizleri

İrmik, arpa unu ve pişmemiş spagetti örneklerinde renk analizleri HunterLab ColorQuest, Xe model (HCL-405) renk ölçüm cihazıyla yapılmış ve değerler yine bu cihazda CIALAB ölçüm sistemine göre ifade edilmiştir. HunterLab renk skalasında L*=0 (siyah), L*=100 (beyaz); -a* (yeşillik), +a* (kırmızılık); -b* (mavilik), +b* (sarılık) değerleri gün ışığı (D65/10°) ayarında okunmuştur. Spagetti çubukları 3 cm boyunda kesilerek 8-10 adet yan yana dizilmiş ve renk cihazının 20 mm lik küvetine yerleştirildikten sonra okumalar gerçekleştirilmiştir.

Fonksiyonel bileşenler

Element (Mineral) analizleri: İrmik, arpa unu ve pişmemiş spagetti örneklerinde AOAC Metot 984.27'ye göre ICP atomik emisyon spektroskopisi cihazıyla belirlenmiştir (Anonymous, 1990).

Toplam besinsel lif analizi: İrmik, arpa unu ve spagetti örneklerinde yapılmıştır. Makarna örnekleri öncelikle partikül büyüklüğü 0.5 mm den küçük olacak şekilde öğütülmüş ve kuru madde içerikleri tespit edilmiştir. Yöntemde toplam besinsel lif test kitü (Megazyme International Ireland Ltd., Bray Business Park, Bray, Co. Wicklow, IRELAND) kullanılmıştır. Yöntem, Lee vd. (1992), Prosky vd. (1988), Prosky vd. (1992) tarafından geliştirilen yöntemlerin modifiye edilmiş şeklidir.

β -glukan analizi: İrmik, arpa unu ve spagetti örneklerinde gerçekleştirilmiştir. Makarna örnekleri öncelikle partikül büyüklüğü 0.5 mm'den küçük olacak şekilde öğütülmüş ve kuru madde içerikleri tespit edilmiştir. Yöntemde β -glukan test kitü (Megazyme 2/11 Ponderosa Parade, Warriewood Sydney, n.S.W., 2102 Australia) kullanılmıştır. Yöntem, McCleary and Glennie-Holmes (1985), McCleary and Codd (1991), McCleary and Mugford (1992) tarafından geliştirilen yöntemlerin modifiye edilmiş şeklidir ve McCleary metodu olarak bilinmektedir.

Fitik asit analizi: Örneklerdeki fitik asitin Fe^{+3} ile çözünmez formu olan demirfitat şeklinde çöktürülüp arda kalan yani çökemeyen Fe^{+3} miktarının bipyridine ile oluşturduğu rengin spektrofotometrik olarak ölçülmesi esasına dayalı bir yöntem kullanılmıştır. Bu ölçüm miktarı ile fitik asite bağlanıp çöken Fe^{+3} miktarı da dikkate alınarak fitik asit konsantrasyonu hesaplanmaktadır (Haug ve Lantzs, 1983).

Makarna pişme testleri

Analizler için 4 cm uzunluğunda kesilen makarnalardan 25 g tartılarak 400 ml'lik beherde kaynamakta olan su içerisine atılmış, ağızları saat camı ile kapatılarak hot plate üzerinde zaman zaman karıştırmak suretiyle pişirilmiştir. Pişme test parametrelerinden olan hacim artışı, ağırlık artışı ve pişme kaybı analizleri Köksel vd. (2000) tarafından bildirilen metoda göre yapılırken, toplam organik madde (TOM) analizi ise D'Egidio vd. (1982)'nin bildirdiği metoda göre yapılmıştır.

Duyusal analiz

Pişmiş makarnalarda duyusal analiz Köksel vd. (1992)'nin bildirdiği metoda göre gerçekleştirilmiştir. Bu yöntemde göre 100 g spagetti kırılmadan kaynamakta olan 1 litre tuzsuz su içerisinde 13 dakika sabit süreyle pişirilmiştir. Pişirme sırasında makarnalar her 4 dakikada bir karıştırılmıştır. Süre sonunda pişen makarna gözenek açıklığı 2 mm ve çapı 20 cm olan plastik elekte 15 saniye yavaşça sallanarak süzölmüştür. Süzölen makarna porselen bir tabak içerisine alınıp 6. dakikada yüzeyinin nişastalı olup olmadığına parmakla, iki cam levha arasında ezerek setliğine, içerisinde damar halinde pişmemiş kısım kalıp kalmadığına bakılmıştır. 9. dakika sonunda ise makarna elle kaldırılıp bırakılarak birbirine yapışıp yapışmadığına göre kümeleşme durumu kontrol edilmiştir. Kaliteli makarna pişikten sonra birbirine yapışmamalı, başlangıçtaki şeklini ve rengini muhafaza etmeli, dayanıklı ve elastik olmalıdır. Bu yöntemde puanlama değerleri her özellik (yapışkanlık, sertlik, kümeleşme) için 0 ile 100 arasında olup, 3 uzman panelist tarafından yapılan değerlendirilmenin ortalaması verilmiştir.

Tekstür analizleri

Kuru ve pişmiş makarnalarda tekstürel analizler TA-XT2i Tekstür Analiz cihazıyla (Stable Micro Systems Ltd., Godalming, Surrey, UK) gerçekleştirilmiştir. Kuru makarnalarda kırılma direnci testi (breaking strength) Sözer (2006)'nin bildirdiği metoda göre yapılırken, pişmiş makarnalarda tekstür profil analizleri (Texture Profile Analysis-TPA) Sozer vd. (2007) tarafından bildirilen metoda göre yapılmıştır. Kırılma direnci analizi için üç noktalı bükme testi tekniği (Pre-test speed: 1 mm/s, test speed: 1 mm/s, post-test speed: 10 mm/s, test distance: 30 mm, trigger value: 5 g) kullanılmıştır. 5 cm boyunda kesilmiş makarna 2 cm aralıklı iki dik alüminyum bariyer üzerine yerleştirilerek orta noktasına doğru 1 mm/s hızında kuvvet uygulanmıştır. Kırılma noktasındaki maksimum güç Newton (N) olarak kaydedilmiştir. TPA için 10 g makarna (10 cm boyunda kesilmiş) örneği 200 ml saf suda 12 dakika sabit sürede pişirilmiştir. Pişirilen makarnalar yavaş bir şekilde buhner hunisinde süzölüp 5 dakika soğutulmuş, daha sonra kurutma

kağıdı ile fazla suyu alınmıştır. Bu şekilde hazırlanan 3 adet makarna şeridi birbirine bitişik şekilde cihazın çelik tablasına yerleştirilmiş ve analize başlanmıştır. TPA, P/36R donanımı ile (Pre-test speed: 3 mm/s, test speed: 1 mm/s, post-test speed: 1 mm/s, test distance: 1 mm, trigger type: Auto (Force), trigger force: 5 g) gerçekleştirilmiştir. Elde edilen kuvvet-zaman eğrisinden sertlik, yapışkanlık, esneklik ve çignenebilirlik parametreleri belirlenmiştir.

İstatistiksel analizler

Sonuçların istatistiksel olarak değerlendirilmesinde IBM SPSS Statistics 23

paket programı kullanılmıştır. Sonuçlar için tek yönlü ANOVA istatistik modeli uygulanarak grup ortalamaları arasındaki fark belirlenmiş ve farklılıklar $P \leq 0.05$ düzeyinde Duncan testi ile belirlenmiştir.

SONUÇ ve TARTIŞMA

Spagetti üretiminde kullanılan irmik ve tam arpa ununun özellikleri

Hammadde özellikleri son ürün kalitesini doğrudan etkilemektedir. Spagetti üretiminde hammadde olarak kullanılan irmik ve tam arpa ununun kimyasal, besinsel ve renk özelliklerine ait değerler Çizelge 1’de verilmiştir.

Çizelge 1. Hammadde özellikleri

Table 1. Raw material properties

Özellikler <i>Properties</i>	İrmik <i>Semolina</i>	Tam arpa unu <i>Whole barley flour</i>
Kül (%) [†] <i>Asb (%)</i> [†]	0.86±0.03	1.96±0.13
Protein (%) [†] <i>Protein (%)</i> [†]	11.40±0.35	15.19±0.30
Toplam besinsel lif (%) [†] <i>Total Dietary Fiber (%)</i> [†]	2.36±0.06	23.61±0.13
Fitik asit (mg/g) [†] <i>Phytic acid (mg/kg)</i> [†]	1.82±0.06	3.52±0.10
β-glukan (%) [†] <i>β-glucan (%)</i> [†]	0.19±0.01	3.85±0.00
L*	85.98±0.05	83.00±0.15
a*	1.43±0.01	1.49±0.04
b*	22.12±0.06	13.50±0.01
Na (mg/kg)	120.00±0.35	188.00±2.76
K (mg/kg)	2071.00±14.85	3405.00±44.55
Ca (mg/kg)	254.00±18.03	274.00±8.27
Mg (mg/kg)	421.00±6.58	870.00±33.57
Fe (mg/kg)	18.60±0.94	29.50±1.22
Cu (mg/kg)	3.05±0.66	3.00±0.59
Zn (mg/kg)	14.00±0.10	19.00±1.51

[†]Kuru maddede hesaplanmıştır

[†]Calculated in dry matter

Üretimde kullanılan irmiğin kül ve protein değerleri sırasıyla %0.86 ve %11.40 olarak tespit edilmiş ve bu değerlerin Türk Gıda Kodeksi İrmik Tebliği (Anonymous, 2002b)’nde belirtilen değerler açısından uygun olduğu görülmüştür. İrmikte ve son ürün olan makarnada açık ve

parlak bir sarı renk istenilen bir özelliktir ve makarnalık buğday bütün buğdaylar arasında yeterli miktarda ve doğal sarı renk pigmenti (karotenler ve ksantofiller) içermesi nedeniyle eşsizdir (Hailu and Merker, 2008). İrmik örneğinin renk değerlerine bakıldığında özellikle

makarna için önem taşıyan b* değerinin istenen düzeyde olduğu görülmektedir (Çizelge 1). Coşkun vd. (2010), Güneydoğu Anadolu Bölgesi'nde yetiştirilen 6 makarnalık buğday çeşidine ait irmiklerde b değerini 21.12 ile 25.88 arasında bulmuşlardır. Madenci (2017), makarna üretiminde kullandığı buğday irmiğine ait L*, a* ve b* değerlerini sırasıyla 88.11, -1.73 ve 22.53 olarak bildirmiştir. İrmikte saptanan toplam besinsel lif, fitik asit ve β -glukan içeriklerinin arpa ununda saptanan değerlerden düşük olduğu görülmüştür. İrmikte belirlenen toplam besinsel lif ve β -glukan değerleri daha önce yapılan çalışmalarda (Cleary ve Brennan, 2006; Marconi vd., 2000; Marconi vd., 1999) bildirilen değerlere yakın bulunmuştur. Çizelge 1'de görülebileceği gibi irmik örneğinde potasyum (K) en fazla, bakır (Cu) en az miktarda saptanmıştır. Matsuo (1996), irmikte potasyum miktarının 1976 mg/kg, magnezyum miktarının 690 mg/kg ve kalsiyum miktarının 190 mg/kg olduğunu bildirmiştir. Köse ve Mut (2019), on üç farklı arpa çeşidinin element içeriklerini belirledikleri çalışmalarında K miktarını 3166.7-5483.2 mg/kg, Ca miktarını 334.6-802.7 mg/kg, Na miktarını 409.2-670.2 ve Mg miktarını 853.8-1604.7 mg/kg olarak belirlemişlerdir. Bu literatür sonuçlarıyla karşılaştırıldığında irmik ve arpa ununda bulduğumuz sonuçların yaklaşık olarak benzerlik gösterdiği söylenebilir.

Çizelge 1'den de görülebileceği gibi arpa ununun tüm kimyasal ve besinsel içeriklerinin yanı sıra mineral içeriklerinin de buğday irmiğinden oldukça yüksek olduğu görülmüştür. Özellikle toplam besinsel lif ve β -glukan değerleri arpa ununda sırasıyla %23.61 ve %3.85 olarak saptanırken buğday irmiğinde %2.36 ve %0.19 olarak saptanmıştır. Yapılan bir çalışmada, kavuzsuz arpa veya kabuğu soyulmuş arpa tanesinin %11-20 arasında toplam besinsel lif içerdiği, bunun %11-14'ünün çözünemeyen besinsel lif ve % 3-10'unun çözünür besinsel lif olduğu rapor edilmiştir. Aynı araştırmacılar tam arpa tanesinin %4.0-9.0 arasında β -glukan içerdiğini bildirmişlerdir (Baik ve Ulrich, 2008). Panfili vd. (2008)'in yaptığı bir çalışmada kabuğu soyulmamış arpada β -glukan değerini % 4.34 olarak bulmuşlardır. Yeung ve Vasanthan (2001),

arpada kabuk soyma sayısına bağlı olarak β -glukan değerinin arttığını bildirdikleri çalışmalarında kabuğu soyulmamış arpada β -glukan değerini % 5.9 olarak saptamışlardır. Spagetti üretiminde katkı olarak kullanılan tam arpa ununda belirlenen kül (%1.96) ve protein (%15.19) değerlerinin de literatürde (Yalçın ve Çelik, 2006; Helm ve de Francisco, 2004) bildirilen değerlerle uyum içerisinde olduğu bulunmuştur. Arpa ununun renk sonuçlarına bakıldığında L* ve a* değerleri açısından irmikle benzer olduğu ancak b* değeri bakımından irmikten daha az sarı olduğu söylenebilir. Tahıl tanelerinin temel depo fosfor bileşeni olan fitik asit değeri Çizelge 1 incelendiğinde arpa ununda 3.52 mg/g olarak tespit edilirken, irmikte 1.82 mg/g olarak tespit edilmiştir. Yapılan bir çalışmada, fitik asitin arpanın alöron tabakasında ve embriyosunda yoğunlaştığı saptanmıştır (O'Dell vd., 1972). Dai vd. (2007), 2 yıl 7 lokasyonda 100 arpa genotipinde yaptıkları çalışmada fitik asit içeriğinin birinci yılda 1.19 mg/g ile 8.72 mg/g arasında değiştiğini, ikinci yılda ise 1.00 mg/g ile 6.19 mg/g arasında değiştiğini bildirmişlerdir. Köksel vd. (1999), prosesin ve pişirmenin arpa bulgurunun kimyasal kompozisyonuna etkisi üzerine yaptıkları çalışmalarında Bülbül 89 arpa çeşidinde element içeriklerini sırasıyla Fe (24 ppm), Cu (4.9 ppm), Zn (22 ppm), Mn (83 ppm), Ca (320 ppm) ve Mg (840 ppm) olarak belirlemişlerdir. Çizelge 1 incelendiğinde tam arpa ununda bulunan element içeriklerinin bu çalışmayla yaklaşık uyum içinde olduğu söylenebilir.

Spagetti örneklerinin kimyasal, fonksiyonel ve renk özellikleri

Farklı oranlarda tam arpa unu ilaveli pişmemiş makarnaların ve kontrol makarnasının kül ve protein miktarı sonuçları Çizelge 2'de gösterilmiştir. Buna göre, örneklerin kül değerleri arpa unu ilave oranının artışına bağlı olarak yükselmiştir. Değerlerdeki yükseliş istatistiksel olarak da önemli bulunmuştur ($P \leq 0.05$) Pişmemiş tüm makarna örneklerinde kül değerleri %0.88-%1.51 arasında değişmiş ve en düşük değer %0.88 ile kontrol örneğinde saptanmıştır.

Çizelge 2. Spagetti örneklerinin kimyasal, fonksiyonel ve renk özellikleri[‡]
 Table 2. Chemical, functional and color properties of spaghetti samples[‡]

Özellikler Properties	Tam arpa unu oranı (%) Whole barley flour ratio (%)					
	0	10	20	30	40	50
Kül (%) [†] Ash (%) [†]	0.88±0.06 ^c	1.02±0.04 ^d	1.14±0.08 ^c	1.29±0.07 ^b	1.42±0.05 ^a	1.51±0.05 ^a
Protein (%) [†] Protein (%) [†]	12.43±0.20 ^d	12.67±0.11 ^{cd}	12.85±0.08 ^{bc}	12.90±0.08 ^{ab}	13.00±0.05 ^{ab}	13.11±0.13 ^a
Toplam besinsel lif (%) [†] Total dietary fiber (%) [†]	1.60±0.00 ^f	3.70±0.44 ^c	4.59±0.50 ^d	6.62±0.57 ^c	8.18±0.34 ^b	9.69±0.60 ^a
β-glukan (%) [†] β-glucan (%) [†]	0.18±0.05 ^f	0.60±0.09 ^e	1.11±0.01 ^d	1.58±0.10 ^c	2.19±0.02 ^b	2.44±0.06 ^a
Fitik asit (mg/g) [†] Phytic acid* (mg/kg) [†]	1.23±0.03 ^f	1.36±0.03 ^c	1.43±0.07 ^d	1.55±0.03 ^c	1.61±0.01 ^b	1.74±0.03 ^a
L*	50.98±0.51 ^a	45.33±0.60 ^b	43.58±0.30 ^b	40.30±2.21 ^c	39.04±0.55 ^c	38.00±0.48 ^c
a*	2.43±0.12 ^c	4.99±0.64 ^b	6.12±0.30 ^b	7.29±0.51 ^a	7.34±0.17 ^a	7.35±0.38 ^a
b*	29.93±0.50 ^a	26.81±1.15 ^b	24.25±1.17 ^c	21.48±1.43 ^d	19.48±1.94 ^e	17.56±2.44 ^f

[‡]Aynı satırda farklı harflerle gösterilen ortalamalar arasındaki fark istatistiksel olarak önemlidir ($P \leq 0.05$)

^{*}The difference between the means shown with different letters on the same line is statistically significant ($P \leq 0.05$)

[†]Kuru maddede hesaplanmıştır

[‡]Calculated in dry matter

Makarnaların protein miktarları incelendiğinde, kontrol örneğinin kuru madde üzerinden protein miktarı %12.43 olarak belirlenirken, tam arpa unu ilaveli pişmemiş makarnaların kuru madde üzerinden protein miktarları %12.67-13.11 arasında değişmiştir (Çizelge 2). Çizelgeden de görüldüğü gibi arpa unu ilave oranının artışına bağlı olarak pişmemiş makarnaların protein miktarlarında artış olmuştur. Arpa unu ilaveli makarnalarda en yüksek protein miktarı %50 arpa unu ilaveli örnekte saptanırken düşük protein değeri %10 arpa unu ilaveli örnekte saptanmıştır. Kontrol ve arpa unu ilaveli pişmemiş makarnaların protein değerleri arasındaki fark istatistiksel olarak da önemli bulunmuştur ($P \leq 0.05$). Köten vd. (2014), Türkiye'de üretilen makarnaların kimyasal kompozisyonu üzerine yaptıkları çalışmalarında, makarna örneklerinde kül miktarını %0.69-1.18 ve protein miktarını da %9.53-11.73 arasında tespit etmişlerdir. Türk Gıda Kodeksi Makarna Tebliği'ne göre, sade ve zenginleştirilmiş makarnaların protein miktarının kuru madde üzerinden en az %10.50, tam buğday makarnasının en az %11.0, tam buğday makarnasının kül miktarının ise kuru madde

üzerinden en çok %2.0 olması gerekmektedir (Anonymous, 2002a). Bu çalışmada, tüm makarna örneklerinin bu iki parametre açısından Türk Gıda Kodeksi Makarna Tebliği'ne uygun olduğu görülmüştür. Marconi vd. (2000)'nin arpa soyma yan ürünlerini kullanarak β-glukan miktarı bakımından zenginleştirilmiş makarna çalışmasında, kontrol makarnasında protein miktarını %12.20, zenginleştirilmiş makarnalarda protein miktarını %15.3-18.5 arasında, kül miktarlarını ise kontrol makarnasında %0.73, zenginleştirilmiş makarnalarda %1.69-1.82 arasında tespit etmişlerdir.

Fonksiyonel bileşen olarak nitelendirilebilen toplam besinsel lif, β-glukan ve fitik asit içeriği bakımından makarna örneklerinde yapılan analiz sonuçları Çizelge 2'de sunulmuştur. Makarna örneklerinde toplam besinsel lif değerleri %1.06 ile %9.69 arasında değişirken, β-glukan ve fitik asit değerleri sırasıyla %0.18-2.44 ve 1.23 -1.74 mg/g aralıklarında değişmiştir. Makarna formülasyonuna tam arpa unu ilavesi tüm katkılı örneklerin besinsel lif, β-glukan ve fitik asit miktarlarında kontrol örneğine göre önemli bir

artışa neden olmuştur ($P \leq 0.05$). Arpa unu ilave oranı arttıkça makarna örneklerinde bu parametrelerin tümünde artış olmuştur. En yüksek toplam besinsel lif (%9.69), β -glukan (%2.44) ve fitik asit (1.74 mg/g) içerikleri %50 arpa unu ilaveli makarna örneğinde tespit edilmiştir. Fitik asitin bitki için çok önemli fonksiyonları olmasına karşın insan vücudunda bir takım olumsuzlukları bulunmaktadır. Bunların başında Ca, Fe, Zn, Mn gibi bazı esansiyel minerallerle kompleks oluşturarak bunların absorpsiyonunu engellemesi gelir. Ayrıca fosforun büyük bir kısmını fitat fosforu olarak bünyesinde bağlayarak veya bazı amino asitlerle interaksiyona girerek de etkili olabilmektedir (Dendougui ve Schwedt, 2004; Egli vd., 2004; Hurrell, 2004). Bu açıdan bakıldığında gıdalarda miktarının düşük olması istenir. Ancak son yıllarda fitik asidin insan sağlığı üzerindeki etkisi konusunda yapılan çalışmalar fitik asidin antikanserojen ve antioksidan etkisi nedeniyle pozitif etkilere de sahip olduğunu göstermiştir (Tolay vd., 2005). Bashir vd. (2012), yağı alınmış soya unu ile nohut unu katkılı makarna çalışmalarında üretilen makarnalardaki diyet lif oranlarını %4.04 ile %4.30 arasında belirlemişlerdir. Güvendi (2011) besinsel lif ve antioksidan zengin tahıllardan geleneksel yöntem ile erişte üretimi üzerine yaptığı tez çalışmasında, kontrol eriştesinde toplam besinsel lif miktarını %5.64, erişte formülasyonuna kavuzsuz arpa unu ilave ederek (%25, 50, 100 oranlarında) yaptığı erişteelerde toplam besinsel lif miktarlarını sırasıyla %5.6, %6.19 ve %7.28 olarak belirlemiştir. Aynı çalışmada, β -glukan miktarları kavuzsuz arpa unu ilaveli erişteelerde sırasıyla %1.25, %2.02 ve %2.66 olarak saptanmıştır. Yapılan diğer bir çalışmada kontrol makarna örneğinde β -glukan miktarı %0.29 olarak bulunurken %30 ve %50 oranında arpa unu ile zenginleştirilmiş makarnalarda sırasıyla %2.93 ve %5.00 olarak bulunmuştur (De Paula vd., 2017). Çalışmamızda üretilen makarnaların toplam diyet lif ve β -glukan miktarları bu çalışmalarla benzer bulunmuştur.

Spagetti örneklerinin element içerikleri

Arpa mineral madde bakımından oldukça zengin olup, insan ve hayvan beslenmesinde hayati bir

öneme sahiptir. Mineral maddeler doku ve organların yapısına katılarak, vücutta asit baz dengesini ve osmotik dengeyi düzenlerler. Ayrıca, bazı vitamin, hormon ve enzimlerin yapısına katılarak metabolik faaliyetlerin yerine getirilmesinde, kas ve sinirlerin uyarılmasında görev alırlar. Genetik farklılıklar ve çevre faktörleri arpanın mineral madde içeriğine etki eden iki ana temel faktördür (Köse ve Mut, 2019). Arpa unu katkılı spagetti örneklerinin element içerikleri Çizelge 3'te verilmiştir. Çizelge incelendiğinde arpa unu ilave oranının artışına bağlı olarak değerlerde artış gözlenmiştir. Bu artış istatistiksel olarak da önemli bulunmuştur ($P \leq 0.05$). Spagetti örneklerinde en fazla bulunan elementin K olduğu, en az bulunan elementin ise Cu olduğu çizelgeden de görülmektedir. En düşük K miktarı 2089 mg/kg ile kontrol örneğinde tespit edilirken, en yüksek değer 3726 mg/kg ile %50 arpa unu ilaveli makarna örneğinde tespit edilmiştir. Bakla ve kinoa unu ilaveli mısır makarnalarının kalite özelliklerinin araştırıldığı bir çalışmada kontrol makarna örneğinde Zn ve Fe miktarı sırasıyla 5.4 mg/kg ve 39.0 mg/kg olarak bulunmuştur. Aynı çalışmada %30 bakla unu ilaveli makarna örneğinde Zn miktarı 17.3 mg/kg, Fe miktarı 84.8 mg/kg; %20 kinoa unu ilaveli makarna örneğinde Zn miktarı 15.4 mg/kg ve Fe miktarı 58.0 mg/kg olarak tespit edilmiştir (Gimenez vd., 2016).

Silva vd. (2016) tarafından yapılan çalışmada kahverengi pirinç ve mısır unu karışımları ile hazırlanan glutensiz makarna örneklerinin Ca içerikleri 59.1-84.1 mg/kg, Fe içerikleri 14.4-19.5 mg/kg, Mg içerikleri 775-1070 mg/kg ve K içerikleri 1643.1-2008.0 mg/kg olarak saptanmıştır. Çalışmamızda tam arpa unu ilaveli makarnalarda belirlenen element içeriklerinin literatürde bildirilen değerlere benzer ve yakın olduğu görülmüştür.

Spagetti örneklerinin pişme özellikleri

Tam arpa unu ilavesi ile değişik formülasyonlarda elde edilen makarnaların hacim artışı, ağırlık artışı, pişme kaybı ve toplam organik madde (TOM) gibi pişme kalitesi özelliklerine ilişkin sonuçlar Çizelge 4'te verilmiştir.

Çizelge 3. Spagetti örneklerinin element içerikleri*
Table 3. Element contents of spaghetti samples*

Özellikler Properties	Tam arpa unu oranı (%) Whole barley flour ratio (%)					
	0	10	20	30	40	50
Na (mg/kg)	123.33±1.53 ^f	140.33±2.52 ^e	158.17±1.26 ^d	178.67±2.52 ^c	197.50±2.29 ^b	217.33±3.51 ^a
K (mg/kg)	2089.00±9.00 ^f	2403.00±7.00 ^e	2740.00±12.49 ^d	3049.00±46.36 ^c	3412.00±18.52 ^b	3726.00±38.79 ^a
Ca (mg/kg)	271.00±3.00 ^e	292.67±2.52 ^e	314.33±2.08 ^d	349.00±2.65 ^c	372.00±2.65 ^b	399.67±1.53 ^a
Mg (mg/kg)	430.33±1.53 ^f	515.67±2.08 ^e	601.67±3.06 ^d	690.33±2.52 ^c	782.67±3.06 ^b	865.00±4.58 ^a
Fe (mg/kg)	19.52±0.11 ^d	27.80±1.26 ^c	30.66±2.52 ^c	36.83±1.04 ^b	40.16±0.76 ^a	43.30±1.53 ^a
Cu (mg/kg)	3.10±0.03 ^f	3.42±0.03 ^e	3.73±0.02 ^d	4.05±0.03 ^c	4.37±0.02 ^b	4.68±0.02 ^a
Zn (mg/kg)	14.01±0.02 ^f	16.27±0.25 ^e	17.95±0.05 ^d	19.76±0.05 ^c	21.64±0.05 ^b	23.55±0.06 ^a

*Aynı satırda farklı harflerle gösterilen ortalamalar arasındaki fark istatistiksel olarak önemlidir ($P \leq 0.05$)

*The difference between the means shown with different letters on the same line is statistically significant ($P \leq 0.05$)

Çizelge 4. Spagetti örneklerinin pişme özellikleri*
Table 4. Cooking properties of spaghetti samples*

Özellikler Properties	Tam arpa unu oranı (%) Whole barley flour ratio (%)					
	0	10	20	30	40	50
Hacim artışı (%) Volume increase (%)	317.23±23.47 ^a	317.07±14.69 ^a	305.55±10.02 ^{ab}	305.05±18.07 ^{ab}	294.55±14.82 ^{ab}	280.55±10.02 ^b
Ağırlık artışı (%) Weight increase (%)	242.55±1.73 ^a	231.70±6.97 ^{ab}	220.82±5.83 ^{bc}	216.83±5.74 ^{bcd}	209.58±3.42 ^{cd}	204.65±5.62 ^d
Pişme kaybı (%) Cooking loss (%)	7.57±0.19 ^d	8.24±0.14 ^c	8.43±0.13 ^{bc}	8.74±0.14 ^b	9.16±0.14 ^a	9.28±0.22 ^a
TOM (%)**	1.37±0.04 ^d	1.43±0.05 ^c	1.45±0.05 ^c	1.50±0.05 ^{bc}	1.62±0.02 ^{ab}	1.70±0.03 ^a

*Aynı satırda farklı harflerle gösterilen ortalamalar arasındaki fark istatistiksel olarak önemlidir ($P \leq 0.05$)

*The difference between the means shown with different letters on the same line is statistically significant ($P \leq 0.05$)

**Toplam organik madde

**Total organic matter

Spagetti örneklerinin hacim artışı değerleri %280.55 ile %317.23 arasında değişmiştir. Arpa ilave oranının hacim artışı değerleri üzerine etkisi istatistiksel olarak önemli bulunmuştur ($P \leq 0.05$). Katkı oranının artışına bağlı olarak hacim artışı değerlerinde düşüş gözlenmiştir. En yüksek hacim artışı değerine (%317.23) kontrol örneği sahip olurken arpa unu ilaveli spagetti örneklerinde en yüksek değere (%317.07) %10 arpa unu ilaveli spagetti örneği sahip olmuştur. En düşük hacim

artışı değeri %280.55 ile %50 arpa unu ilaveli spagetti örneği sahip olmuştur. Çizelge 4'ten de görülebileceği gibi arpa katkılı spagetti örneklerinin su absorpsiyon değerleri %231.5 ile %242.55 arasında değişmiş ve en yüksek ağırlık artışı değeri kontrol örneğinde saptanmıştır. Katkılı makarnalarda ağırlık artışı kontrole göre düşük bulunmuştur. Ağırlık artışı arpa unu ilave oranı arttıkça azalış göstermiş ve bu durum istatistiksel olarak da önemli bulunmuştur (P

≤ 0.05). Isısal işlemler protein moleküllerinin denatürasyonuna (molekül ağlarının açılmasına) sebep olmaktadır. Bu yüzden pişirme sırasında denatüre olan protein moleküllerinin içindeki fonksiyonel bileşenler açığa çıkarak protein molekülünün yüzey hidrofobikliğini artırmaktadırlar (Bergman vd., 1994). Makarna örneklerindeki ağırlık artışı değerlerinin düşmesinin bu durumdan kaynaklandığı düşünülmektedir. Yani pişirme ile arpa protein moleküllerinin su çekme kapasitesinde bir düşüş olmuş ve dolayısıyla ağırlık artışında azalma görülmüştür. Pınarlı vd. (2004)'nın buğday embriyosu katkılı makarna üzerine yaptıkları çalışmada embriyo katkılı örneklerde ağırlık artışı kontrol örneğine göre daha düşük bulunmuştur. Yapılan diğer çalışmalarda (Gallegos-Infante vd., 2010; Petitot vd., 2010; Wood, 2009) da benzer sonuçlar bildirilmiştir. Suya geçen madde miktarı (pişme kaybı), makarnanın değerlendirilmesinde en önemli kalite kriterlerinden birisidir. İyi kaliteli bir makarnanın pişirme sırasında dağılıp parçalanmaması, şeklini koruması ve diri özellikte olması, dolayısıyla suya geçen madde miktarının az olması istenmektedir (Köksel vd., 2000). Suya geçen madde miktarının yüksek olması nişastanın fazla çözüldüğünü ve makarnanın pişme toleransının düşük olduğunu ifade etmektedir. Farklı oranlarda arpa unu içeren spagetti örneklerinin pişme kaybı değerleri %7.69 ile %9.28 arasında değişmiş olup kontrol örneğinden yüksek bulunmuştur. Arpa katkı oranı arttıkça suya geçen madde miktarında da artış olmuştur ($P \leq 0.05$). İrmiğe arpa unu katılması ile formülasyonda zayıf bir gluten ağının oluşması pişme kaybına neden olmuş olabilir. Bu durum birçok araştırmacının (Nasehi vd., 2009; Doxastakis vd., 2007; Manthey ve Hall, 2007; Basman vd., 2006; Manthey vd., 2004) bulgularıyla benzerlik göstermiştir.

TOM analizi, pişmiş spagettinin yüzeyinde bulunan ve yıkama suyuna geçen nişasta ve diğer organik maddelerin belirlenmesi esasına dayanır. Makarna yüzeyinde fazla miktarda madde bulunması TOM değerinin yüksek olması anlamına gelmektedir (D'Egidio ve Nardi, 1996). Bu analizi geliştirerek değerlendirme kriterlerini belirleyen araştırmacılar tarafından spagetti kalitesi

eğer TOM değeri 1.4'ten küçükse çok iyi, 1.4-2.1 arasında ise iyi ve 2.1 den büyükse düşük kaliteli şeklinde ifade edilmiştir (D'Egidio vd., 1982). Aynı araştırmacılar ve diğer bazı araştırmacılar TOM değeri ile duyu testler arasında önemli düzeyde korelatif ilişkinin bulunduğunu bildirmişlerdir (Aktan vd., 1993). Çizelge 4'e bakıldığında TOM değerleri 1.37 ile 1.70 arasında değişmiş ve arpa katkılı spagetti örneklerinde TOM miktarı kontrolden daha yüksek bulunmuştur. En düşük TOM değeri (%1.37) kontrol örneğinde belirlenmiştir. Özderen vd. (2008) Svevo durum buğday çeşidinin irmiğinden ürettikleri spagettide TOM değerini 1.27 olarak saptamışlardır. TOM değerinin yüksek çıkmasının arpa unu ilavesi makarnalarda gluten ağının zayıflamasından dolayı pişme sırasında suya daha fazla madde geçişinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Spagetti örneklerinin tekstürel özellikleri

Çalışmada pişmemiş spagetti örneklerinin kırılma özelliği, pişmiş spagetti örneklerinin ise Tekstür Profil Analizi (TPA) metodu kullanılarak sertlik, yapışkanlık, elastiklik ve çignenebilirlik özellikleri incelenmiştir. Değişik oranlarda arpa unu katılarak üretilen spagetti örneklerinin tekstürel özelliklerine ilişkin bulgular Çizelge 5'te verilmiştir. Çizelgeden de görülebileceği gibi arpa unu ilave oranının artışına bağlı olarak kırılma değerlerinin arttığı (uygulanan kuvvetin az olması) saptanmıştır. Saptanan bu değişimler istatistiksel olarak da önemli bulunmuştur ($P \leq 0.05$). Değerlere bakıldığında en kırılma örneğinin %50 arpa unu katkılı örneğin, en az kırılma örneğinin ise kontrol örneğinin olduğu belirlenmiştir. Arpa unu katkılı örneklerin daha kırılma olması kepek içermesinden dolayı spagetti çubuklarının sıkı yapısının bozulmasıyla açıklanabilir.

Makarna sertliği pişme sırasında nişasta granüllerinin hidrasyonu ve daha sonra kısmen denatüre olmuş protein ağı içerisine gömülmesiyle ilişkilendirilebilen bir kavramdır (Brennan vd., 2004). Çizelge 5 incelendiğinde arpa unu katkılı spagettilerin sertliği katkı oranının artışına bağlı olarak düşmüştür ($P \leq 0.05$). Bu durum literatürle (Cleary ve Brennan, 2006; Manthey ve Schorno, 2002; Marconi vd., 2000) de uyum içerisinde bulunmuştur. Sertlik değerindeki azalma spagetti

formülasyonuna arpa katılmasıyla gluten kuvvetinin azalmasıyla açıklanabilir. Arpa unu ilave oranının artışına bağlı olarak spagetti örneklerinin sertliği 33.47 N'dan 28.02 N'a

düşmüş ve tüm örneklerin sertlik değerleri kontrol örneğinden düşük bulunmuştur. Kontrole en yakın sertliğe %10 arpa unu katkılı spagetti örneği sahip olmuştur.

Çizelge 5. Spagetti örneklerinin tekstürel özellikleri*
Table 5. Textural properties of spaghetti samples*

Özellikler Properties	Tam arpa unu oranı (%) Whole barley flour ratio (%)					
	0	10	20	30	40	50
Kırılgenlik (N)** Fracturability**	1.83±0.13 ^a	1.54±0.02 ^{ab}	1.41±0.08 ^{bc}	1.25±0.16 ^{bc}	1.19±0.13 ^c	1.11±0.07 ^c
Sertlik (N) Hardness	38.54±0.73 ^a	33.47±0.45 ^b	31.79±0.80 ^c	29.77±0.62 ^{cd}	28.81±0.87 ^d	28.02±0.52 ^d
Yapışkanlık Adhesiveness	-0.65±0.03 ^a	-0.76±0.04 ^b	-0.83±0.01 ^{bc}	-0.88±0.01 ^{cd}	-0.96±0.06 ^d	-1.07±0.06 ^e
Esneklik Springiness	0.94±0.01 ^a	0.94±0.01 ^a	0.94±0.01 ^a	0.95±0.00 ^a	0.94±0.00 ^a	0.94±0.01 ^a
Çiğnenebilirlik Chewiness	28.79±1.13 ^a	24.86±3.68 ^{ab}	25.93±1.47 ^{ab}	22.85±1.05 ^b	21.41±1.62 ^b	21.51±0.30 ^b

*Aynı satırda farklı harflerle gösterilen ortalamalar arasındaki fark istatistiksel olarak önemlidir ($P \leq 0.05$)

*The difference between the means shown with different letters on the same line is statistically significant ($P \leq 0.05$)

**Pişmemiş makarna örneklerinde belirlenmiştir.

**It was determined in uncooked pasta samples.

Yapışkanlık (adhesiveness), pişmiş makarnanın damak, dil, diş ve parmaklara yapışma durumu olarak ifade edilir (D'Egidio ve Nardi, 1996). Çizelgeden de görülebileceği gibi arpa unu katkılı spagetti örneklerinin yapışkanlığı katkı oranının artışına bağlı olarak artmıştır (değerin eksi olarak sıfırdan uzaklaşması). Değerlerdeki bu değişim istatistiksel olarak da önemli bulunmuştur ($P \leq 0.05$). Arpanın kabuğunun soyularak spagettiye katılması ile örneklerin yapışkanlığında azalma saptamıştır. %10 arpa unu katkılı spagetti örneğinde yapışkanlık değeri -0.76 iken %50 arpa unu katkılı örnekte bu değer -1.07'ye yükselmiştir. Bu yükselmenin suya geçen madde miktarındaki artıştan dolayı meydana geldiği düşünülmektedir. Ayrıca bu sonuçlar zenginleştirilmiş makarna ile ilgili yapılan çalışmalarla (Petitot vd., 2010; Wood, 2009; Cleary ve Brennan, 2006) benzerlik göstermiştir.

Esneklik (springiness), bir spagetti örneğine deforme edici gerilme kuvveti uygulanıp kaldırıldığında deforme olmuş makarnanın ilk durumuna geri dönme derecesini ifade eder

(D'Egidio ve Nardi, 1996). Arpa unu ilave oranının artışına bağlı olarak örneklerin elastiklik değerleri birbirine yakın bulunmuştur ($P > 0.05$).

Çizelge 5'ten arpa unu katkılı spagetti örneklerinin çiğnenebilirlik değerlerine bakıldığında kontrol örneğine göre düşük olduğu görülmektedir. Yani spagetti örnekleri arpa katkısı ile daha kolay çiğnenebilir özellik kazanmıştır. Arpa unu ilave oranının artışına bağlı olarak değerler önemli düzeyde azalmıştır ($P \leq 0.05$). Sertlik ile kıvam elastikiyete bağlı bir parametredir (D'Egidio ve Nardi, 1996). Bu nedenle spagetti örneklerinin çiğnenebilirlik değerleri sertlik değerleriyle paralellik göstermiştir.

Spagetti örneklerinin duyuşal özellikleri

Arpa unu katkılı spagetti örneklerinin duyuşal değerlendirmesi D'Egidio vd. (1982) ve Cubadda (1988) tarafından önerilen yöntemlerden yararlanılarak eğitimli 3 panelist tarafından yapılmış ve sonuçlar Çizelge 6'da verilmiştir. Duyusal analiz sonuçlarına göre örneklerin yapışkanlık, sertlik ve kümeleşme özelliklerine

arpa unu ilave oranının etkili olduğu gözlenmiştir ($P \leq 0.05$). Duyusal analizde yapışkanlık, pişmiş makamanın parmaklara yapışma durumu olarak incelenmiştir. Çizelge 6'dan da görülebileceği arpa unu ilave oranı arttıkça spagetti örneklerinin

yapışkanlık puanlarının azaldığı (yapışkanlığının arttığı) saptanmıştır. En yapışkan spagetti örneği %50 arpa unu katkılı örnek olurken, yapışkanlığı en az olan örnek kontrol örneği olmuştur.

Çizelge 6. Spagetti örneklerinin duyusal özellikleri*
Table 6. Sensory properties of spaghetti samples*

Özellikler** Properties**	Tam arpa unu oranı (%) Whole barley flour ratio (%)					
	0	10	20	30	40	50
Yapışkanlık Stickiness	55.00±2.50 ^a	45.83±1.44 ^b	45.00±0.00 ^b	43.33±1.44 ^b	40.83±1.44 ^{bc}	38.33±2.89 ^c
Sertlik Hardness	65.83±1.44 ^a	60.00±2.50 ^b	57.50±2.50 ^{bc}	55.00±2.50 ^{bc}	53.33±2.89 ^{bc}	49.17±3.82 ^c
Kümeleşme Bulkiness	50.83±1.44 ^a	44.17±5.77 ^b	41.67±6.29 ^{bc}	39.17±6.29 ^{bc}	37.50±5.00 ^c	35.83±6.29 ^d

*Aynı satırda farklı harflerle gösterilen ortalamalar arasındaki fark istatistiksel olarak önemlidir ($P \leq 0.05$)

**The difference between the means shown with different letters on the same line is statistically significant ($P \leq 0.05$)

**Puanlama her özellik için 100 puan üzerinden yapılmıştır.

**Scoring was made over 100 points for each feature.

Sertlik, duyusal olarak makarnayı ısırma için gerekli kuvvet olarak tanımlanmaktadır. Arpa katkılı spagettilerin sertlik puanlarına bakıldığında ilave oranının artışına bağlı olarak azalmıştır. En yüksek sertlik puanını 65.83 ile kontrol örneği alırken, en düşük sertlik puanını 49.17 ile %50 arpa unu ilaveli spagetti örneği almıştır.

Kümeleşme, pişmiş makarnanın birbirine yapışma oranıdır. Yapışkanlıkla ilgili bir parametredir (D'Egidio ve Nardi, 1996). Çizelge incelendiğinde örneklerin kümeleşme puanı yapışkanlık puanıyla paralellik göstermiştir. Yani katkı oranının artışıyla örneklerin kümeleşme durumu artmıştır (Verilen puanın sıfıra doğru yaklaşması kümeleşmenin yüksek olduğunu gösterir). Kümeleşme puanı açısından en yüksek puanı (kümeleşme durumu en az) kontrol örneği alırken, en düşük puanı (kümeleşme durumu en fazla) %50 arpa unu katkılı spagetti örneği almıştır. Çalışmada arpa unu katkılı spagetti örneklerinde bulunan duyusal özellik sonuçları daha önce yapılan çalışmalarla (Basman vd., 2006; Manthey ve Schorno, 2002; Marconi vd., 2000) benzerlik göstermiştir.

SONUÇ

Elde edilen veriler ışığında;

Arpanın makarnada doğal bir katkı maddesi olarak belli oranlarda kullanılması ile kabul edilebilir nitelikte makarna yapılabildiği, Arpa unu katkılı spagetti örneklerinde makarna kalitesi ve renk değeri (b^*) irmikten yapılan spagetti örneğinin değerlerinden daha düşük bulunmasına karşın, arpa ununun belli oranlarda katılması ile kabul edilebilir kalitede spagetti üretilebildiği, Arpa unu katkılı tüm spagetti örneklerinde fonksiyonel bileşenler irmikten yapılan kontrol örneğine göre daha yüksek bulunduğu, Makarna kalitesi ve renginin (b^*) kabul edilebilirliği ve ticari olarak üretim dikkate alındığında makarna formülasyonuna tam arpa unu ilavesinin uygun olduğu sonucuna varılmıştır.

Böylece besinsel lif içeriği özellikle β -glukan içeriği yüksek olan ve ülkemizde genellikle hayvan yemi olarak ve biracılıkta değerlendirilen arpanın makarna üretiminde kullanılması ile belirli sağlık sorunu olan kişilerin ihtiyaçlarına da hizmet edilmiş olacaktır. Makarna örneklerinde arpa unu oranının artışına bağlı olarak fitik asit içeriği artmış olması olumlu bir durum olarak düşünülmektedir. Çünkü, son yıllarda fitik asidin insan sağlığı üzerindeki etkisi konusunda yapılan çalışmalar fitik asidin antikanserijen ve antioksidan etkisi

nedeniyle pozitif etkilere de sahip olduğunu göstermiştir (Tolay vd., 2005). Ayrıca bu çalışmanın, kullanılan arpanın değişik fraksiyonlarının da kullanılarak değişik gıdalarda yapılacak araştırmalara ışık tutacağı umulmaktadır.

TEŞEKKÜR

Bu makale Harran Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından 852 proje numarası ile desteklenen “Arpa Unu ile Zenginleştirilen Makarnanın Bazı Besinsel ve Kalite Özelliklerine Etkisi” başlıklı Doktora Tezi esas alınarak hazırlanmıştır. Desteklerinden dolayı Harran Üniversitesi Rektörlüğü’ne ve BAP Koordinasyon Birimi’ne teşekkür ederiz.

ÇIKAR ÇATIŞMASI BEYANI

Yazarlar, bu makale ile ilgili başka kişi veya kurumlar ile çıkar çatışması olmadığını beyan eder.

YAZAR KATKILARI

MK ve AA, araştırmayı tasarladı. MK, makalenin metodoloji, biçimsel analiz, istatistiksel analiz, yazma–orijinal taslak, yazma–inceleme, düzenleme ve görselleştirmesine katkı sunmuştur. AA, proje yönetimi, kavramsallaştırma, metodoloji, biçimsel analiz, yazma–orijinal taslak, yazma–inceleme ve düzenleme, görselleştirme ve danışman olarak katkı sağlamıştır. Yazarlar makalenin son halini okudu ve onayladı.

KAYNAKLAR

AACC, (2000). Approved Methods of the American Association of Cereal Chemists. Approved Methods of Analyses, 10th Edition, The Association: St. Paul, MN.

Aktan, B., Atlı, A., Tuncer, T. (1993). Makarnanın pişirme kalitesinin tesbitinde kullanılan yöntemler arasındaki ilişkiler üzerine bir araştırma. Makarnalık Buğday ve Mamülleri Simpozyumu, 30 Kasım-3 Aralık, Ankara, Türkiye, s. 330-334

Anonymous, (2007a). Healthgrain Background, <http://www.healthgrain.org/pub/chapter-one.php>.

Anonymous, (2007b). Healthful whole grains. <http://www.oznet.k-state.edu/humannutrition/mf2560.pdf>.

Anonymous, (2002a). Türk gıda kodeksi. Makarna tebliği (2002/20). Tarım ve Köyişleri Bakanlığı. 5 Mart 2002 tarih ve 24686 sayılı Resmi Gazete, Ankara.

Anonymous, (2002b). Türk gıda kodeksi. İrmik tebliği (2002/21). Tarım ve Köyişleri Bakanlığı. 5 Mart 2002 tarih ve 24686 sayılı Resmi Gazete, Ankara.

Anonymous, (1990). Official Methods of the Association of Official Analytical Chemists, 15th Edition, Arlington, VA:AOAC, pp. 152-169.

Baik, B.K., Ullrich, S.E. (2008). Barley for food: Characteristics improvement and renewed interest. *J Cereal Sci*, 48(2): 233-242. doi:10.1016/j.jcs.2008.02.002

Bashir, K., Aeri, V., Masoodi, L. (2012). Phytochemical and sensory characteristics of pasta fortified with chickpea flour and defatted soy flour. *IOSR J Environ Sci, Toxicol Food Technol*, 1(5): 34-39. ISSN: 2319-2402, ISBN: 2319-2399

Basman, A., Koxsel, H., Atlı, A. (2006). Effects of increasing levels of transglutaminase on cooking quality of bran supplemented spaghetti. *Eur Food Res Technol*, 223(4): 547-551. doi:10.1007/s00217-005-0235-3

Bergman, C.J., Gualberto, D.G., Weber, C.W. (1994). Development of a high-temperature-dried soft wheat pasta supplemented with cowpea (*Vigna Unguiculata* L. Walp) cooking quality, color and sensory evaluation. *Cereal Chem*, 71(6): 523-527.

Bourne, M.C. (1978). Texture profile analysis. *Food Technol*, 32(7): 62-66

Brennan, C.S., Cleary, L.J. (2005). The potential use of cereal (1→3,1→4)-β-d-glucans as functional food ingredients. *J Cereal Sci*, 42(1): 1-13. doi:10.1016/j.jcs.2005.01.002

Chillo, S., Laverse, J., Falcone, P.M., Protopapa, A., Del Nobile, M.A. (2008a). Influence of the addition of buckwheat flour and durum wheat bran on spaghetti quality. *J Cereal Sci*, 47(2): 144-152. doi:10.1016/j.jcs.2007.03.004

Chillo, S., Laverse, J., Falcone, P.M., Del Nobile, M.A. (2008b). Quality of spaghetti in base amaranthus wholemeal flour added with quinoa,

- broad bean and chick pea. *J Food Eng*, 84(1): 101-107. doi:10.1016/j.jfoodeng.2007.04.022
- Cleary, L., Brennan, C. (2006). The influence of a (1-3)(1-4)- β -D-glucan rich fraction from barley on the physico-chemical properties and in vitro reducing sugars release of durum wheat pasta. *Int J Food Sci Technol*, 41(8): 910-918. doi:10.1111/j.1365-2621.2005.01141.x
- Coşkun, Y., İlkan, A., Köten, M., Coşkun, A. (2010). Güneydoğu Anadolu Bölgesinde yetiştirilen farklı makarnalık buğday çeşitlerinin kalite yönünden değerlendirilmesinde b ve b* renk değerlerinin kullanılabilirliğinin incelenmesi. *HR.Ü.Z.F.Dergisi*, 14(3): 25-29.
- Cubadda, R. (1989). Current research and future needs in durum wheat chemistry and technology. *Cereal Foods World*, 34(2): 206-209.
- Dai, F., Wang, J., Zhang, S., Xu, Z., Zhang, G. (2007). Genotypic and environmental variation in phytic acid content and its relation to protein content and malt quality in barley. *Food Chem*, 105(2): 606-611. doi:10.1016/j.foodchem.2007.04.019
- De Paula, R., Abdel-Aal, E.-S. M., Messia, M. C., Rabalski, I., Marconi, E. (2017). Effect of processing on the beta-glucan physicochemical properties in barley and semolina pasta. *J Cereal Sci*, 75: 124-131. doi:10.1016/j.jcs.2017.03.030
- D'Egidio, M.G., Nardi, S. (1996). *Textural measurement of cooked spaghetti. Pasta and Noodle Technology*: Edited by James E. Kruger, Robert B. Matsuo and Joel W. Dick. AACC St. Paul Minnesota, U.S.A: AACC Inc., pp. 133-157
- D'Egidio, M.G., DeStefanis, E., Fortini, S., Galterio, G., Nardi, S., Sgrulletta, D., Bozzini, A. (1982). Standardization of cooking quality analysis in macaroni and pasta products. *Cereal Foods World*, 27(8): 367-368. ISSN: 0146-6283
- Dendougui, F., Schwedt, G. (2004). In vitro analysis of binding capacities of calcium to phytic acid in different food samples. *Eur Food Res Technol*, 219(4): 409-415. doi:10.1007/s00217-004-0912-7
- Doxastakis, G., Papageorgiou, M., Mandalou, D., Irakli, M., Papalamprou, E., D'Agostina, A., Resta, D., Boschin, G., Arnoldi, A. (2007). Technological properties and non-enzymatic browning of white lupin protein enriched spaghetti. *Food Chem*, 101(1): 57-64. doi:10.1016/j.foodchem.2005.12.054
- Egli, I., Davidsson, L., Zeder, C., Walczyk, T., Hurrell, R. (2004). Dephytinization of a complementary food based on wheat and soy increases zinc, but not copper, apparent absorption in adults. *J Nutr*, 134(5), 1077-1080. doi:10.1093/jn/134.5.1077
- Gallegos-Infante, J.A., Rocha-Guzman, N.E., Gonzalez-Laredo, R.F., Ochoa-Martinez, L.A., Corzo, N., Bello-Perez, L.A., Medina-Torres, L., Peralta-Alvarez, L.E. (2010). Quality of spaghetti pasta containing mexican common bean flour (*Phaseolus vulgaris* L.). *Food Chem*, 119(4): 1544-1549. doi:10.1016/j.foodchem.2009.09.040
- Giménez, M.A., Drago, S.R., Bassett, M.N., Lobo, M.O., Sammán, N.C. (2016). Nutritional improvement of corn pasta-like product with broad bean (*Vicia faba*) and quinoa (*Chenopodium quinoa*). *Food Chem*, 199: 150-156. doi:10.1016/j.foodchem.2015.11.065
- Gül, H. (2007). Mısır ve buğday kepeğinin hamur ve ekmek nitelikleri üzerindeki etkilerinin incelenmesi. Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, Doktora Tezi, Adana, Türkiye, 232 s.
- Güvendi, Ö. (2011). Besinsel lif ve antioksidan zengin tahıllardan geleneksel yöntem ile erişte üretimi. Abant İzzet Baysal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, Bolu, Türkiye, 160 s.
- Hailu, F., Merker, A. (2008). Variation in gluten strength and yellow pigment in Ethiopian tetraploid wheat germplasm. *Genet Resour Crop Ev*, 55(2): 277-285. doi:10.1007/s10722-007-9233-6
- Haug, W., Lantsch, H.J. (1983). Sensitive method for the rapid determination of phytate in cereals and cereal products. *J Sci Food Agri*, 34(12): 1423-1426. doi:10.1002/jsfa.2740341217
- Helm, C.V., de Francisco, A. (2004). Chemical characterization of Brazilian hullless barley varieties, flour fractionation, and protein

- concentration. *Scientia Agricola*, 61(6): 593-597. doi:10.1590/s0103-90162004000600005
- Hurrell, R.F. (2004). Influence of vegetable protein sources on trace element and mineral bioavailability. *J Nutr*, 133(9): 2973S-2977S. doi:10.1093/jn/133.9.2973S
- Köksel, H., Sivri, D., Özboy, Ö., Baflman, A., Karacan, H.D. (2000). *Hububat Laboratuvarı El Kitabı*. Hacettepe Üniversitesi, Mühendislik Fak. Yayın No: 47, Ankara, Türkiye, 106 s. ISBN: 9754910928, 9789754910926
- Köksel, H., Edney, M. J., Özkaya, B. (1999). Barley bulgur: effect of processing and cooking on chemical composition. *J Cereal Sci*, 29(2): 185-190. doi:10.1006/jcrs.1998.0230
- Köksel, H., Atlı, A., Özkaya, H. (1992). Bazı durum buğday çeşitlerinde yetiştirme yerinin elektroforetik özellikler ve makarna pişme kalitesi üzerine etkileri. *Doğa-Türk J Agric For*, 16(3): 593-605.
- Köse, Ö.D.E., Mut, Z. (2019). Yerli ve yabancı bazı arpa (*Hordeum vulgare* L.) çeşitlerinin mineral madde içerikleri. *KSÜ Tarım ve Doğa Derg*, 22(5): 671-677. doi:10.18016/ksutarimdogavi.523982
- Köten, M., Ünsal, A.S., Atlı, A. (2014). Türkiye'de üretilen makarnaların bazı kimyasal bileşimlerinin ve pişme kalitelerinin belirlenmesi. *Gıda*, 39(1): 33-40. doi:10.5505/gida.76376
- Lee, S.C., Prosky, L., Devries, J.W. (1992). Determination of total, soluble, and insoluble dietary fiber in foods-enzymatic-gravimetric method, mes-tris buffer: collaborative study. *J AOAC Int*, 75(3): 395-416. doi:10.1093/jaoac/75.3.395
- Madenci, A.B. (2017). Besinsel lif ve antioksidan maddece zengin bileşenlerin yaş makarnanın bazı kalite özellikleri ve raf ömrü üzerine etkisi. Necmettin Erbakan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, Doktora Tezi, Konya, Türkiye, 203 s.
- Manthey, F.A., Hall, C.A. (2007). Effect of processing and cooking on the content of minerals and protein in pasta containing buckwheat bran flour. *J Sci Food Agric*, 87(11): 2026-2033. doi:10.1002/jsfa.2953
- Manthey, F.A., Yalla, S.R., Dick, T.J., Badaruddin, M. (2004). Extrusion properties and cooking quality of spaghetti containing buckwheat bran flour. *Cereal Chem*, 81(2): 232-236. doi:10.1094/cchem.2004.81.2.232
- Manthey, F.A., Schorno, A.L. (2002). Physical and cooking quality of spaghetti made from whole wheat durum. *Cereal Chem*, 79(4): 504-510. doi:10.1094/cchem.2002.79.4.504
- Marconi, E., Graziano, M., Cubadda, R. (2000). Composition and utilization of barley pearling by-products for making functional pastas rich in dietary fiber and β -glucans. *Cereal Chem*, 77(2): 133-139. doi:10.1094/cchem.2000.77.2.133
- Marconi, E., Carcea, M., Graziano, M., Cubadda, R. (1999). Kernel properties and pasta-making quality of five european spelt wheat (*Triticum spelta* L.) cultivars. *Cereal Chem*, 76(1): 25-29. doi:10.1094/cchem.1999.76.1.25
- Matsuo, R.R. (1996). Durum wheat: its unique pasta-making properties. In: Wheat Production, Properties and Quality by W. Bushuk and V.F. Rasper. Published by Blacic Academic and Professional, an Imprint of Chapman and Hall, p. 173.
- McCleary, B.V., Mugford, D.C. (1992). Interlaboratory evaluation of β -glucan analysis methods. "The changing role of oats in human and animal nutrition". Proceedings of the Fourth International Oat Conference, October 19-23, Adelaide, Australia.
- McCleary, B.V., Cood, R. (1991). Measurement of (1-3), (1-4)- β -D-glucan in barley and oats: a streamlined enzymic procedure. *J Sci Food Agric*, 55: 303-312. doi:10.1002/jsfa.2740550215
- McCleary, B.V., Glennie-Holmes, M. (1985). Enzymic quantification of (1-3), (1-4)- β -D-glucan in barley and malt. *J Inst Brew*, 91(5): 285-295. doi:10.1002/j.2050-0416.1985.tb04345.x
- Nasehi, B., Mortazavi, S.A., Razavi, S.M.A., Mahallati, M.N., Karim, R. (2009). Optimization of the extrusion conditions and formulation of spaghetti enriched with full-fat soy flour based on the cooking and color quality. *Int J Food Sci Nutr*, 60(sup4): 205-214. doi:10.1080/09637480902787601

- O'Dell, B.L., De Boland, A.R., Koirtiyohann, S.R. (1972). Distribution of phytate and nutritionally important elements among the morphological components of cereal grains. *J Agric Food Chem*, 20(3): 718-723. doi:10.1021/jf60181a021
- Ozderen, T., Olanca, B., Sanal, T., Ozay, D.S., Koksel, H. (2008). Effects of suni-bug (*Eurygaster spp.*) damage on semolina properties and spaghetti quality characteristics of durum wheats (*Triticum durum* L.). *J Cereal Sci*, 48(2): 464-470. doi:10.1016/j.jcs.2007.11.004
- Panfili, G., Fratianni, A., Criscio, T. D., Marconi, E. (2008). Tocol and β -glucan levels in barley varieties and in pearling by-products. *Food Chem*, 107(1): 84-91. doi:10.1016/j.foodchem.2007.07.043
- Petitot, M., Boyer, L., Minier, C., Micard, V. (2010). Fortification of pasta with split pea and faba bean flours: Pasta processing and quality evaluation. *Food Res Int*, 43(2): 634-641. doi:10.1016/j.foodres.2009.07.020
- Pınarlı, İ., İbanoğlu, Ş., Öner, M.D. (2004). Effect of storage on the selected properties of macaroni enriched with wheat germ. *J Food Eng*, 64(2): 249-256. doi:10.1016/j.jfoodeng.2003.10.005
- Prosky, L., Asp, N.-G., Schweizer, T. F., Devries, J. W., Furda, I. (1992). Determination of insoluble and soluble dietary fiber in foods and food products: Collaborative study. *J AOAC Int*, 75(2): 360-367. doi:10.1093/jaoac/75.2.360
- Prosky, L., Asp, N.-G., Schweizer, T. F., Devries, J. W., Furda, I. (1988). Determination of insoluble, soluble and total dietary fiber in foods and food products: Interlaboratory study. *J AOAC Int*, 71(5): 1017-1023. doi:10.1093/jaoac/71.5.1017
- Silva, E.M.M. da, Ascheri, J.L.R., Ascheri, D.P.R. (2016). Quality assessment of gluten-free pasta prepared with a brown rice and corn meal blend via thermoplastic extrusion. *LWT - Food Sci Technol*, 68: 698-706. doi:10.1016/j.lwt.2015.12.067
- Slavin, J. (2004). Whole grains and human health. *Nutr Res Rev*, 17(1): 99-110. doi:10.1079/nrr200374
- Sozer, N., Dalgıç, A.C., Kaya, A. (2007). Thermal, textural and cooking properties of spaghetti enriched with resistant starch. *J Food Eng*, 81(2): 476-484. doi:10.1016/j.jfoodeng.2006.11.026
- Sözer, N. (2006). Dirençli nişasta katkılı spagettinin reolojik özellikleri. Gaziantep Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, Doktora Tezi, Gaziantep, Türkiye, 124 s.
- Sungur, B., Ercan, R. (2003). Tam buğday unu ekmeklerinde suda çözünabilir gıamların kullanım olanakları. *Gıda*, 28(5): 453-460. Retrieved from <https://dergipark.org.tr/tr/pub/gida/issue/6978/92991>
- Tolay, İ., Aytaç, Z., Gülmezoğlu, N., Budak, Z., Kınacı, G., Kınacı, E. (2005). Tahıllarda fitik asit içeriği ve beslenme açısından önemi. Türkiye VI. Tarla Bitkileri Kongresi, 5-9 Eylül 2005, Antalya, Türkiye, s. 1187-1192.
- Torres, A., Frias, J., Granito, M., Vidal-Valverde, C. (2007). Germinated *Cajanus cajan* seeds as ingredients in pasta products: Chemical, biological and sensory evaluation. *Food Chem*, 101(1): 202-211. doi:10.1016/j.foodchem.2006.01.018
- Wood, J.A. (2009). Texture, processing and organoleptic properties of chickpea-fortified spaghetti with insights to the underlying mechanisms of traditional durum pasta quality. *J Cereal Sci*, 49(1): 128-133. doi:10.1016/j.jcs.2008.07.016
- Yalçın, E., Çelik, S. (2006). Kavuzsuz arpa proteinlerinin bazı fonksiyonel özelliklerinin incelenmesi. Türkiye 9. Gıda Kongresi, 24-26 Mayıs, Bolu, Türkiye, s. 657-660
- Yeung, J., Vasanthan, T. (2001). Pearling of hull-less barley: product composition and gel color of pearled barley flours as affected by the degree of pearling. *J Agric Food Chem*, 49(1): 331-335. doi:10.1021/jf000893e
- Zhao, Y.H., Manthey, F.A., Chang, S.K.C., Hou, H.-J., Yuan, S.H. (2006). Quality characteristics of spaghetti as affected by green and yellow pea, lentil, and chickpea flours. *J Food Sci*, 70(6): s371-s376. doi:10.1111/j.1365-2621.2005.tb11458.x



PROPOLİSİN GENEL ÖZELLİKLERİ VE KULLANIMI

Merve Aydın*, Derya Arslan, Selman Türker

Necmettin Erbakan Üniversitesi, Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Konya, Türkiye

Geliş / Received: 26.08.2020; Kabul / Accepted: 19.12.2020; Online baskı / Published online: 28.12.2021

Aydın, M., Arslan, D., Türker, S. (2021). Propolisin genel özellikleri ve kullanımı. *GIDA* (2021) 46 (1) 69-81 doi: 10.15237/gida. GD20102.

Aydın, M., Arslan, D., Türker, S. (2021). General features of propolis and its use. GIDA (2021) 46 (1) 69-81 doi: 10.15237/gida. GD20102.

ÖZ

Günümüzde fonksiyonel doğal ürünlerin popülerliğinin artmasıyla bilim adamları, propolisi daha yakından incelemeye ve sağlıktan gıdaya, gıdadan kozmetiğe birçok üründe kullanmaya başlamıştır. Ham propolis, arılar (*Apis mellifera*) tarafından bitkilerden toplanarak elde edilen, kovanda dezenfektan, yapı ve savunma maddesi olarak kullanılan, reçinemsi bir üründür. Yapısındaki biyoaktif bileşiklerden dolayı antiinflamatuvar, antioksidan ve antibakteriyel gibi etkiler gösterir. Ham propolisin güçlü aroması, yapışkanlığı ve sudaki çözünürlüğünün az olması birçok alanda kullanımını kısıtlar. Ekstraksiyon yöntemiyle elde edilen propolisin etken maddeleri; saf halde takviye edici gıda olarak kullanımının yanında çeşitli gıdaların fonksiyonel değerini artırmada da kullanılmaktadır. Bu derlemede; ham propolisin çözünürlüğünü ve biyoyararlılığını artıran son işleme teknikleri, propolis ekstraktının gıda alanında kullanımı ve güvenli tüketim miktarları yer almaktadır.

Anahtar kelimeler: Propolis, biyoaktif madde, fenolik madde, antioksidan, antibakteriyel, ekstraksiyon, takviye edici gıda

GENERAL FEATURES OF PROPOLIS AND ITS USE

ABSTRACT

Nowadays, with the increasing popularity of functional natural products, scientists have begun to study propolis in more detail and use it in many products from health to food, from food to cosmetics. The raw propolis is a resin-like product used as a disinfectant, structure, and defense agent in the hive, collected by bees (*Apis mellifera*) from plants. Propolis demonstrates anti-inflammatory, antioxidant, and antibacterial effects due to the bioactive compounds it contains. The strong aroma, stickiness, and low water solubility of the raw propolis limit its use in many fields. The active ingredients of propolis obtained by extraction method are used as food supplement in pure form, as well as to increase functional value of various foods. In this review includes novel processing techniques that increase the solubility and bioavailability of raw propolis, the use of propolis extract in the food field, and its safe levels of intake.

Keywords: Propolis, bioactive substance, phenolic substance, antioxidant, antibacterial, extraction, food supplement

*Yazışmalardan sorumlu yazar /Corresponding author:

✉:merveaydn@hotmail.com

☎: 0 (332) 325 20 24 (40 00)

☎: 0 (332) 582 04 50

Merve Aydın; ORCID No: 0000-0002-0626-9911

Derya Arslan; ORCID No: 0000-0002-6655-9312

Selman Türker; ORCID No: 0000-0003-1233-7906

GİRİŞ

Bal arıları (*Apis mellifera* L.) besin gereksinimlerini karşılamak üzere çiçekli bitkilerden ve meyve ağaçlarından polen ve nektar toplayarak bitkilerin döllenmesini ve bitki popülasyonunun devamlılığı sağlarlar ve ürün kalitesini artırır. Bal arıları; bal, polen, arı sütü, propolis, arı ekmeği, arı zehiri ve apilarnil gibi gıda, ilaç, kozmetik ve diğer bazı sanayilerde besinsel ve katma değeri yüksek olan arı ürünlerini üretirler (Tüzün ve Bilgili, 2013; Silici, 2019). Ham propolis, arılar tarafından çeşitli bitkilerin reçinensi maddelerinin ve salgılarının toplanıp, içerisine bir miktar bal mumu, polen ve enzimler katılarak kovanlarda depolanan, farklı renklere sahip, reçinensi, yapışkan bir üründür (Sharaf ve El-Naggar, 2018). Ham propolis; sarımsı, yeşil ve koyu kahverengi gibi değişen rengi, kendine has kokusu ile kovanda oluşan çatlak ve açıklıkların kapatılması ile kovan yalıtımı ve sterilizasyonunun sağlanması gibi amaçlarla arılar tarafından üretilir ve kullanılır (Pobiega vd., 2019). Dünya ölçeğinde en fazla ham propolis;

Çin, Rusya, Brezilya, Amerika Birleşik Devletleri (ABD), Avustralya ve Uruguay gibi ülkelerden toplanmaktadır. Son yıllarda ülkemizde de ham propolisın eldesinde ve tüketiminde artış gözlenmektedir (Toreti vd., 2013).

Propolisın kimyasal bileşimi, kullanımı için standardizasyonunu sınırlayan botanik kaynakları ve coğrafi kökenlerinden dolayı büyük değişkenlik göstermektedir (Wang vd., 2020). Propolisın genel bileşiminde; reçine (%50-55), bitkisel bal mumu (%20-35), uçucu yağlar (%5-10), polen (%2-5) ve diğer organik bileşikler (%5-15) yer almaktadır. Fenolik asitler ve bunların esterleri, flavonoidler, terpenler, aromatik aldehytler, alkoller, yağ asitleri, stilbenler ve steroidler, aminoasitler, lignanlar ve şekerleri içeren farklı propolis türlerinde 300'den fazla bileşiğin mevcut olduğu bildirilmiş olup Çizelge 1'de verilmiştir (Righi vd., 2013; Sforcin, 2016; Elnakady vd., 2017).

Çizelge 1. Propoliste bulunan başlıca bileşikler (Toreti vd., 2013; Elnakady vd., 2017)

Bileşenler	Ana maddeler	Miktar (%)
Reçine	Flavonoidler Terpenler Kumarinler Fenolik asitler ve esterleri	50-55
Bal mumu ve yağ asitleri	Esterler Diğer asit ve türevleri Steroidler	20-35
Uçucu yağlar	Uçucu bileşenler	5-10
Polen	Proteinler Serbest aminoasitler Vitaminler	2-5
Diğer maddeler	Eser elementler Ketonlar Laktonlar Kininler Steroidler Şekerler	5-15

Propolisin içerdiği biyoaktif bileşenler sayesinde antibakteriyel, antifungal, antioksidan, antikanserijen, antidiyabetik, antitümör ve antienflamatuvar gibi etkileri yapılan çalışmalarla kanıtlanmıştır (Ecem-Bayram vd., 2018; Duran, 2019). Ham propolisin; reçineli, suda az çözünen, viskoz, yapışkan, güçlü tat ve koku gibi yapısal özelliklerinden dolayı biyoetkinliği kısıtlıdır ve böylece doğal haliyle tüketilememektedir (Keskin vd., 2018). Bu nedenle ancak ekstraksiyon işleminden sonra tüketime uygun hale gelebilmektedir (Devequi-Nunes vd., 2018). Günümüzde teknolojinin gelişimine paralel, ekstraksiyon yöntemlerinde de zenginleşme olmuştur. Böylece ekstraksiyonda kullanılan çözücü miktarı en aza indirilmiş ve ekstraksiyon verimi artırılmıştır. İlgili olarak geleneksel yöntemlere alternatif günümüzde yeşil ekstraksiyon yöntemleri (mikrodalga destekli ekstraksiyon, ultrason destekli ekstraksiyon, basınçlı ekstraksiyon, süperkritik sıvı ekstraksiyon, sonikasyon destekli sıvı ekstraksiyon gibi) kullanılmaktadır (Zhang vd., 2018). Ayrıca enkapsülasyon yöntemi ile propolisin kısıtlı kullanımına imkân sağlanmaktadır (Keskin vd., 2018). Ham propolis, arı kovanlarındaki yapısal ve işlevsel niteliklerinin dışında yukarıda da ifade edildiği gibi terapötik özellikleri nedeniyle; tıp, eczacılık, veteriner hekimlik, gıda, tarım ve kozmetik gibi alanlarda da kullanılmaktadır (Keskin vd., 2019). EFSA (European Food Safety Authority) (2018), propolisin güvenilir ve toksik olmayan bir ürün olarak kullanımını uygun bulmuştur. Ancak propolisin bilinçsiz kullanımına dayalı olası sağlığa zararlı etkisini önleyebilmek için günlük kullanılabilir maksimum doz konusunda yeni klinik çalışmaların yapılması gerekmektedir (Silici, 2019). Bu derleme kapsamında; ham propolisin çözünürlüğünü, biyoyararlılığını ve tüketimini artırmaya yönelik kullanılan yeni proselere, propolis ekstraktının gıda alanında kullanımına ve güvenli tüketim miktarlarına yer verilmiştir.

PROPOLİSİN EKSTRAKSİYONU

Ham propolisin reçineli, viskoz, yapışkan, suda az çözünen, keskin tat ve aromalı yapısı itibarıyla tüketimi ve biyoetkinliği kısıtlıdır. Bu yüzden eczacılık ve gıda gibi sektörlerde kullanılabilmesi

için mutlaka ekstrakte edilmesi gerekmektedir (Keskin vd., 2018). Propolisin ekstraksiyonu için yaygın olarak kullanılan solvent ekstraksiyonunda (Zhang vd., 2018) çözücü olarak genellikle etil alkol, propilen glikol, gliserol veya su (Keskin vd., 2018; Silici, 2019); ayrıca metil alkol, etil eter, kloroform, bitkisel yağlar, diklorometan ve aseton da kullanılmaktadır (Martínotti ve Ranzato, 2015). Propolis ekstraksiyonu sonunda içerisindeki bal mumu vb. safsızlıklar süzülerek uzaklaştırılır ve propolise antioksidan ve antibakteriyel gibi özellikler kazandıran biyoaktif bileşenler ekstrakt içinde elde edilir (Mello vd., 2010). Propolis; suda çok az çözünür/hiç çözünmez, eter, kloroform, aseton ve diğer organik çözücülerde kısmen, etanol ve metanolde ise daha iyi çözünür (Fitzgerald ve Flood, 2006). Birçok çalışmada etanol, propolis ekstraksiyonu için en iyi çözücü olarak rapor edilse de propolisin etanolik ekstraktının güçlü reçineli tadı, yan etkileri ve bazı insanların alkole karşı intoleransının olması tüketimindeki kısıtlayıcı faktörlerdir. Böylelikle araştırmacılar yeni, uyumlu, daha sağlıklı ve doğal çözücü arayışında olmuşlardır (Keskin vd., 2018). Propolisin zeytinyağı ekstraktının antioksidan, antiradikal ve antipretik etki gösterdiği ve alkolik ekstraksiyonlara karşı alternatif olabileceği belirlenmiştir (Baysa, 2018). Son zamanlarda, doğal derin ötektik çözücüler (Natural Deep Eutectic Solvent) düşük veya sıfır toksisite, yüksek biyobozunurluk ve biyoyuymululuk, suda düşük çözünürlük, doğal veya sentetik kimyasalları çözebilme ve çevre dostu gibi özelliklerinden dolayı "yeşil çözücüler" olarak geleneksel çözücülere alternatif bir şekilde kullanılmaktadır (Liu vd., 2018; Trusheva vd., 2019). Etanol, glikol ve su ekstraktlarına yeşil alternatifler olarak doğal derin ötektik çözücülerin kullanılması, doğrudan tüketim için daha uygun bulunurken alkollü ekstraktlarla benzer bileşikler elde edilmiştir (Funari vd., 2019).

Yeni teknolojilerin gelişmesiyle birlikte ekstraksiyon yöntemlerinin kurgulanmasındaki anlayış şekli değişerek; mikrodalga destekli ekstraksiyon, basınçlı ekstraksiyon (veya hızlandırılmış solvent ekstraksiyonu), süperkritik sıvı ekstraksiyonu, ultrason destekli ekstraksiyon gibi bazı modern veya yeşil ekstraksiyon metotları

uygulanmaya başlanmıştır (Pobiega vd., 2019; Oroian vd., 2020). İlgili olarak bu anlayış değişikliği beraberinde; kısa ekstraksiyon süresi, düşük organik çözücü tüketimi ve daha yüksek seçicilik gibi bazı avantajları getirmiştir (Dhanani vd., 2017). Ultrason destekli ekstraksiyon yönteminde, çeşitli frekanslarda üretilen ses dalgaları (20-25 kHz) ekstrakte edilecek hücre üzerine gönderilerek akustik kavitasyon oluşturulmaktadır. Bu şekilde hücre yapısı bozulduktan sonra bileşenlerin açığa çıkması sağlanarak ekstraksiyon hızlanmaktadır (Chemat vd., 2017). Mikrodalga destekli ekstraksiyonda, yüksek frekanslı elektromanyetik dalgalar (300-300000 MHz), uyguladığı elektrik alan şiddetinin sonucunda iyonik bileşenleri harekete geçirmektedir. İyonların hareketiyle matris içine çözücü geçişi artarak bileşenlerin ekstraksiyonu kolaylaşmaktadır (Rodriguez-Jasso vd., 2011). Propolisin süperkritik ekstraksiyonunda bir yardımcı çözücü kullanılmadan elde edilen verimin, geleneksel etanolik ekstraksiyon ile elde edilen verimden çok daha düşük düzeyde olduğu, çözücü olarak etanol eklenmesinin ise ekstraksiyon verimini önemli ölçüde artırdığı bildirilmiştir (Devequi-Nunes vd., 2018). Yeo vd. (2015), propolisin etanol ekstraksiyonunda pH ayarlamasının ve ultrason uygulamanın ekstraksiyon süresini ve kullanılan etanol miktarını önemli ölçüde azalttığını tespit etmiştir. Kayabaşı (2019), propolis ekstraksiyonunda maserasyon, mikrodalga destekli ekstraksiyon ve ultrason destekli ekstraksiyon yöntemlerini kullanarak aralarından en yüksek toplam flavonoid ve fenolik madde miktarının sırasıyla maserasyon ve ultrason destekli yöntemden sağlandığını bildirmiştir. Ayrıca mikrodalga ekstraksiyon yöntemiyle elde edilen ekstraktların DPPH (2,2-difenil-1-pikrilhidrazil) serbest radikal tutucu aktivite değerinin, maserasyon ve ultrason destekli yöntemlere göre daha yüksek olduğunu rapor etmiştir. Reis vd. (2019) benzer bir çalışmada, geleneksel ekstraksiyon yöntemi ile karşılaştırıldığında, ultrason destekli ekstraksiyonun kırmızı propolis ekstraktının antioksidan ve sitotoksik aktivitesini artırdığını gözlemiştir. Oroian vd. (2020), propolisten fenolik bileşikler elde etmede kullandığı tekniklerden; ultrason destekli ekstraksiyonun,

mikrodalga destekli ekstraksiyon ve maserasyondan daha yüksek verim sağladığını ortaya koymuştur. Propolis üzerine biyotransformasyon çalışmalarının yapıldığı da gözlenmiştir. Bazı araştırmacıların biyotransformasyon yoluyla propolisin fenolik bileşenlerini ve biyoaktivitesini incelediği belirlenmiştir (Gardana vd., 2012; Dündar, 2019). Biyotransformasyon esnasında, mikroorganizmalar belirlenen bileşiğe etki ederek farklı bileşikler oluşturur veya hedef bileşiğin miktarını değiştirirler (Hegazy vd., 2015). Yıldırım vd. (2018), *Lactobacillus plantarum* suşlarının (10, 8014, ATCC) biyotransformasyon yoluyla propolisteki alerjen bileşenlerin miktarını azaltmasını amaçlamıştır. *Lactobacillus plantarum* ATCC® 8014 suşunun kafeik asit ve sinamik asit esterleri dışındaki fenolik bileşiklerin miktarının azaltılmasında daha etkili olduğu vurgulanmıştır.

PROPOLİS ENKAPSÜLASYONU

Enkapsülasyon yönteminde taşıyıcı madde ve/veya maddeler, bileşen ile çevre arasında bir bariyer oluşturarak bileşenin ısı, ışık, oksijen ve metal iyonları gibi çevresel etmenlerden korunmasını sağlamaktadır (Tontul, 2011). Propolisin farklı taşıyıcı maddelerle enkapsülasyonu istenmeyen tat/aromasının önlenmesinde, biyoaktif bileşenlerinin korunmasında, çözünürlüğünün ve biyoyararlılığının geliştirilmesinde, ucuz ve kararlı bileşenlerinin hazırlanmasında gıda ve eczacılık gibi alanlarda alternatif bir yöntem olarak tercih edilmeye başlanmıştır (Keskin vd., 2018; Şturm vd., 2019). Subaşı-Zarbaliyev (2018), elektropüskürtme yöntemi kullanarak suda çözünebilir bir polimer olan polivinil alkol (PVA) içerisine propolis ekstraktını nano ölçekte enkapsüle ederek bu nanopartiküllerin %80-89 aralığında DPPH radikal süpürücü aktivite gösterdiğini ve suda çözündüğünü belirlemiştir. Propolis ekstraktının mikrokapsüllemesinde taşıyıcı bileşen olarak en yaygın kullanılanlar; jelatin (Dota vd., 2011), maltodekstrin, arap zamkı-maltodekstrin (Busch vd., 2017) ve arap zamkı-maltodekstrin-inülin (Şturm vd., 2019) maddeleri ile bu maddelerin kombinasyonlarıdır. Jansen-Alves vd. (2019), farklı konsantrasyonlarda (%2, 4 ve 6) bezelye

proteinleri kullanarak kapsülledikleri propolis ekstraktlarından (%1.0, 2.5 ve 5.0); %2 bezelye proteini ve %5 propolis ekstraktı ile en yüksek kapsülleme verimi elde etmişlerdir. %2 protein ve %2.5 ile %5 ekstraktın ise *Listeria monocytogenes* ve *Staphylococcus aureus*'a karşı antimikrobiyal aktivite gösterdiğini rapor etmişlerdir.

PROPOLİSİN KULLANIM ŞEKLİ VE ALANLARI

Propolisin kimyasal yapısı ve biyoaktif özelliklerinden dolayı eczacılık, tıp, gıda, veteriner hekimlik ve kozmetik gibi sektörlerde farklı şekillerde (ekstrakt, kapsül, toz, tablet, softjel ve damlalık gibi) ve çeşitli ürünlerde (gargara, diş macunu, losyon, sabun, pastil, sakız, şarap, kek, krem gibi) kullanımı yaygınlaşmıştır (Ferreira vd., 2017; Yumnam vd., 2017). Etanolik propolis ekstraktının, gargara ve diş macunlarında kullanımı sonucu diş ağrısını hafiflettiği, diş taşı oluşumunu ve diş eti iltihabını gidermeye yardımcı olduğu bildirilmiştir (Pasupuleti vd., 2017). Propolis, biyoaktif özelliklerinden dolayı cildin nemlendirilmesi, yenilenmesi ve kırılganlıkların giderilmesinde çeşitli krem ve losyon gibi kozmetik ürünlerde kullanılmaktadır. Hayvancılık sektöründe ise tavuk ve ördeklerde, propolis katkılı yemlerin büyümeyi hızlandırdığı, vücut ağırlığını olumlu etkilediği ve yem verimliliğini arttırdığı bildirilmiştir (Haščik vd., 2015).

Gıda Alanında Kullanımı

Propolisin son yıllarda takviye edici gıda olarak kullanımının arttığı gözlenmektedir (Çizelge 2). Pandemi süreci ile birlikte takviye edici gıda şeklinde tüketilen propolis miktarında önemli artış olmuştur. Buna bağlı olarak önceleri arıcılar tarafında kovanlardan toplanmayan ham propolislerin değerinin oldukça arttığı görülmektedir. Talepteki bu artışa bağlı olarak ham propolisin birim fiyatının 2.0-2.5 kat arttığı tespit edilmiştir. Zengin biyoaktif madde içeriğine bağlı olarak 20-50 mL'lik damlalıklı şişeler içerisinde piyasaya arz edilen propolis ekstraktları, herhangi bir sıvıya 8-10 damla damlatılarak doğrudan tüketilmektedir. Propolis ekstraktları doğrudan tüketimin yanında gıdalara eklenecek veya yüzeysel olarak propolis ekstraktlarına yiyeceklerin daldırılmasıyla kullanılmaktadır.

Ayrıca gıdalar, propolis ekstraktı içeren polimerlere dayanan özel olarak geliştirilmiş tabakalarla da kaplanmaktadır (Pobiega vd., 2019). Propolis, antioksidan ve antimikrobiyal aktivite göstererek kullanıldığı ürünün raf ömrünü artırmaktadır. Böylece gıdalardaki yapay koruyucular yerine kullanılabilmesi ifade edilmektedir (Kunrath vd., 2017). Zahid vd. (2013), %0.5'lik propolis etanolik ekstraktına daldırılan ejder meyvesinin depolanması sonucu meyvenin olgunlaşma sürecinin yavaşladığını, toplam flavonoidler ve antioksidanlar gibi gıda bileşenlerinin biyosentezinin arttığını, daha yüksek konsantrasyonların (%0.75 ve 1.0) ise meyve yüzeyinde bazı fitotoksik etkiler gösterdiğini bildirmişlerdir. Silici ve Karaman (2014), elma suyuna ilave ettikleri propolis ekstraktı (0.1, 1 ve 2 mg/mL) ile sodyum benzoat (0.35 mg/mL) arasından, 2 mg/mL propolis patulin üretimini önemli ölçüde azaltarak kimyasal koruyuculara alternatif doğal bir antifungal bileşen olabileceğini saptamışlardır. Safaei ve Azad (2020), farklı oranlarda (%0, 10, 20 ve 40) propolis etanolik ekstraktı, propilen glikol ve CaCO₃ içeren poli-laktik asit filmler ile kapladıkları sosislerden propolis ekstraktı içerenlerin *Staphylococcus aureus* üzerinde antimikrobiyal etki gösterdiğini gözlemiştir. *Pseudomonas aeruginosa* üzerinde inhibe edici etki göstermesi için polietilen glikol/CaCO₃ içeriğine ihtiyaç duyduğunu bildirmiştir. Yapılan bazı çalışmalarda yoğurt içine farklı oranlarda (%0.01, 0.03, 0.10 ve 0.20) propolis ekstraktı ilavesinin yoğurdun antioksidan aktivitesini artırdığı ve mikrobiyal gelişimini yavaşlattığı (Güney, 2016) ancak yoğurda %0.5 oranında propolis ekstraktı ilavesinin *Lactobacillus* gelişimine bir etkisinin olmadığı (Bilici, 2017) gözlenmiştir. Mehmetoğlu (2019) ise farklı oranlarda (%0.1, 0.2, 0.3, 0.4 ve 0.5) propolis ekstraktı ilave ettiği dondurmanın fiziksel ve duyuşal özelliklerinin bir miktar olumsuz etkilendiğini ancak propolisin üründe antioksidan aktivite gösterdiğini ifade etmiştir.

PROPOLİSİN TERAPÖTİK ETKİLERİ İLE İLGİLİ YAPILAN ÇALIŞMALAR

Yapılan çeşitli çalışmalarda propolisin antioksidan (Osés vd., 2020), antibakteriyel (Khoshnevisan vd., 2019), antifungal (Ünal, 2019),

antikanserojenik (Duran, 2019), antiinflamatuvar (Aldemir ve Memmedov, 2019), antikaryojenik, antiçingivitis ve yara iyileştirici (Sforcin, 2016) gibi aktiviteleri ortaya koyulmuştur. Propolis biyolojik aktivitesinin, kovan çevresindeki iklim, coğrafi değişiklikler ve flora ile güçlü bir ilişkide olduğu belirlenmiştir (Özdal vd., 2019). Propolis örneklerinin antioksidan kapasitelerinin yapılarındaki gallokateşin, kateşin, epikateşin gallat, kafeik asit, kafeik asit feniletıl ester (KAFE), klorojenik asit ve miristisin, galangin ve pinosembrin gibi fenolik bileşenlerden kaynaklandığı tespit edilmiştir (Özdal vd., 2019; Osés vd., 2020). Propolisın antifungal etkilerinden sorumlu olan bileşikler yapılan bazı çalışmalara göre başta pinosembrin olmak üzere galangin, kateşin, sinnamik asit, α -pinen, β -pinen, δ -

kadinen, fenil, etil ve benzil alkol olarak bildirilmiştir (Toshida vd., 2010). Yapılan çalışmaların incelenmesiyle propoliste etkili olan kanser önleyici bileşenlerin; KAFE, krisin, artepilin C, nemoroson, galangin ve kardanol olduğu belirlenmiştir (Patel vd., 2016). Propolise antiinflamatuvar etki kazandıran önemli fenolik bileşikler arasında; artepilin C, apigenin, kuersetin, pinosembrin, kaemferol, ferulik asit ve KAFE yer almaktadır (Martinotti ve Ranzato, 2015; Aldemir ve Memmedov, 2019). Yara, yanık ve cilt inflamasyonu gibi durumlarda dokunun onarımı ve yenilenmesinde propolisın terapötik özelliği ve deriyi %80 düzeyinde iyileştirdiği bildirilmiştir. Bu etkinin propolisın içerisindeki fenolik bileşiklerden kaynaklandığı tespit edilmiştir (Sforcin, 2016).

Çizelge 2. Propolis kullanılan gıda ürünleri ve fonksiyonel etkileri

Meyve-sebze ve ürünleri	Gıdadaki fonksiyonları	Kaynaklar
Muz, taze doğranmış karışık sebzeler ve domates	Antimikrobiyal ve antioksidan aktivite, ağırlık ve sağlık kayıplarının azaltılması, raf ömrünü artırma	Passos vd. (2016); Alvarez vd. (2017); Migliori vd. (2017)
Meyve suları (portakal, beyaz üzüm, nar ve mandalina)	Antimikrobiyal ve antioksidan aktivite	Kahramanoglu ve Usanmaz (2017); Yang (2017)
Süt-süt ürünleri ve yumurta		
Süt, yoğurt, peynir, dondurma, yumurta	Antimikrobiyal aktivite, kaliteyi koruma, raf ömrünü artırma	Güler (2016); Pedonese vd. (2019); Santos vd. (2020)
Et ve et ürünleri		
Tavukgöğsü, köfte, balık burger	Antimikrobiyal ve antioksidan aktivite, kaliteyi koruma, raf ömrünü artırma	dos Reis vd. (2017); Mehdizadeh ve Langroodi (2019)
Tahıl ürünleri		
Muffin	Antimikrobiyal ve antioksidan aktivite	Bağdatlı (2019)
Diğer ürünler		
Sakız	Antimikrobiyal aktivite, yapı sağlama	Bölük (2019)
Puding	Fonksiyonel ürün	Aktaş (2019)
Balık yağı	Antioksidan aktivite	Uçak (2018)

PROPOLİS VE GIDA GÜVENLİĞİ

Günümüzde Brezilya, ABD, AB (Avrupa Birliği), Avustralya, Kanada, Çin, Japonya ve Kore'de propolis kullanımına yönelik yasal düzenlemeler getirilmiştir (Berretta vd., 2017). AB'de propolis, "konsantre besin kaynakları/besin/fizyolojik etkiye sahip diğer maddeler" olarak bir grup tarafından 2002/46/EC sayılı yönergeye göre düzenlenmiş gıda takviyesi olarak sınıflandırılmaktadır (European Parliament and Council of the European Union, 2002). Şimdiye kadar EFSA, üretim alanına ve ekstraksiyon yöntemine bağlı olarak, propolisin tüm özelliklerinin olmaması ve çeşitli propolis formülasyonlarının bileşimindeki farklılıklar nedeniyle gıda ürün etiketlerine eklenecek sağlık beyanlarını yayınlamamıştır (EFSA, 2010; Pobiega vd., 2019). Ülkemizde de piyasada bulunan ticari propolis preparasyonlarının çoğunun kimyasal yapısı ve günlük tüketim dozu hakkında bilgi yer almamaktadır (Silici, 2019). EFSA raporuna göre propolisin dahili kullanımı 0.7-1.3 g/gün ve güvenli kullanım sınırı 2 g/kg/gün propolis olarak açıklanmıştır. Gıda takviyesi ile günlük doz alımı 24-72 mg propolis olarak bildirilmiştir ve %0.5 seyreltilmiş propolisin günde iki kez ağız spreyi olarak veya ağız çalkalamada kullanılması uygun görülmüştür. Propolis ekstraktının kullanımı günde 1 veya 3 kez çocuklar için en az 250 mg/gün, yetişkinler için ise 750 mg/gündür (EFSA, 2010; EFSA, 2018). Araştırmalara göre propolisin vücutta oluşturduğu alerjik etkisi genel olarak kaşıntı, ciltte kızarıklık ve şişme, stomatit (ağız yarası), perioral egzama ve nefes darlığı şeklinde bildirilmiştir (Shinmei vd., 2009; Cho vd., 2011). Genellikle bu reaksiyonlar daha çok propolisle doğrudan temasta bulunan arıcılarda, özellikle hassas bireylerde, propolisin fazla miktarda kullanıldığı durumlarda ve son zamanlarda da propolisle ilgili kozmetik ürün kullananlarda görülmektedir (Silici, 2015). Propoliste başlıca alerjen bileşenler olarak kafeik asit esterleri (3,3-dimetilallil kafeat, 1,1-dimetilallil kafeik asit, benzil kafeat ve geranil kafeat gibi) ve sinnamik asit esterleri (sinnamil sinamat, benzil sinamat ve sinnamil alkol gibi) belirlenmiştir (Basista-Soltys, 2013).

Propolisteki toksik elementlerin (pestisitler, böcek öldürücüler, radyonüklidler, ağır metaller ve polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH) gibi) varlığı hava, su, bitki ve toprak gibi çeşitli kaynakların çevresel kirliliğine maruz kalmasıyla ilişkili bulunmuştur (González-Martín vd., 2018). Pestisit kalıntıları propoliste bulunabilen ve potansiyel olarak toksik diğer bileşikler arasında yer almaktadır. Genellikle tarımsal uygulamalardaki kontaminasyonlardan veya arı akarının (*Varroa jacobsoni* Qud.) önlenmesi için kovanlara pestisit uygulanmasından kaynaklanmaktadır (Niell vd., 2015). Propolis bir ilaç olmayıp tıbbi tedaviyi destekleyici olarak ancak hekim tavsiyesinde ve gözetiminde kullanılmalıdır (Yücel vd., 2014).

SONUÇ

Biyoaktif bileşen içeriğinin fazlalığı, doğal ürünler için artan tüketici talebi ve ana bileşenlerinin GRAS (Generally Recognized As Safe) olarak kabul edilmesi nedeniyle propolis, yiyecek ve içecek üretiminde antibakteriyel, antifungal ve antioksidatif özelliklere sahip doğal bir koruyucudur. Bunun yanı sıra gıdanın raf ömrünü uzatmak üzere fonksiyonel etkiler göstermektedir. Ancak endüstriyel açıdan değerlendirildiğinde, propolisin karakteristik tadı ve lezzeti ile değişken kimyasal bileşimi gıdalarda kullanımını kısıtlayan nedenler arasındadır. Sonuç olarak propolis; toksik olmayan, genel anlamda güvenilir ve ilaç olarak kabul edilmeyen bir ürün olarak tanımlanabilir. Tıbbi tedaviyi destekleyici olarak ancak hekim tavsiyesiyle kullanılması uygundur. Propolis bileşiminin, olası uygulamaları geliştirme ve yeni buluşlara yol açma potansiyeli öngörülerek üzerinde daha fazla araştırmaya ihtiyaç duyulmaktadır.

ÇIKAR ÇATIŞMASI BEYANI

Yazarlar, bu makale ile ilgili başka kişi veya kurumlar ile çıkar çatışması olmadığını beyan eder.

YAZAR KATKILARI

Tüm yazarlar makalenin yapılmasında, yazılmasında ve yayınlanmasında eşit katkı sağlamışlardır.

KAYNAKÇA

- Aktaş, A. (2019). Enkapsüle edilmiş propolis ekstraktının muz aromalı puding üretiminde kullanımı. Sivas Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi, Sivas, Türkiye, 43 s.
- Aldemir, O., Memmedov, H. (2019). Propolisin bileşenlerinden olan kafeik asit fenil esterinin antienflamatuvar etkileri. *Arıcılık Araştırma Dergisi*, 11(2): 43-47.
- Alvarez, M.V., Ponce, A.G., Goyeneche, R., Moreira, M.R. (2017). Physical treatments and propolis extract to enhance quality attributes of fresh-cut mixed vegetables. *J Food Process Preserv*, 41(5): e13127, <https://doi.org/10.1111/jfpp.13127>.
- Bağdatlı, M. (2019). Enkapsüle propolisin fonksiyonel gıda üretiminde kullanılması. İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi, Malatya, Türkiye, 66 s.
- Basista-Soltys, K. (2013). Allergy to propolis in beekeepers-A literature review. *Occup Med Health Aff*, 1: 1-3, <http://dx.doi.org/10.4172/2329-6879.1000105>.
- Baysa, M. (2018). Propolisin antipiretik etkisinin belirlenmesi. Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tarımsal Biyoteknoloji Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi, Kayseri, Türkiye, 30 s.
- Berretta, A.A., Arruda, C., Miguel, F.G., Baptista, N., Nascimento, A.P., Marquele-Oliveira, F., Hori, J.I., da Silva Barud, H., Damaso, B., Ramos, C., Ferreira, R., Bastos, J.K. (2017). Functional properties of Brazilian propolis: From chemical composition until the market. *Superfood and functional food: An overview of their processing and utilization*, Waisundara, V., Shiomi, N. (ed), IntechOpen, Rijeka, Croatia, pp. 55-98.
- Bilici, C. (2017). *Lepidium meyenii* tozu ve propolis ekstraktı ilave edilerek fonksiyonel özellikleri geliştirilmiş yoğurt üretilmesi. Marmara Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü Beslenme ve Diyetetik Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi, İstanbul, Türkiye, 42-43 s.
- Bölük, E. (2019). Şekerli ve şekerli propolisli sakız üretim optimizasyonu. Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi, Tekirdağ, Türkiye, 49 s.
- Busch, V.M., Pereyra-Gonzalez, A., Şegatin, N., Santagapita, P.R., Ulrich, N.P., Buera, M.P. (2017). Propolis encapsulation by spray drying: Characterization and stability. *LWT-Food Sci Technol*, 75: 227-235, <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2016.08.055>.
- Chemat, F., Rombaut, N., Sicaire, A.G., Meullemiestre, A., Fabiano-Tixier, A.S., Abert-Vian, M. (2017). Ultrasound assisted extraction of food and natural products. Mechanisms, techniques, combinations, protocols and applications. A review. *Ultrason Sonochem*, 34: 540-560, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ultsonch.2016.06.035>.
- Cho, E., Lee, J.D., Cho, S.H. (2011). Systemic contact dermatitis from propolis ingestion. *Ann Dermatol*, 23(1): 85-88, doi:10.5021/ad.2011.23.1.85.
- Devequi-Nunes, D., Machado, B.A.S., Barreto, G.D.A., Rebouças Silva, J., da Silva, D.F., da Rocha, J.L.C., Brandão, H.N., Borges, V.M., Umsza-Guez, M.A. (2018). Chemical characterization and biological activity of six different extracts of propolis through conventional methods and supercritical extraction. *PLoS One*, 13(12): e0207676, <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0207676>.
- Dhanani, T., Shah, S., Gajbhiye, N.A., Kumar, S. (2017). Effect of extraction methods on yield, phytochemical constituents and antioxidant activity of *Withania somnifera*. *Arab J Chem*, 10: 1193-1199, <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.02.015>.
- dos Reis, A.S., Diedrich, C., de Moura, C., Pereira, D., de Flório Almeida, J., da Silva, L.D., Oviedo, M.S. V.P., Tavares, R.A.W., Carpes, S.T. (2017). Physico-chemical characteristics of microencapsulated propolis co-product extract and its effect on storage stability of burger meat during storage at -15 °C. *LWT-Food Sci Technol*,

- 76: 306-313, <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2016.05.033>.
- Dota, K.F.D., Consolaro, M.E.L., Svidzinski, T. I.E., Bruschi, M.L. (2011). Antifungal activity of Brazilian propolis microparticles against yeasts isolated from vulvovaginal candidiasis. *Evid Based Complement Alternat Med*, 2011, <https://doi.org/10.1093/ecam/neaq029>.
- Duran, G.G. (2019). A549 kanser hücre hattında propolisin antikanserijen etkinliğinin araştırılması. Hatay Mustafa Kemal Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü Moleküler Biyokimya ve Genetik Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi, Hatay, Türkiye, 52 s.
- Dündar, E. (2019). Propolisteki fenolik bileşiklerin farklı biyotransformasyon koşullarındaki değişimi. Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi, İzmir, Türkiye, 91 s.
- Ecem-Bayram, N., Sorkun K., Cevahir-Öz, G., Salih, B., Topçu, G. (2018). Chemical characterization of 64 propolis samples from Hakkari, Turkey. *Rec Nat Prod*, 12(6): 569-581, <https://doi.org/10.25135/rnp.78.16.12.585>.
- European Parliament and Council of the European Union (2002). Directive 2002/46/EC on the approximation of the laws of the member states relating to food supplements. *O J*, 183: 51-57.
- EFSA Panel on Dietetic Products, Nutrition and Allergies (NDA) (2010). Scientific Opinion on the substantiation of health claims related to propolis (ID 1242, 1245, 1246, 1247, 1248, 3184) and flavonoids in propolis (ID 1244, 1644, 1645, 3526, 3527, 3798, 3799) pursuant to article 13(1) of regulation (EC) No 1924/2006. *EFSA J*, 8(10): 1810, <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2010.1810>.
- European Food Safety Authority (EFSA) (2018). Outcome of the consultation with member states and EFSA on the basic substance application for propolis extract (admissibility accepted when named water-soluble extract of propolis) for use in plant protection as fungicide and bactericide. *EFSA Support Publ*, 15(11): 1494E, <https://doi.org/10.2903/sp.efsa.2018.EN-1494>.
- Elnakady, Y.A., Rushdi, A.I., Franke, R., Abutaha, N., Ebaid, H., Baabbad, M., Omar, M. O., Al Ghamdi, A.A. (2017). Characteristics, chemical compositions and biological activities of propolis from Al-Bahah. *Saudi Arabia Sci Rep*, 7: 41453, doi: 10.1038/srep41453.
- Ferreira, J.M., Fernandes-Silva, C.C., Salatino, A., Negri, G., Message, D. (2017). New propolis type from north-east Brazil: Chemical composition, antioxidant activity and botanical origin. *J Sci Food Agric*, 97(11): 3552-3558, <https://doi.org/10.1002/jsfa.8210>.
- Fitzgerald, K.F., Flood, A.A. (2006). Hymenoptera stings. *Clin Tech Small Anim Pract*, 21: 194-204, <https://doi.org/10.1053/j.ctsap.2006.10.002>.
- Funari, C.S., Sutton, A.T., Carneiro, R.L., Fraige, K., Cavalheiro, A.J., da Silva Bolzani, V., Hilder, E.F., Arrua, R.D. (2019). Natural deep eutectic solvents and aqueous solutions as an alternative extraction media for propolis. *Food Res Int*, 125: 108559, <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2019.108559>.
- Gardana, C., Barbieri, A., Simonetti, P., Guglielmetti, S. (2012). Biotransformation strategy to reduce allergens in propolis. *Appl Environ Microbiol*, 78(13): 4654-4658, doi: 10.1128/AEM.00811-12.
- González-Martin, M.I., Revilla, I., Betances-Salcedo, E.V., Vivar-Quintana, A.M. (2018). Pesticide residues and heavy metals in commercially processed propolis. *Microchem J*, 143: 423-429, <https://doi.org/10.1016/j.microc.2018.08.040>.
- Güler, G. (2016). Serbest olarak yetiştirilen yumurta tavuklarının yemlerinde ve yumurtalarında propolis ekstraktı kullanımının raf ömrü ve kalite parametrelerine etkileri. Namık Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Zootekni Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi, Tekirdağ, Türkiye, 59 s.
- Güney, F. (2016). Bazı propolis özütlerinin meyveli yoğurtların biyokimyasal, fizikokimyasal ve raf ömrü üzerine etkilerinin araştırılması. Ordu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Biyoloji

- Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi, Ordu, Türkiye, 55 s.
- Haščík, P., Elimam, I.O., Kročko, M., Bobko, M., Kačaniová, M., Garlík, J., Šimko, M., Saleh, A.A. (2015). The influence of propolis as supplement diet on broiler meat growth performance, carcass body weight, chemical composition and lipid oxidation stability. *Acta Univ Agric Silv Mendel Brun*, 63(2): 411-418, <http://dx.doi.org/10.11118/actaun201563020411>.
- Hegazy, M.E.F., Mohamed, T.A., ElShamy, A.I., Abou-El-Hamd, H.M., Mahalel, U.A., Reda, E.H., Shaheen, A.M., Tawfik, W.A., Shahat, A.A., Shams, K.A., Abdel-Azim, N.S. (2015). Microbial biotransformation as a tool for drug development based on natural products from mevalonic acid pathway: A review. *J Adv Res*, 6(1): 17-33, <https://doi.org/10.1016/j.jare.2014.11.009>.
- Ioshida, M.D.M., Young, M.C.M., Lago, J.H.G. (2010). Chemical composition and antifungal activity of essential oil from Brazilian propolis. *J Essent Oil Bear Pl*, 13: 633-637, <https://doi.org/10.1080/0972060X.2010.10643873>.
- Jansen-Alves, C., Maia, D.S., Krumreich, F.D., Crizel-Cardoso, M.M., Fioravante, J.B., da Silva, W.P., Borges, C.D., Zambiasi, R.C. (2019). Propolis microparticles produced with pea protein: Characterization and evaluation of antioxidant and antimicrobial activities. *Food Hydrocoll*, 87: 703-711, <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2018.09.004>.
- Kahramanoglu, I., Usanmaz, S. (2017). Effects of propolis and black seed oil on the shelf life of freshly squeezed pomegranate juice. *Food Sci Nutr*, 1(2): 114-121, doi:10.22158/fsns.v1n2p114.
- Kayabaşı, S. (2019). Yeni nesil teknikler kullanılarak hazırlanan propolis ekstraktlarının fitokimyasal özelliklerinin ve antioksidan kapasitelerinin karşılaştırılması. Bayburt Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi, Bayburt, Türkiye, 45 s.
- Keskin, S., Keskin, M., Kolaylı, S. (2018). A new approach to propolis extraction. *J Apither Nat*, 1(3): 26-26.
- Keskin, M., Keskin, Ş., Kolaylı, S. (2019). Preparation of alcohol free propolis-alginate microcapsules, characterization and release property. *LWT-Food Sci Technol*, 108: 89-96, <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2019.03.036>.
- Khoshnevisan, K., Maleki, H., Samadian, H., Doostan, M., Khorramzadeh, M.R. (2019). Antibacterial and antioxidant assessment of cellulose acetate/polycaprolactone nanofibrous mats impregnated with propolis. *Int J Biol Macromol*, 140: 1260-1268, <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.08.207>.
- Kunrath, C.A., Savoldi, D.C., Mileski, J.P.F., Novello, C.R., Alfaro, A.D.T., Marchi, J.F., Tonial, I.B. (2017). Application and evaluation of propolis, the natural antioxidant in Italian-type salami. *Braz J Food Technol*, 20: 1-10, <https://doi.org/10.1590/1981-6723.3516>.
- Liu, Y., Friesen, J.B., McAlpine, J.B., Lankin, D.C., Chen, S.N., Pauli, G.F. (2018). Natural deep eutectic solvents: Properties, applications, and perspectives. *J Nat Prod*, 81(3): 679-690, <https://doi.org/10.1021/acs.jnatprod.7b00945>.
- Martinotti, S., Ranzato, E. (2015). Propolis: A new frontier for wound healing?. *Burns Trauma*, 3(1): 9, <https://doi.org/10.1186/s41038-015-0010-z>.
- Mehdizadeh, T., Langroodi, A.M. (2019). Chitosan coatings incorporated with propolis extract and *Zataria multiflora* Boiss oil for active packaging of chicken breast meat. *Int J Biol Macromol*, 141: 401-409, <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.08.267>.
- Mehmetoğlu, S. (2019). Propolis katkılı dondurmaların depolama süresince fizikokimyasal yapısının incelenmesi. Ordu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi, Ordu, Türkiye, 52 s.
- Mello, B.C.B.S., Petrus, J.C.C., Hubinger, M.D. (2010). Concentration of flavonoids and phenolic compounds in aqueous and ethanolic propolis extracts through nanofiltration. *J Food Eng*, 96:

- 533-539, <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2009.08.040>.
- Migliori, C.A., Salvati, L., Di Cesare, L.F., Scalzo, R.L., Parisi, M. (2017). Effects of preharvest applications of natural antimicrobial products on tomato fruit decay and quality during long-term storage. *Sci Horti*, 222: 193-202, <https://doi.org/10.1016/j.scienta.2017.04.030>.
- Niell, S., Jesus, F., Perez, C., Mendoza, Y., Diaz, R., Franco, J., Cesio, V., Heinzen, H. (2015). QuEChERS adaptability for the analysis of pesticide residues in beehive products seeking the development of an agroecosystem sustainability monitor. *J Agric Food Chem*, 63(18): 4484-4492, <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.5b00795>.
- Oroian, M., Dranca, F., Ursachi, F. (2020). Comparative evaluation of maceration, microwave and ultrasonic-assisted extraction of phenolic compounds from propolis. *J Food Sci Technol*, 57(1): 70-78, <https://doi.org/10.1007/s13197-019-04031-x>.
- Osés, S.M., Marcos, P., Azofra, P., de Pablo, A., Fernández-Muiño, M.Á., Sancho, M.T. (2020). Phenolic profile, antioxidant capacities and enzymatic inhibitory activities of propolis from different geographical areas: Needs for analytical harmonization. *Antioxidants*, 9(1): 75, <https://doi.org/10.3390/antiox9010075>.
- Özdal, T., Ceylan, F.D., Eroğlu, N., Kaplan, M., Olgun, E.O., Capanoglu, E. (2019). Investigation of antioxidant capacity, bioaccessibility and LC-MS/MS phenolic profile of Turkish propolis. *Food Res Int*, 122: 528-536, <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2019.05.028>.
- Passos, F.R., Mendes, F.Q., Cunha, M.C., Pigozzi, M.T., Carvalho, A.M.X.D. (2016). Propolis extraction in postharvest conservation banana 'Prata'. *Rev Bras Frutic*, 38(2): e-931, <http://dx.doi.org/10.1590/0100-29452016931>.
- Pasupuleti, V.R., Sammugam, L., Ramesh, N., Gan, S.H. (2017). Honey, propolis, and royal jelly: A comprehensive review of their biological actions and health benefits. *Oxid Med Cell Longev*, 2017, <https://doi.org/10.1155/2017/1259510>.
- Patel, S. (2016). Emerging adjuvant therapy for cancer: Propolis and its constituents. *J Diet Suppl*, 13(3): 245-268, <https://doi.org/10.3109/19390211.2015.1008614>.
- Pedonese, F., Verani, G., Torracca, B., Turchi, B., Felicioli, A., Nuvoloni, R. (2019). Effect of an Italian propolis on the growth of *Listeria monocytogenes*, *Staphylococcus aureus* and *Bacillus cereus* in milk and whey cheese. *Ital J Food Saf*, 8(4): 8036, doi: 10.4081/ijfs.2019.8036.
- Pobiega, K., Kraśniewska, K., Gniewosz, M. (2019). Application of propolis in antimicrobial and antioxidative protection of food quality—A review. *Trends Food Sci Technol*, 83: 53-62, <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2018.11.007>.
- Reis, J.H.D.O., Barreto, G.D.A., Cerqueira, J.C., Anjos, J.P.D., Andrade, L.N., Padilha, F.F., Druzian, J.I., Machado, B.A.S. (2019). Evaluation of the antioxidant profile and cytotoxic activity of red propolis extracts from different regions of northeastern Brazil obtained by conventional and ultrasound-assisted extraction. *PLoS One*, 14(7): e0219063, <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0219063>.
- Righi, A.A., Negri, G., Salatino, A. (2013). Comparative chemistry of propolis from eight Brazilian localities. *Evid Based Complement Alternat Med*, 2013, <https://doi.org/10.1155/2013/267878>.
- Rodriguez-Jasso, R.M., Mussatto, S.I., Pastrana, L., Aguilar, C.N., Teixeira, J.A. (2011). Microwave-assisted extraction of sulfated polysaccharides (fucoidan) from brown seaweed. *Carbohydr Polym*, 86(3): 1137-1144, <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.06.006>.
- Trusheva, B., Petkov, H., Popova, M., Dimitrova, L., Zaharieva, M., Tsvetkova, I., Najdenski, H., Bankova, V. (2019). "Green" approach to propolis extraction: Natural deep eutectic solvents. *C R Acad Bulg Sci*, 72(7): 897-905, doi: 10.7546/CRABS.2019.07.06.
- Uçak, İ. (2018). Propolis ekstraktı ile zenginleştirilmiş balık yağında lipit oksidasyonu düzeyinin belirlenmesi. *Gıda*, 43(3): 523-532, doi: 10.15237/gida.GD18031.

- Safaei, M., Azad, R.R. (2020). Preparation and characterization of poly-lactic acid based films containing propolis ethanolic extract to be used in dry meat sausage packaging. *J Food Sci Technol*, 57(4): 1242-1250, <https://doi.org/10.1007/s13197-019-04156-z>.
- Santos, M.S., Estevinho, L.M., de Carvalho, C.A.L., da Silva Conceição, A.L., de Castro Almeida, R.C. (2020). Rheological and sensorial evaluation of yogurt incorporated with red propolis. *J Food Sci Technol*, 57(3): 1080-1089, <https://doi.org/10.1007/s13197-019-04142-5>.
- Sforcin, J.M. (2016). Biological properties and therapeutic applications of propolis. *Phytother Res*, 30(6): 894-905, <https://doi.org/10.1002/ptr.5605>.
- Sharaf, S., El-Naggar, M.E. (2018). Eco-friendly technology for preparation, characterization and promotion of honey bee propolis extract loaded cellulose acetate nanofibers in medical domains. *Cellulose*, 25: 5195-5204, <https://doi.org/10.1007/s10570-018-1921-1>.
- Shinmei, Y., Yano, H., Kagawa, Y., Izawa, K., Akagi, M., Inoue, T., Kamei, C. (2009). Effect of Brazilian propolis on sneezing and nasal rubbing in experimental allergic rhinitis of mice. *Immunopharmacol Immunotoxicol*, 31(4): 688-693, <https://doi.org/10.3109/08923970903078443>.
- Silici, S. (2015). Sağlıklı yaşamada propolisin yeri. Arı Ürünleri ve Sağlık (Apiterapi), Akçiçek, E., Yücel, B. (ed.), 1. Baskı, Sida Medya, İzmir, Türkiye, s. 125.
- Silici, S., Karaman, K. (2014). Inhibitory effect of propolis on patulin production of *Penicillium expansum* in apple juice. *J Food Process Preserv*, 38(3): 1129-1134, <https://doi.org/10.1111/jfpp.12072>.
- Silici, S. (2019). Honeybee products and apitherapy. *Turk J Agric Food Sci Technol*, 7(9): 1249-1262, <https://doi.org/10.24925/turjaf.v7i9.1249-1262.2141>.
- Šturm, L., Črnivec, I.G.O., Istenič, K., Ota, A., Megušar, P., Slukan, A., Humar, M., Levic, S., Nedović, V., Kopinč, R., Deželak, M., Gonzales, A.P., Ulrih, N.P. (2019). Encapsulation of non-dewaxed propolis by freeze-drying and spray-drying using gum arabic, maltodextrin and inulin as coating materials. *Food Bioprod Process*, 116: 196-211, <https://doi.org/10.1016/j.fbp.2019.05.008>.
- Subaşı-Zarbaliyev, B. (2018). Elektropüskürtme yöntemiyle propolis yüklenmiş polivinil alkol nanopartiküllerinin üretimi ve karakterizasyonu. Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Bilim Dalı Yüksek Lisans Tezi, İstanbul, Türkiye, 45-48 s.
- Tontul, İ. (2011). Keten tohumu yağının püskürterek kurutmaya mikroenkapsülasyonu üzerine farklı taşıyıcı madde ve emülsiyon uygulamalarının etkilerinin araştırılması. Akdeniz Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi, Antalya, Türkiye, 1 s.
- Toreti, V.C., Sato, H.H., Pastore, G.M., Park, Y.K. (2013). Recent progress of propolis for its biological and chemical compositions and its botanical origin. *Evid Based Complement Alternat Med*, 2013: 1-13, <https://doi.org/10.1155/2013/697390>.
- Tüzün, A., Bilgili, G. (2013). Tarımsal ekosistemde arıların önemi. *Res J Biol Sci*, 6(2): 91-95.
- Ünal, Z.Ö. (2019). Trichophyton türleri üzerine propolis ve kurkumin ekstraktlarının antifungal aktivitesinin ve sinerjik etkisinin araştırılması. Namık Kemal Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü Tıbbi Mikrobiyoloji Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi, Tekirdağ, Türkiye, 81 s.
- Wang, T., Liu, Q., Wang, M., Zhang, L. (2020). Metabolomics reveals discrimination of Chinese propolis from different climatic regions. *Foods*, 9(4): 491, <https://doi.org/10.3390/foods9040491>.
- Yang, W., Wu, Z., Huang, Z, Y., Miao, X. (2017). Preservation of orange juice using propolis. *J Food Sci Technol*, 54(11): 1-9.
- Yeo, K.L., Leo, C.P., Chan, D.J.C. (2015). Ultrasonic enhancement on propolis extraction at varied pH and alcohol content. *J Food Process Eng*, 38(6): 562-570, <https://doi.org/10.1111/jfpe.12186>.

Yıldırım, H.K., Canbay, E., Öztürk, Ş., Aldemir, O., Sözmen, E.Y. (2018). Biotransformation of propolis phenols by *L. plantarum* as a strategy for reduction of allergens. *Food Sci Biotechnol*, 27(6): 1727-1733, <https://doi.org/10.1007/s10068-018-0413-2>.

Yumnam, R., Nandan, N., Kumar, N.C., Raj, S., Mannepalli, A. (2017). Effect of propolis in oral health. *J Ayurveda Integr Med*, 2(1): 186-192, <http://dx.doi.org/10.21760/jaaims.v2i1.7509>.

Yücel, B., Topal, E., Akçiçek, E., Kösoğlu, M. (2014). Propolisin insan sağlığına etkileri. *Anadolu*, 24: 41-49.

Zahid, N., Ali, A., Siddiqui, Y., Maqbool, M. (2013). Efficacy of ethanolic extract of propolis in maintaining postharvest quality of dragon fruit during storage. *Postharvest Biol Technol*, 79: 69-72, <https://doi.org/10.1016/j.postharvbio.2013.01.003>.

Zhang, H., Fu, Y., Niu, F., Li, Z., Ba, C., Jin, B., Chen, G., Li, X. (2018). Enhanced antioxidant activity and *in vitro* release of propolis by acid-induced aggregation using heat-denatured zein and carboxymethyl chitosan. *Food Hydrocoll*, 81: 104-112, <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2018.02.019>.



OPTIMIZATION OF SOLID-PHASE MICROEXTRACTION CONDITIONS OF MILK CHOCOLATE

Sirin Oba¹, Omer Said Toker², Haniyeh Rasouli Pirouzian^{3*},
İbrahim Palabiyik⁴, Nevzat Konar⁵, Nevzat Artik⁶, Osman Sagdic²

¹Amasya University, Suluova Vocational School, Department of Food Processing, Amasya, Turkey

²Yildiz Technical University, Chemical and Metallurgical Engineering Faculty, Food Engineering Department, İstanbul, Turkey

³Department of Food Science and Technology, Faculty of Nutrition and Food Sciences, Tabriz University of Medical Sciences, Tabriz, Iran

⁴Namik Kemal University, Agricultural Faculty, Food Engineering Department, Tekirdağ, Turkey

⁵Eskisehir Osmangazi University, Faculty of Agriculture, Department of Food Engineering, Eskisehir, Turkey

⁶Ankara University, Faculty of Engineering, Department of Food Engineering, Ankara, Turkey

Received / Geliş: 19.03.2020; Accepted / Kabul: 24.12.2020; Published online / Online baskı: 30.12.2020

Oba, S., Toker, O.S., Rasouli Pirouzian, H., Palabiyik, İ., Konar, N., Artik, N., Sagdic, O. (2021). Optimization of solid-phase microextraction conditions of milk chocolate. *GIDA* (2021) 45 (1) 82-96 doi: 10.15237/gida.GD20055

Oba, S., Toker, O.S., Rasouli Pirouzian, H., Palabiyik, İ., Konar, N., Artik, N., Sagdic, O. (2021). Sütli çikolata için katı faz mikrokstraksiyon yönteminin optimizasyonu. *GIDA* (2021) 45 (1) 82-96 doi: 10.15237/gida.GD20055

ABSTRACT

In the current study, the Central Composite Design was applied to optimize HS-SPME extraction in order to detect 2,3,5,6 tetramethyl pyrazine in isomalt containing milk chocolate. The optimal conditions for the three experimental responses influencing SPME efficiency were 10 min, 40 min and 57 °C for equilibration time, extraction time and extraction temperature, respectively. SPME fibers coated with 100 m polydimethylsiloxane coating, 65 µm polydimethylsiloxane/divinylbenzene coating, 75 µm carboxen/polydimethylsiloxane coating and 50/30 µm divinylbenzene/carboxen/polydimethylsiloxane on a StableFlex fiber were investigated. The preparation conditions of the chocolate samples were also evaluated by measuring their effects on the coating composition of the head space. The SPME fiber coated with 50/30 µm divinylbenzene/carboxen-polydimethylsiloxane provided the highest extraction efficiency, especially when the samples were extracted at 60 °C for 30 min under dry conditions. Eighty-one blends were extracted and experimentally detected most of which have been formerly stated as odor-active components.

Keywords: Chocolate, isomalt, central composite design, optimization, SPME

* Corresponding author / Yazışmalardan sorumlu yazar:

✉ : rasoulipirouzian@tbzmed.ac.ir, rasuly_h@yahoo.com

☎: (+98) 413 386 6918

Sirin Oba ORCID ID: 0000-0002-4620-7483

Omer Said Toker ORCID ID: 0000-0002-7304-2071

Haniyeh Rasouli Pirouzian ORCID ID: 0000-0001-7046-4255

İbrahim Palabiyik ORCID ID: 0000-0001-8850-1819

Nevzat Konar ORCID ID: 0000-0002-7383-3949

Nevzat Artik ORCID ID: 0000-0001-5583-6719

Osman Sagdic ORCID ID: 0000-0002-2063-1462

SÜTLÜ ÇİKOLATA İÇİN KATI FAZ MİKROEKSTRAKSİYON YÖNTEMİNİN OPTİMİZASYONU

ÖZ

Bu çalışmada, isomalt içeren sütlü çikolatalarda 2,3,5,6 tetra metal pirazin tayini için HS-SPME ekstraksiyonunun optimizasyonunda merkezi kompozit tasarım uygulanmıştır. SPME verimliliği etkileyen dengeleme süresi, ekstraksiyon süresi ve ekstraksiyon sıcaklığı için optimum koşullar olarak sırasıyla 10 dk, 40 dk ve 57 °C olarak belirlenmiştir. Çalışmada StableFlex fibere uygulanmış 100 µm polidimetilsiloksan, 65 µm polidimetilsiloksan/divinilbenzen, 75 µm karboksen/polidimetilsiloksan ve 50/30 µm divinilbenzen/karboksen/polidimetilsiloksan kaplamalar SPME fiberler olarak incelenmiştir. Çikolata örneklerinin hazırlama koşulları ayrıca tepe boşluğunun kaplama bileşimi üzerindeki etkileri ölçülerek de değerlendirilmiştir. Özellikle örneklerin kuru koşullarda 60 °C'de 30 dk örnek ekstraksiyonunda 50/30 µm divinilbenzen/karboksen/polidimetilsiloksan kaplı SPME fiber en yüksek ekstraksiyon verimliliğini sağlamıştır.

Anahtar kelimeler: Çikolata, izomalt, merkezi kompozit tasarım, optimizasyon, SPME

INTRODUCTION

The unique aroma of chocolate and cocoa is the main reason that has made it universal (Ducki et al., 2008; Owusu, 2010; Khairy et al., 2018). This complex and unrivalled aroma is a basic organoleptic attribute of many sweet products (Perego et al., 2004). Also, chocolate is a main portion in several kinds of products and is classified as one of the most popular flavours worldwide (Di Carro et al., 2015).

Isomalt is an ideal sucrose replacer to produce sucrose-free chocolates because it has high bulking capacity, sweetening strength and maintenance the full chocolate flavor (Aidoo et al., 2013). This ingredient contains fewer calories and also induces a very low glycemic effect (Mitchell, 2006). Likewise it can not be dissociated by plaque bacteria and therefore is tooth-friendly (Nabors, 2001). The low hygroscopicity and high temperature stability of isomalt (LM) prevents the moisture absorption and agglomeration during production process, respectively (Radowski, 2006).

Flavour is the most substantial element that identifies the acceptability of chocolate (Afoakwa, 2010). The specific aroma of chocolate is because of a very wealthy volatile fraction, including a blend of hundreds of components that arises from flavour precursors present in cocoa beans, however also via post-harvest processing, being changed into appropriate odour notes in the

production process (Di Carro et al., 2015; Braga et al., 2018).

Aroma precursors in cocoa bean created in fermentation are transformed to cocoa particular aroma during the roasting via the Maillard reactions (Brunetto et al., 2009; Kumari et al., 2018). Main elements influencing the aroma of cocoa beans are harvesting time, genotype and geographical origin (Iran et al., 2015; Da Veiga Moreira et al., 2018), fermentation (Rodriguez-Campos et al., 2012; Van Durme et al., 2016; Kone et al., 2016; Da Veiga Moreira et al., 2018; Engeseth and Pangan, 2018; Kumari et al., 2018), drying (Rodriguez-Campos et al., 2011) and roasting (Van Durme et al., 2016; Khairy et al., 2018).

The volatile components that create the chocolate aroma are varied and originated from the chocolate manufacturing processes (Owusu, 2010). In the chocolate manufacturing processes, it can be concluded that apart from the ingredients and compositions, the conching (Owusu, 2010; Hue et al., 2014) and refining (Afoakwa et al., 2008; Beckett, 2008; Afoakwa, 2010) are the important factors in the determination of overall aroma. Conching is considered as fundamental for final flavour formation.

Analytical reseraches have determined more than 600 volatile components in cocoa and chocolate (Afoakwa, 2010). Most of the components that

donate cocoa and chocolate their aroma are N- and O-containing molecules for example pyrazines, pyrroles, furans, aldehydes, amides, alcohols, ethers and esters (Ducki et al., 2008; Owusu, 2010; Di Carro et al., 2015). Pyrazine a class of organic components, which are nitrogenous heterocyclic components specified by low molecular weight and high volatility, are the dominant substances in cocoa (Perego et al., 2004) and chocolate, as well as being the most studied volatile compound group (Brito and Narain, 2003; Di Carro et al., 2015; Braga et al., 2018; Da Veiga Moreira et al., 2018; Engeseth and Pangan, 2018; Khairy et al., 2018).

Due to consumers growing appeal for high quality cocoa products, the chocolate professions is extremely eager in a more rapid analytical method for cocoa aroma quality assortment (Tran et al., 2015). Solid Phase Microextraction (SPME) method has been applied for quantitative aims in volatile components for several products such as alcoholic beverages, coffee, sausages, juice, and cocoa bean (Rodriguez-Campos et al., 2012). This technique has been applied for the quantitative specification of pyrazines in cocoa origin products in various studies (De Brito et al., 2001; Perego et al., 2004; Pini, De Brito et al., 2004; Rodriguez-Campos et al., 2012; Nicolotti et al., 2013; Di Carro et al., 2015; Toker et al., 2016). The use of HS-SPME-GC/MS has become extendly popular in cocoa flavour researches because of some advantages for example high sensitivity, selectivity and reproducibility (Tran et al., 2015). Also, SPME method has been introduced to be inexpensive, solventless and rapid (Rodriguez-Campos et al., 2012). However, this method is very sensitive to the tentative situations; therefore various extraction situations should be developed to investigate the volatile ingredients of cocoa and cocoa-containing products. The most selected fiber was divinylbenzene/carboxene/polydimethylsiloxane (DVB/CAR/PDMS) however PDMS/DVB and PDMS were used in different studies. Also two basic parameters, namely temperature and time of exposure could be specified. Several extraction times (ranging from 1-90 min) and temperature conditions

(ranging from 4-80 °C) were tested in the previous studies.

Different release rates of essential odorants are reported which indicates various matrix effects because of their particular compositions (Nicolotti et al., 2013). Also, the head-space method may be demonstrated for the isolation and pre-concentration of volatile analytes from different matrixes (Brunetto et al., 2009). The volatile fraction of foods of plant source is frequently a complex blend of chemicals formerly present in the raw matrix, and components whose creation is principally due to a number of reactions (Nicolotti et al., 2013). Therefore, it is necessary to determine the optimum SPME conditions for different types of chocolate. The purpose of the present study was to select SPME fiber coating material and optimum extraction conditions (equilibrium time, extraction temperature, extraction time) using Response Surface Method (RSM) in milk chocolate samples made with isomalt a polyol that is widely used for sucrose substitution in sucrose-free chocolates.

MATERIAL AND METHODS

Materials

For the production of milk chocolates, cocoa butter, cocoa mass (Altinmarka, Turkey), sugar (SMS Kopuz, Turkey), milk powder (Besel, Turkey), soy lecithin (Brenntag Chemistry, Turkey), polyglycerol polyricinalate (PGPR) (Palsgaard, Netherlands), vanillin (Ekin Chemistry, Turkey), cocoa butter originated β_v seed crystal (SEED100, Uelzena, Germany) and isomalt (Beneo Palatinit, Germany) were used.

Sample preparation

Chocolates were produced by using isomalt (39.0 g/100 g), cocoa butter (24.0 g/100 g), cocoa mass (14.0 g/100 g), whole milk powder (22.45 g/100 g), soy lecithin (0.30 g/100), PGPR (0.22 g/100 g), vanilla flavor (0.03 g/100 g) and β_v seed crystal (0.60 g/100 g). Chocolates were produced by using a pilot system (ChocoEasy 50, Netzsch, Selb, Germany) which is using agitator bead mills instead of five roller mills for refining of the chocolate, the refining and liquid conching processes run at the same time. First the cocoa

mass was melted at 50 °C and the other ingredients were added and mixed for 40 min. In the next step of the process, dry conching, the chocolate mass was conched at 50 °C for 60 min. At the end of the dry conching, cocoa butter, lecithin and PGPR were added and conching process was performed at 50 °C for 120 min. The mixed ingredients were refined until to mean particle size ($D_{[3,4]}$) ranged between 19 and 25 μ m using refiner.

The conched samples for each model system were tempered using temper machine in the Yıldız Technical University Laboratory (Istanbul, Turkey). The milk chocolates were heated to 47 °C for 10 min in temper machine to melt the whole crystals. The molten chocolate was continuously mixed by connecting to a wall-scraping mixer and was then quenched to 32 °C before (0.5%) β_V seed crystals were added. The isomalt milk produced milk chocolate mass were mixed for 10 minutes at 32 °C. The mixture was stirred completely automatically to ensure the β_V seeds completely dispersed in the fat phase. Finally, freshly tempered chocolate (32 °C) was deposited in a plastic mould and then were allowed to solidify for 50 min in a temperature-controlled cooling chamber at 12 °C and 45% RH.

For the volatile analysis of milk chocolate, samples containing isomalt stored at room temperature. Chocolate samples were divided into pieces with the help of a knife. The samples (1.0 g) were placed in a vial (dry conditions) and remained under agitation with a magnetic stir bar during all isolation procedures. Difference in optimization conditions was extracted samples. The ranges of extraction temperature (X_1), extraction time (X_2) and equilibrium time (X_3) for the methodology was based on experimental designs.

Gas chromatography-mass spectrometry

HS-SPME-GC-MS technique was applied in order to determine the aromatic/volatile components of the chocolate in the mouth cavity and temperature (Mexis Badeka et al., 2010). The GC/MS analysis was performed with a Shimadzu

System. RTX-5MS column (30 m \times 0.25 mm, 0.25 μ m film thickness) was applied with a helium carrier gas at 0.7 mL/min. GC oven temperature was kept at 30 °C for 5 min and heated to 180 °C for 5 min and programmed to 240 °C at a rate of 4 °C/min, kept steady for 10 min at 240 °C. The injector temperature was 250 °C. Mass spectrums were taken at 70 eV and the mass range was from m/z 35 to 450.

The volatiles were analyzed by capillary GC using a Shimadzu QP2010 GC system. Flame ionization detector (FID) temperature was set at 200 °C in order to obtain the same elution order with GC/MS. Peak identification was performed by adaptation of the volatile sample mass spectra with spectra in the NIST/WILEY/NIH Mass Spectral Database (National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, Version 2.0a, 2002, USA).

Selection of fiber coatings

Volatile components were extracted applying three diverse fibers; 65 μ m PDMS/DVB coating, 75 μ m CAR/PDMS coating and 50/30 μ m DVB/CAR/PDMS on a StableFlex fiber. These fibers were obtained from Supelco (Bellefonte, PA, USA). The SPME fiber was preconditioned before extraction at 250 °C for 10 min. In the primary choice, three of the fibers were examined to choose the one nominating the highest capacity to extract the isomalt milk chocolate. In this stage, all the fibers were subjected to the sample headspace under the procedure SPME models. HS-SPME fibers were exposed to the top cavity of 1.0 g of dry sample placed in vials under the following situations; equilibrium time of 15 min, extraction time of 30 min, extraction temperature of 60 °C. The SPME fibers were introduced into the gas chromatograph injector for desorption of the analytes at a temperature of 250 °C in the split 1:2 mode for a period of 5.0 min. All fibers were tested 3 times and the average value of the results was calculated.

Selection of sample conditions

Sample conditions were determined in GC-MS using 50/30 m DVB/CAR/PDMS StableFlex fibers. Milk chocolate containing isomalt was cut

into pieces by means of a knife and placed (1.0 g) into the vials. For sample conditions selection; (A) 1.0 g dry chocolate and (B) 1.0 g dry chocolate and 4 ml of water was used in 20 ml vials closed with cap and Teflon-faced silicone rubber septa (Supelco, Inc., Bellefonte, PA). During all operations, samples were incubated in a magnetic stirrer at 60 °C for 30 min. At this stage, the (DVB / CAR/PDMS) fiber was subjected to the sample upper cavity for 15 min under extraction conditions. The SPME fibers were exposed into the gas chromatograph injector for desorption of the analytes at a temperature of 250 °C in the split 1:2 mode for a period of 5.0 min.

Optimization of SPME conditions

In the preliminary, one of the suitable coating fibers to be selected for the identification of the

chocolate flavour compounds was HS-SPME extraction efficiency impact factor. The influence of variables on the volatile components of milk chocolates using SPME extraction conditions is technically part of the project that has been examined. For this purpose, optimization of the HS-SPME conditions was carried out with the 3 factors and 3 levels Central Composition Design (CCD) based on the RSM. The effect of three SPME extraction variables includes, extraction temperature (X_1 : 40–80 °C), extraction time (X_2 : 20–60 min) and equilibrium time (X_3 : 5–15 min) choice of experimental levels was preliminary tests. Each variable coded at its three levels (-1, 0, 1) represents lower, middle and higher value. These uncoded and coded independent variables are listed in Table 1.

Table 1. Uncoded and coded independent variables in RSM

Coded variables	Uncoded variables	Coded levels		
		-1	0	1
X_1	Extraction Temperature (°C)	40	60	80
X_2	Extraction Time (min)	20	40	60
X_3	Equilibrium Time (min)	5	10	15

Terms of chocolate extracts were to be achieved and the effects of different extraction conditions were determined. Chocolate extracts of different extraction situations and effects were determined. CCD used 16 experimental runs including 2 at central point. The optimization of the HS-SPME experimental conditions created as shown in Table 2.

Therefore, the combined effects of these variables on the format value responses Y assessed during all experiments was the total sum of peak areas, obtained in the GC-MS analysis. Response surface models were worked out by means of least squares using the following equation (Eq. 1); Eq. (1).

$$Y = \beta_0 + \sum \beta_i X_i + \sum \beta_{ii} X_i^2 + \sum \beta_{ij} X_i X_j + e_i$$

Where Y is the dependent variable by the model; β_0 is a constant coefficient; and β_i , β_{ii} and β_{ij} are the linear, quadratic and interaction coefficients, respectively. In this model, X_1 , X_2 and X_3 are the

independent variables. The significance of all the terms of polynomial equation was specified applying model analysis, lack-of-fit tests and coefficients of determination (R^2). JMP Statistical Analysis for Optimization Program (Version 12.0.1 version) was determined using experimental design and data analysis.

RESULTS AND DISCUSSION

Selection of sample conditions

HS-SPME-GC-MS analytical method was created for sugar-free chocolate samples. Approximately 1.0 g of chocolate containing isomalt with 0.5% seed crystal that were prepared as dry and aqueous (1:4 v/w) conditions were absorbed on fiber under extraction conditions of 60 °C and 30 min. The temperature of the injector and of the detector was 250 °C and the SPME fiber desorption time was 5 min (Pini et al., 2004).

It was observed that in dry chocolate samples containing isomalt, the level of components extracted by DVB/CAR/PDMS fiber was higher

than wet situations ($P < 0.01$). In these samples, the effect of major components extracted by CAR/DVB/PDMS fiber on the peak area of dry and aqueous samples are presented in Figure 1. Comparing the volatile fractions the largest differences were observed in the “acid and alcohol” groups. These findings can be clarified by the reality that alcohols and acids are soluble in

water, and this decreases their attendance in the volatile phase (Ducki et al., 2008). In addition, some compounds such as benzaldehyde, hexanoic acid, caprylic acid, decane, 2,2-dimethyl could not be detected in wet samples. Finally the dry condition was selected as the most suitable sample preparation method.

Table 2. The optimization of the HS-SPME experimental conditions

Run order	Extraction temperature (°C)	Extraction time (min)	Equilibrium time (min)
1	80	40	10
2	80	60	15
3	80	20	5
4	60	20	10
5	60	40	15
6	60	40	5
7	80	60	5
8	40	40	10
9	60	40	10
10	80	20	15
11	60	40	10
12	40	20	15
13	40	60	5
14	60	60	10
15	40	20	5
16	40	60	15

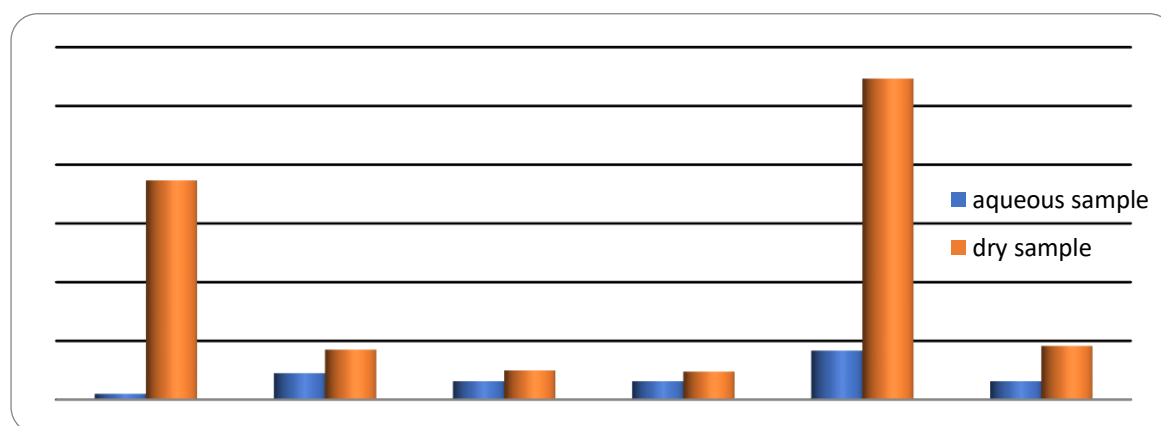


Figure 1. Peak areas of key compounds identified with two types of preparation method

Selection of fiber coatings

Methods for extracting aroma compounds from food products were investigated by considering the volatile nature of compounds (Kataoka et al., 2000). SPME is an effective adsorption/desorption technique. This technique

is relied on the adsorption of the sample on a stationary phase film coated onto a silica-fused. It has successfully applied for the extraction of volatile and semi-volatile components from environmental, biological and food products.

The partitioning of analytes between sample/air/fiber depends upon several factors such as; the sample matrix, the lipid content of sample, salt concentration, pH, presence of unwanted ingredients, choice of standards, sample and headspace volumes, agitation, temperature and fiber selectivity (Matich, 1999).

For successful separations of analytes in SPME, fiber coated with a appropriate polymeric stationary phase is necessary. The selectivity of extraction in SPME often depends on the polymeric coating of the fiber. Based on different selectivity, different thermal stability and different polarity of analytes, different coatings on the SPME fiber will be used. In SPME, the level of analyte extracted onto the fiber relies on the polarity and thickness of the stationary phase, the molecular weight and molecular size, polarity, boiling point and vapor pressure of analyte, the presence of functional groups in analyte and fiber and also the mechanism of the extraction. For example, polar fibers are more effective for extraction of polar analytes such as hydrocarbons, acids, alcohols, phenols and aldehydes (Mani, 1999; Matich, 1999).

Various kinds of coating fibers, with different polarities (polar, bipolar and non-polar) and mechanisms (adsorbent or absorbent), are commercially available for the analysis of volatiles of food products. In this study, three kinds of coating fibers with diverse polarities were used for the analysis of volatiles of chocolate. SPME fibers coated with 50/30 μm DVB/CAR/PDMS; 75 μm CAR/PDMS and 65 μm PDMS/DVB, and the extraction efficiency of fibers were investigated.

In the current study, the milk chocolate samples containing isomalt (1.0 g) were located in the vial (dry conditions) and conditioned for 10 min (without fiber) and 30 min (with fiber) at the temperature 60 °C. Three kinds of fibers were applied to assay their extraction performances. Several components that have been extracted and characterized are; acids, alcohols, esters, hydrocarbons, aldehydes, ketones, furan and pyrazine derivatives, phenols and others (Burbank

and Qian, 2005). The SPME fiber coated with DVB/CAR/PDMS obtained the highest extraction performance. As a result of HS-SPME analysis, the key odor-active compounds of chocolate that were extracted and identified were; tetramethylpyrazine, dihydro-2-(3H)-furanone, benzaldehyde, 3-methylbutanal, 2-phenylethanol, octadien-3-ol, d-limonene, iso amyl acetate and phenethyl acetate.

By using this method, more than 50 volatile aromatic components are made through different metabolic pathways and their mass spectra and retention indexes (RI) are shown in the Table 3. The CAR/PDMS (75 μm) and PDMS/DVB (65 μm) fibers seemed to have the similar retention index (RI) however the DVB/CAR/PDMS (50/30 μm) indicated different RI. Using the mentioned fibers, several flavour compounds including; 16 aldehyde, 15 alcohols, 6 ester, 9 acid and 34 other compounds were extracted. Inspection of the total peak area for each fiber indicated that the most efficient fiber is CAR/PDMS, extracting around 3 times more than the PDMS/DVB and 5 times more than the DVB/CAR/PDMS fiber. The CAR/PDMS fiber presented the best and highest extraction efficiency (total peak area <8,000,000) presenting wide peaks (RI <1526) at the beginning of the chromatogram. However some chocolate volatile compounds were not detected on the chromatogram by CAR/PDMS fiber making this fiber inappropriate for the current study.

In our study, a split injection (split 1:1) lead to sharper peaks. The extraction efficiency of the PDMS/DVB fiber (total peak area >2,000,000) was lower than the CAR/PDMS fiber, but the peaks were sharper and a wide chromatogram was obtained. The results from analysis showed that 23 volatile compound were recognized applying the CAR/PDMS fiber and 40 flavour components were extracted by PDMS/DVB fiber.

CAR/PDMS fiber was efficient for the extraction of non-polar or semi-non-polar analytes for example volatile flavour components of chocolate. Different components have been

noticed by SPME extraction as key odorant components in milk chocolate; 2-phenylethanol, 2-ethylhexanol, 2-phenylethyl acetate, isovaleric acid, 2H-Pyran-2-one, 2-decanone, hexadecane,

2,6-dimethyl-3-propylpyrazine and 9 different compounds, including isocoumarin. These compounds were exclusively extracted by PDMS/DVB fiber.

Table 3. Key odorant compounds identified by CAR/PDMS, PDMS/DVB and DVB/CAR/PDMS fiber

Compound	RI	Peak area		
		CAR/PDMS	PDMS/DVB	DVB / CAR-PDMS
Acetic Acid	712	29.61	3.53	20.45
2-Butanone, 3-hydroxy-	738	2.08	-	-
Propanoic acid	788	1.36	1.19	-
2,3-Butanediol	800	7.53	5.91	4.16
Butanoic acid	855	10.86	1.71	5.12
Pentanoic acid	930	1.61	-	-
Methane, sulfonylbis-	956	3.56	1.79	1.52
Benzaldehyde	998	-	-	1
Decane, 2,2-dimethyl-	1030	-	2.71	4.14
Undecane	1042	-	4.47	0.41
Hexanoik asit	1047	6.50	1.42	3.43
2,2,4,4,6,8,8 heptamethyl-	1070	-	-	0.89
dl-Limonene	1072	-	-	0.80
1-Hexanol, 2-ethyl-	1076	4.58	2.12	2.36
Nonane, 5-(2-methylpropyl)-	1103	-	-	1.16
Ethanone, 1-(1H-pyrrol-2yl)-	1112	2.30	-	-
Methyl heptyl keton	1141	-	-	0.80
2,3,5,6 tetramethyl pyrazine	1135	-	1.64	1.51
Nonanal	1155	-	1.76	2.03
Phenethyl alcohol	1164	-	1.12	1.01
Benzoic acid	1226	-	1.55	-
Caprilic acid	1236	3.17	2.83	1.85
Phenethyl acetate	1356	-	1.55	1.27
Benzaldehyde	1527	2.20	31.88	30.45

The botanical and geographical origin of chocolates and also the technological processing has been associated with chocolate flavour. They can provide useful information in analyzing the volatile compounds. However, the results may vary depending on the extraction procedure. The volatile compounds such as; 3-methylbutanal, 2-phenylethylacetate, amyl acetate which are obtained from the cocoa, tetramethylpyrazine, n-hexanal, n-nonane and benzyl alcohol, phenethyl acetate isoamyl benzoate, methyl nonyl ketone which are obtained and identified from chocolate

are extracted using only DVB/CAR/PDMS fiber. Also in the latest studies, various cocoa products and conventional chocolate volatile compounds were investigated by using DVB/CAR/PDMS fiber with different extraction conditions (Braga et al., 2018; Da Viegua Moreira et al., 2018; Khairy et al., 2018). Moreover, the DVB/CAR/PDMS fiber presented higher resolution chromatograms in comparison to the other fibers chromatograms (Figure 2).

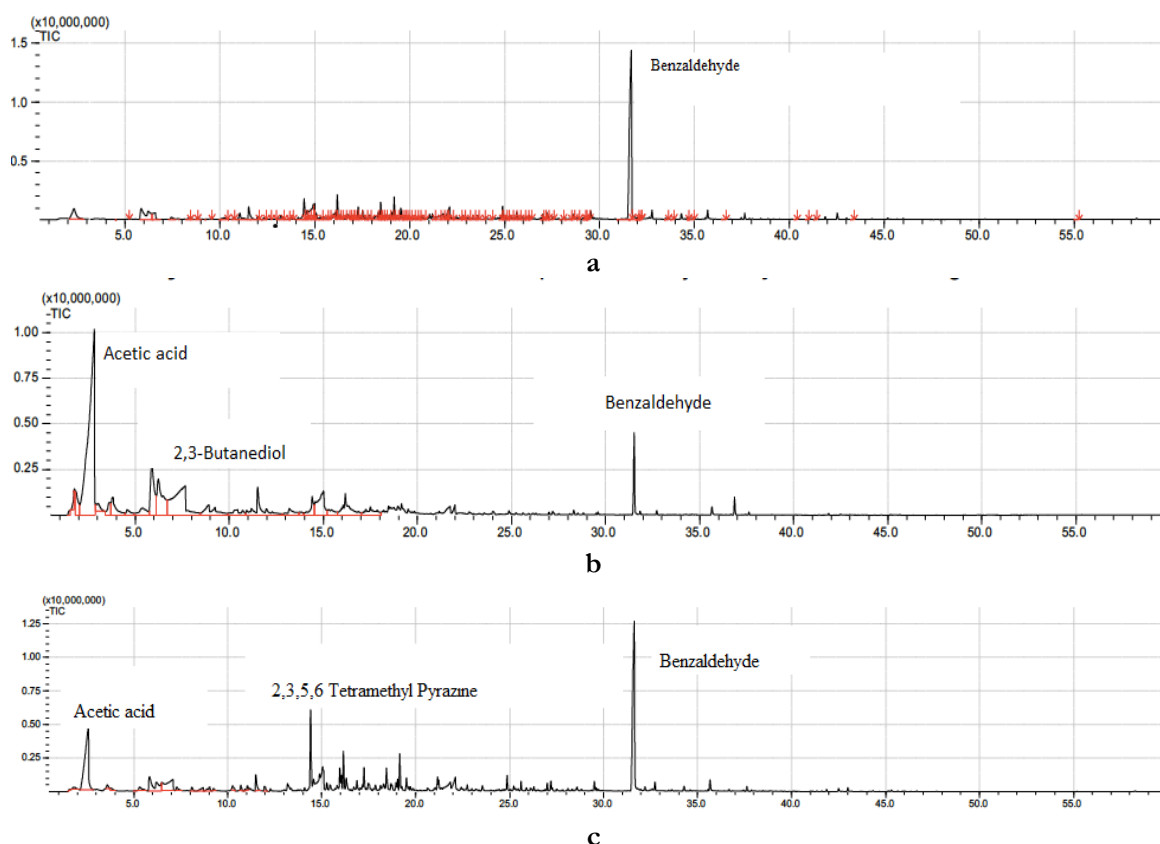


Figure 2. Chromatograms of key compounds extracted from chocolate with (a) PDMS/DVB, (b) CAR/PDMS and (c) Chromatogram of key compounds extracted from chocolate with DVB/CAR/PDMS fiber

Optimization of HS-SPME parameters

The extraction efficiency of SPME method can be influenced by temperature, time and equilibrium time as the different experimental conditions as well as the amount and composition of the sample, thickness of the stationary phase etc. (Yang and Perpard, 1994).

In this study, several preliminary methods were performed on condition of SPME to evaluate the influence of one factor whereas others were kept fixed. The criteria for optimization of the isolation of tetramethylpyrazine of milk chocolate containing isomalt were higher number of peaks area of the chromatogram which evaluated possible influence of each parameter by chromatographic analysis. Based on the results of the pre-trial indicated that the optimized SPME analytical method was applied to determine the methylpyrazine levels in the chocolates and the

following variables (extraction temperature, extraction time, equilibrium time) were determined.

The experimental data and levels involved in CCD optimization. The responses of tetramethylpyrazine peak area were gained in GC-MS analysis. The degree of freedom, sum of squares; F and P -value for lack of fit as well as R^2 the coefficients of the model are showed in Table 4. For any of each term in the model was assessed as a function of main, quadratic, interaction effects of independent variables (X_1 : extraction temperature, X_2 : extraction Time, X_3 : equilibrium Time). These effects of a small P -value would illustrate a more considerable effect on the respective response variables. The result reported in Table 4 and the model is all statistically meaningful ($P < 0.01$).

Table 4. Analysis of variance and statistical parameters of the model

Source	DF	Sum of squares	F value	P value	R ²
Model	9	1.17	18.26	0.0011**	0.96
X ₁	1	0.07	2.88	0.0281*	
X ₂	1	0.02	0.75	0.4829	
X ₃	1	0.06	2.54	0.0439*	
X ₁ * X ₂	1	0.00	0.29	0.7797	
X ₁ * X ₃	1	0.20	6.81	0.0005**	
X ₂ * X ₃	1	0.11	3.89	0.0081**	
X ₁ * X ₁	1	0.37	7.13	0.0004**	
X ₂ * X ₂	1	0.63	1.22	0.2689	
X ₃ * X ₃	1	0.43	7.74	0.0002**	
Lack of fit	5	0.00		0.3734	
Residual error	6	0.04			
C. total	15	1.21			

**P < 0.01 *P < 0.05

ANOVA showed that the resulting coefficients of multiple determinations (R^2) of 0.96 for the responses of tetramethylpyrazine. The use of R^2 showed that the second-order polynomial model makes it beneficial as a measure of success of forecasting the dependent variable from the independent variables (Nagelkerke, 1991). Coefficients of determination for continuous predicted values have been explained that a good fitting regression model should have R^2 higher than 80%. An upper value (R^2) indicates that model is appropriate for effects variables (Little and Hills, 1978).

The response surface analysis of data calculated that was obtained from mathematical models was able to describe independent variables is quadratic, linear effect as a function of the three studied variables in the domain of interest. An Eq. (2) polynomial equations show for tetramethylpyrazine, Y, in significant terms is as follow:

Eq. (2).

$$Y = 0.88 - 0.077X_1 + 0.02X_2 - 0.068X_3 - 0.00875X_1X_2 - 0.20375X_1X_3 - 0.11625X_2X_3 - 0.37155X_1X_1 - 0.06344X_2X_2 + 0.06344X_3X_3$$

The influence of independent variables on the tetramethylpyrazine of peak area was then determined by studying the so obtained and validated model (Table 5). Three-dimensional

response surface plots indicated how response variable relate to two continuous design variables.

Effect of extraction temperature

The values illustrated that extraction temperature had a remarkable negative linear effect and negative quadratic effect of extraction temperature ($P < 0.001$; $P < 0.001$). In general, the cause of significantly negative linear affects the extraction temperature of the volatile components for the following reasons:

- The vapor pressure of the volatile components and extraction rate can be improved by increasing the extraction temperature. But also, it provides satisfactory sensitivity that should be used. Tetramethylpyrazine showed an increased peak area upon heating to 57°C, above these temperature extraction yields decreased due to its high boiling point.
- The temperature should not be applied at high temperatures. Extraction efficiency can be increased but may cause undesired reactions and the forming artifacts. In this study, it was determined that the furfural of volatile compounds was formed in a high temperature (80°C).
- The effect of extraction temperature on the tetramethylpyrazine concentration was determined to have negative effect on the relationship between chocolate and sweetener.

The most significant flavour tetramethylpyrazine was forming in cocoa during roasting, drying and fermentation which Maillard reactions are the products of heat-induced chemical processes. This compound is precursors in cocoa. The determination of tetramethylpyrazine on chocolate has been carried out using SPME methods. However, in the research heating of the

samples, which can produce additional levels of tetramethylpyrazine by interaction between Maillard reactions still present on the matrixes. Therefore, concentrations of this component are reached exaggerated values. In this study, chocolate was manufactured using isomalt and so, no Maillard reactions happen during extraction process.

Table 5. Experimental design conditions and results

Run order	Extraction temperature (°C)	Extraction time (min)	Equilibrium time (min)	Coded value	Tetramethylpyrazine peak area
1	80	40	10	A00	0.4
2	80	60	15	+++	0.45
3	80	20	5	+--	1
4	60	20	10	0a0	0.9
5	60	40	15	00A	1.25
6	60	40	5	00a	1.3
7	80	60	5	++-	1.38
8	40	40	10	a00	0.6
9	60	40	10	000	0.9
10	80	20	15	+--+	0.8
11	60	40	10	000	0.9
12	40	20	15	--+	1.2
13	40	60	5	-+-	1
14	60	60	10	0A0	0.97
15	40	20	5	---	0.85
16	40	60	15	-++	1.15

SPME with GC-MS can be used for analysing tetramethylpyrazine of milk chocolate containing isomalt. Generally, extraction temperature was affected on the matrix composition of raw material. The different chromatographic profiles obtained are related to the chocolate composition, mainly to the cocoa, milk, process and the other ingredient sources. The similar behaviour was reported by Afoakwa (2008) that the matrix composition and structure of chocolate has an effect on the release of the aroma. The sensory attributes is affected with fat content, tempering process and sweeteners remain unclear.

Effect of extraction time

The Response Surface analysis in Table 4 demonstrated that extraction time has no significant effect on extraction of tetramethylpyrazine of milk chocolate containing isomalt. As an independent variable, the

equilibration time caused to be insignificant the impact on the extraction time. Because of features such as a porous structure of fiber, the whole level of analytes accumulated on the fiber and this situation limited extraction time. Some research showed that the amount of tetramethylpyrazine extracted depends also on the extraction time, but in some case increasing extraction time would not be affected. The high boiling compounds such as pyrazine overloaded the fiber.

Effect of equilibrium time

The extraction of yield of tetramethylpyrazine was found to be function of the negative linear effect and positive quadratic effect of equilibrium time ($P < 0.05$; $P < 0.001$). The equilibrium time for tetramethylpyrazine extraction from chocolate, if convection or agitation or both are stable, the level of analyte extracted is related to time. It is considered finished SPME extraction when the

concentration of volatile components in the headspace reaches the equilibrium distribution between the sample matrix and the fiber coating. Therefore the yield of peak areas were also linearly related to negative interaction between equilibrium time and extraction time ($P < 0.01$) (Table 4). This means that once equilibrium has been reached, the extracted level is stable within the limits of experimental error and it is independent of further increases of extraction time.

The result showed that peak areas were also linearly related to negative interaction between equilibrium time and extraction temperature ($P < 0.001$). The diffusion coefficient increases with increasing temperature and a reduction in the amount extracted and distribution constant for equilibrium times. Figure 3 indicated that the high level of this peak area trend to increase with decreasing extraction time and extraction temperature less than 40 min and 60 °C. In this study equilibration time of 10 min is sufficient for obtaining higher peak area pyrazine.

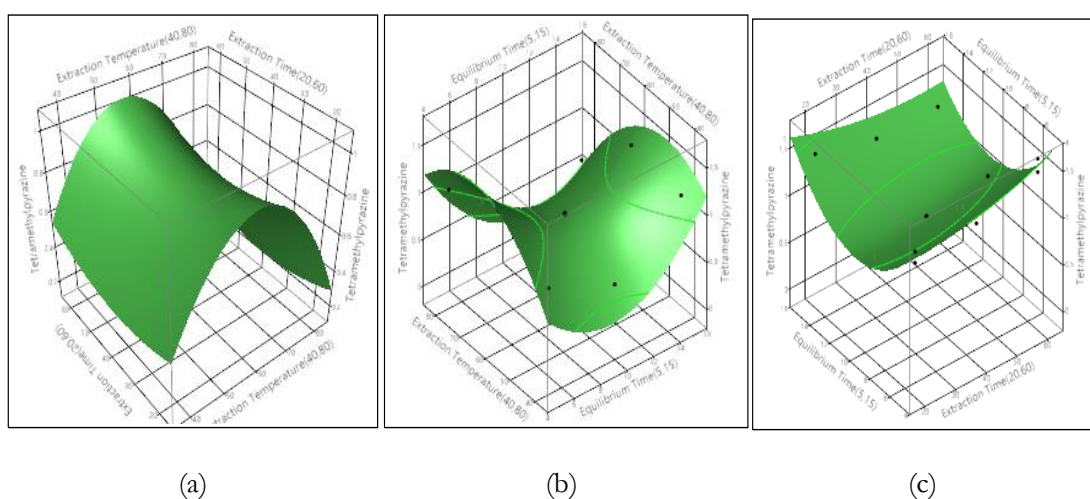


Figure 3. Response surface plots of significant interaction effects of showing the effects (a) extraction temperature and extraction time on tetramethylpyrazine of peak area (b) extraction temperature and equilibrium time on tetramethylpyrazine of peak area (c) extraction time and equilibrium time tetramethylpyrazine of peak area

CONCLUSION

HS-SPME coupled to GCMS has proven a worth technique for analysing of a large number of volatile and semi-volatile components from chocolate products, present in high and low concentrations. The proposed HS-SPME with GC/MS method may be a useful technique for the optimization of chocolate compounds to better understand the chemical mechanisms of their formation. Differences in the peak area of aromatic compounds are observed due to differences in the composition and production of sugar-free chocolate. Therefore, it is very sensitive to technical and experimental situations; fiber coating, extraction temperature, extraction time, equilibrium time, and sample situations affected the extraction efficiency. As a consequence the

DVB/CAR/PDMS fiber afforded the most efficient extraction of both volatile and semi-volatile components from the analyte's headspace.

Isolation of the characteristic tetramethylpyrazine in chocolate samples was determined as the criterion of the peak area and the effect of each variable was evaluated by this component. In this study, the pyrazin equilibrium time of 10 min is sufficient to obtain the highest peak area. In addition, the highest extraction efficiency; It has been determined that the extraction time has reached maximum efficiency with 30 minutes and temperature was 57 °C. This SPME technique was developed to investigate the extraction conditions of tetramethyl pyrazine which is changed by

chemical reactions in the presence of sweetener. Because there is an increasing interest in determining the chemical alterations in the process leading to the production of chocolate and the standardization of the analysis conditions.

ACKNOWLEDGMENTS

This work was funded by the Scientific and Technological Research Council of Turkey (TUBITAK), Project No. TOVAG-115O028.

CONFLICT OF INTEREST

The authors express no conflict of interest associated with this work.

AUTHORS' CONTRIBUTIONS

SO designed the research. OST, İP, NA, and OS carried out microbiological analyzes of the research and also made statistical analyzes. HRP, NK, OST and SO wrote the paper. All authors contributed to the article and approved the submitted version.

REFERENCES

Afoakwa, E.O. (2010). *Chocolate Science and Technology*. Wiley-Blackwell, Oxford, UK.

Afoakwa, E.O., Paterson, A., Fowler, M., Vieira, J. (2008). Particle size distribution and compositional effects on textural properties and appearance of dark chocolates. *J Food Eng*, 87(2): 181–190.

Aidoo, R.P., Depypere, F., Afoakwa, E.O., Dewettinck, K. (2013). Industrial manufacture of sugar-free chocolates -applicability of alternative sweeteners and carbohydrate polymers as raw materials in product development. *Trends Food Sci Technol*, 32: 84–96.

Beckett, S.T. (2008). *The Science of Chocolate*. Royal Society of Chemistry, London.

Braga, S.C.G.N., Oliveira, L.F., Hashimoto, J.C., Gama, M.R., Efraim, P., Joppi, R.J., Augusto, F. (2018). Study of volatile profile in cocoa nibs, cocoa liquor and chocolate on production process using GC X GX-QMS. *Microchem J*, 141: 353–361.

Brito, E.S., Narain, N. (2003). Effect of pH and distillate volume on monitoring aroma quality of

bittersweet chocolate. *Food Qual Prefer*, 14: 219–226.

Brunetto, M.R., Cayama, Y.D., Gutierrez, L., Roa, S.C., Mendez, Y.C., Gallignani, M., Zambrano, A., Gomez, A., Ramos, G. (2009). Headspace gas chromatography-mass spectrometry determination of alkylpyrazines in cocoa liquor samples. *Food Chem*, 112: 253–257.

Burbank, H.M., Qian, M.C. (2005). Volatile sulfur compounds in cheddar cheese determined by headspace solid-phase microextraction and gas chromatograph-pulsed flame photometric detection. *J Chromatogr A*, 1066(1-2): 149–57.

Da Veiga Moreira, I.M., Vilela, L.D.F., Santos, C., Lima, N., Schwan, R.F. (2018). Volatile compounds and protein profiles analyses of fermented cocoa beans and chocolates from different hybrids cultivated in Brazil. *Food Res Int*, 109: 196–203.

De Brito, E.S., Garcia, N.H.P., Amancio, A.C., Valente, A.L.P., Pini, G.F., Augusto, F. (2001). Effect of autoclaving cocoa nibs before roasting on the precursors of the Maillard reaction and pyrazines. *Int J Food Sci Technol*, 36: 625–630.

Di Carro, M., Ardini, F., Magi, E. (2015). Multivariate optimization of headspace solid-phase microextraction followed by gas chromatography-mass spectrometry for the determination of methylpyrazines in cocoa liquors. *Microchem J*, 121: 172–177.

Ducki, S., Miralles-Garcia, J., Zumbe, A., Tornero, A., Storey, D.M. (2008). Evaluation of solid-phase microextraction coupled to gas chromatography-mass spectrometry for the headspace analysis of volatile compounds in cocoa products. *Talanta*, 74: 1166–1174.

Engeseth, N.J., Pangan, M.F.A. (2018). Current context on chocolate flavor development – a review. *Curr Opin Food Sci*, 21: 84–91.

Hue, C., Gunata, Z., Bergounhou, A., Assemat, S., Boulanger, R., Sauvage, F.X., Davrieux, F. (2014). Near infrared spectroscopy as a new tool to determine cocoa fermentation levels through ammonia nitrogen quantification. *Food Chem*, 148: 240–245.

- Kataoka, H., Lord, H.L., Pawliszyn, J. (2000). Applications of solid-phase microextraction in food analysis. *J Chromatogr A*, 880: 35–62.
- Khairy, H.L., Saadon, A.F., Zzaman, W., Yang, T.A., Easa, A.M. (2018). Identification of flavor compounds in rambutan seed fat and its mixture with cocoa butter determined by SPME-GCMS. *J King Saud Univ Sci*, 30: 316–323.
- Kone, K.M., Guchi, S.T., Durand, N., Ban-Koffi, L., Berthiot, L., Tachan, A.F., Brou, K., Boulanger, R., Montet, D. (2016). Contribution of predominant yeasts to the occurrence of aroma compounds during cocoa bean fermentation. *Food Res Int*, 89(2): 910–917.
- Kumari, N., Grimbs, A., D'Souza, R.N., Verma, S.K., Corno, M., Kuhnert, N., Ullrich, M.S. (2018). Origin and varietal based proteomic and peptidomic fingerprinting of Theobroma cacao in non-fermented and fermented cocoa beans. *Food Res Int*, 111: 137–147.
- Little, T.M., Hills, F.J. (1978). *Agricultural Experimentation Design and Analysis*. John Wiley, New York.
- Mani, V. (1999). Properties of commercial SPME coatings. In: Application of solid phase microextraction, Pawliszyn, J. (chief ed.), RSC Chromatography Monographs, The UK, pp. 5–96.
- Matich, A.J. (1999). Analysis of food and plant volatiles. In: Applications of solid phase microextraction, Pawliszyn, J. (chief eds.), Royal Society of Chemistry, Cambridge, pp. 343–363.
- Mexis, S.F., Badeka, A.V., Riganakos, K.A., Kontominas, M.G. (2010). Effect of active and modified atmosphere packaging on quality retention of dark chocolate with hazelnuts. *Innov Food Sci Emerg Technol*, 11: 177–186.
- Mitchell, H. (2006). *Sweeteners and Sugar Alternatives in Food Technology*. Blackwell Publishing Ltd, UK.
- Nabors, L.O. (2001). *Alternatives Sweeteners*. Marcel Dekker, New York.
- Nagelkerke, N.J.D. (1991). A note on a general definition of the coefficient of determination. *Biometrika*, 78(3): 691–692.
- Nicolotti, L., Cordero, C., Cagliero, C., Liberto, E., Sgorbini, B., Rubiolo, P., Bicchi, C. (2013). Quantitative fingerprinting by headspace-two-dimensional comprehensive gas chromatography–mass spectrometry of solid matrices: some challenging aspects of the exhaustive assessment of food volatiles. *Anal Chim Acta*, 798: 115–125.
- Owusu, M. (2010). Influence of raw material and processing on aroma in chocolate. Ph.D. Dissertation, University of Copenhagen, Denmark, 98 p.
- Perego, P., Fabiano, B., Cavicchioli, M., Del Borghi, M. (2004). Cocoa quality and processing: A study by solid-phase microextraction and gas chromatography analysis of methylpyrazines. *Food Bioprod Process*, 82(4): 291–297.
- Pini, G.F., De Brito, E.S., García, N.H.P., Valente, A.L.P., Augusto, F. (2004). A headspace solid phase microextraction (HS-SPME) method for the chromatographic determination of alkylpyrazines in cocoa samples. *J Braz Chem Soc*, 15: 267–271.
- Radowski, A. (2006). Enjoying chocolate needs no sugar. *Agro Food Ind Hi Tech*, 17: XXIV–XXVI.
- Rodriguez-Campos, J., Escolana-Buendia, H.B., Conteras-Ramos, S.M., Orozco-Avila, I., Jaramillo-Flores, E., Lugo-Cervantes, E. (2012). Effects of fermentation time and drying temperature on volatile compounds in cocoa. *Food Chem*, 132(1): 277–288.
- Rodriguez-Campos, J., Escolana-Buendia, H.B., Conteras-Ramos, S.M., Orozco-Avila, I., Lugo-Cervantes, E., Jaramillo-Flores, M.E. (2011). Dynamics of volatile and non-volatile compounds in cocoa (*Theobroma cacao* L.) during fermentation and drying processes using principal component analysis. *Food Res Technol*, 44: 250–258.
- Toker, O.S., Sagdic, O., Şener, D., Konar, N., Zorlucan, T., Dağlıoğlu, O. (2016). The influence of particle size on some physicochemical, rheological and melting properties and volatile compound profile of compound chocolate and cocolin samples. *European Food Res Technol*, 242(8): 1253–1266.

Tran, P.D., De Walle, D.V., De Clerq, N., De Winne, A., Kadow, D., Lieberei, R., Messens, K., Tran, D.N., Dewettinck, K., Van Durme, J. (2015). Assesing cocoa aroma quality by multiple analytical approaches. *Food Res Int*, 77: 657–669.

Van Durme, J., Ingels, I., De Winne, A. (2016). Inline roasting hyphenated with gas chromatography-mass spectrometry as an

innovative approach for assessment of cocoa fermentation quality and aroma formation potential. *Food Chem*, 205: 66–72.

Yang, X., Perpard, T. (1994). Solid phase microextraction for flavor analysis. *J Agr Food Chem*, 42: 1925–1930.



**ÇEŞİTLİ GIDA NUMUNELERİNİN IŞINLANIP IŞINLANMADIĞININ
TERMOLÜMİNESANS (TL) TEKNİĞİ İLE BELİRLENMESİ KONUSUNDA
YAPILAN BİR ULUSLARARASI KARŞILAŞTIRMA ÇALIŞMASI**

Ülkü Rabia Yüce*, Talat Aydın

Türkiye Enerji, Nükleer ve Maden Araştırmaları Kurumu (TENMAK), Nükleer Enerji Araştırma Enstitüsü,
Kahramankazan, Ankara, Türkiye

Geliş / Received: 23.06.2020; Kabul / Accepted: 19.12.2020; Online baskı / Published online: 30.12.2020

Yüce, Ü.R., Aydın, T. (2021). Çeşitli gıda numunelerinin ışınlanıp ışınlanmadığının termolüminesans (TL) tekniği ile belirlenmesi konusunda yapılan bir uluslararası karşılaştırma çalışması. *GIDA* (2021) 46 (1) 97-109 doi: 10.15237/gida. GD20084.

Yüce, Ü.R., Aydın, T. (2021). An international comparison study determination whether various food samples have been irradiated using thermoluminescence (TL) technique. GIDA (2021) 46 (1) 97-109 doi: 10.15237/gida. GD20084.

ÖZ

Işınlanmış gıdaların tespiti için fiziksel, kimyasal veya biyolojik birçok yöntem vardır. Bu yöntemler içinde ışınlanmadan yıllar sonra bile güvenilir sonuçlar veren ve sadece ışınlanmış gıdaları değil, daha önce hiç ışınlanmamış gıdaları da tespit edebilen fiziksel yöntem şimdilik sadece Termolüminesans (TL) yöntemidir. Bu yöntem, üzerinden silikat mineralleri ayrıştırılabilen gıdalara uygulanabilmektedir. Bu makalede, termolüminesans tekniği kullanılarak tarçın, köri, yeşil mercimek, kurutulmuş mantar, ay çekirdeği, keklik otu ve yeşil çay örneklerinin ışınlanıp ışınlanmadığının tespiti için uluslararası bir karşılaştırma çalışması kapsamında yapılan deneylerin sonuçları sunulmuştur. Yukarıda adı geçen gıda maddelerinden TS EN 1788:2007 standardına göre ayrıştırılan silikat minerallerinin önce doğal TL ışımaya eğrileri (TL1) daha sonra aynı örneklerin 1 kGy beta radyasyon dozu aldıktan sonraki TL ışımaya eğrileri (TL2) kaydedilmiştir. Bu eğrilere ait maksimum pik sıcaklık değerlerine ve eğrilerin altında kalan alanların oranlarına (TL1/TL2) bakılmıştır. Karşılaştırma çalışması sonuç raporlarında, tüm örneklerin %100 başarı ile "ışınlanmış" veya "ışınlanmamış" olarak tespit edildiği belirtilmiştir.

Anahtar kelimeler: Işınlanmış gıdaların tespiti, termolüminesans, uluslararası karşılaştırma

**AN INTERNATIONAL COMPARISON STUDY ON DETERMINATION
WHETHER VARIOUS FOOD SAMPLES HAVE BEEN IRRADIATED USING
THERMOLUMINESCENCE (TL) TECHNIQUE**

ABSTRACT

There are many methods for the detection of irradiated foods. Among these methods, the only physical method that gives reliable results even many years after irradiation is Thermoluminescence (TL) method. In this article, results of the experiments conducted within the scope of an international comparison study to determine whether the samples of cinnamon, curry, green lentils, dried mushrooms, sunflower seeds, oregano and green tea were exposed to any irradiation process using thermoluminescence technique are presented. According to the TS EN 1788:2007, the natural (TL1)

* Yazışmalardan sorumlu yazar / Corresponding author

✉: ulkurabiayuce.semiz@tenmak.gov.tr,

☎: (+90) 312 8101705

☎: (+90) 312 815 43 95

Ülkü Rabia Yüce; ORCID no: 0000-0002-3301-2863

Talat Aydın; ORCID no: 0000-0002-3319-648X

and 1 kGy beta irradiated (TL2) TL glow curves of the silicate minerals separated from the above-mentioned food samples were obtained. The peak temperatures at the maximum values of these curves and the ratios of the areas under the curves (TL1 / TL2) were examined. In the comparison study results reports, it was stated that all samples were detected as "irradiated" or "non-irradiated" with 100% success.

Keywords: Irradiated food, thermoluminescence, international comparison

GİRİŞ

Taze gıda tüketmek elbette sağlık açısından çok önemlidir ve kıymetli bir gereksinimdir. Ancak ürettiğimiz her gıdayı taze bir şekilde tüketebilme imkânımız yoktur. Bu nedenle geçmişten bugüne kadar kurutma, tuzlama, dondurma ve mayalama gibi çeşitli gıda koruma yöntemleri geliştirilmiştir. Giderek artan dünya nüfusunun beslenme ihtiyacını karşılayabilmek için gelişen gıda endüstrisinde bu geleneksel koruma yöntemleri yetersiz kalmıştır. Gelişen teknoloji ile daha fazla gıdanın korunabilmesini sağlamak, insanları gıda kaynaklı hastalıklara karşı korumak, gıdaların ithalat ve ihracatının daha kolay yapılabilmesi adına gıdaların raf ömrünü uzatmak ve artan gıda kayıplarını azaltmak için geleneksel yöntemlere alternatif kimyasalların ve radyasyon ışınlamasının kullanıldığı gıda koruma yöntemleri geliştirilmiştir (Engin vd., 2011). Gıda ışınlama, yüksek enerjili gama ışınları, X-ışınları veya elektronların belli bir dozda gıdaya verildiği bir koruma yöntemidir. Büyük boyutlu gıdalara kısa zamanda ve hızlı bir şekilde uygulanabilmesi, daha az maliyetli olması, kimyasal koruma yöntemleri gibi gıdada kalıntı bırakmaması, sağlığa zararlı tüm mikroorganizmalar üzerinde daha fazla etkili olması ve ambalajlanmış son ürüne de uygulanabilir olması gıda ışınlama yönteminin diğer yöntemlere kıyasla üstünlükleridir (Bayram vd., 2004; Scriber vd., 1993).

Gıdaların iyi tarım ve iyi üretim yapıldıktan sonra insan sağlığına uygun koşullar sağlanarak tüketiciye sunulması asıl şarttır. Bu şartlardan sonra hala ihtiyaç varsa, insan sağlığına zararı yoksa gıda ışınlama yönetmeliğinde önerilen koşullarda doğru bir şekilde gerçekleştiriliyorsa ve tüketicinin menfaatine uygunsa gıdalar ışınlanabilir (Gıda Işınlama Yönetmeliği, 2019). Gıda ışınlamada, Co-60 (1.25 MeV) ve Cs-137 (0.66 MeV) gama ışınlayıcılar, 10 MeV enerjili elektronların kullanıldığı elektron hızlandırıcılar veya 5 MeV'e kadar hızlandırılmış elektronlardan

üretilen X-ışınları kullanılmaktadır. Gıdalar bu kaynaklar ile ışınlandığında hiçbir şekilde radyoaktif olmazlar yani radyasyon yaymazlar. Dünya Sağlık Örgütü (WHO), Gıda ve Tarım Örgütü (FAO) ve Uluslararası Atom Enerjisi Ajansı (IAEA) gibi kuruluşların önderliğinde yapılan gıda ışınlama çalışmalarında, 10 kGy'lik doz değerine kadar olan ışınlamalarda gıdaların besin değerlerini yitirmediği belirtilmiştir. Buna ilaveten gıdaların şeklinin, tadının, kokusunun değişmediği ve tüketim açısından risk oluşturmadığı raporlanmıştır (Anonymous, 1981; International Atomic Energy Agency, 1991). Gıdaların ışınlanması işlemi konusunda ülkemizde şimdilik iki ayrı tesis aktif olarak hizmet vermektedir. Bunlardan ilki Ankara Sarayköy'de bulunan Türkiye Enerji, Nükleer ve Maden Araştırmaları Kurumuna (TENMAK) bağlı Nükleer Enerji Araştırma Enstitüsü (NÜKEN) bünyesinde faaliyet veren SVST-Co-60 ışınlama cihazı kullanan, IV. kategori tote box tipi gama ışınlama tesisidir. Diğer tesis ise Tekirdağ Çerkezköy'de bulunan yine aynı kategori ve tipteki JS9600 ışınlama cihazı kullanan Gamma Pak ışınlama tesisidir. Bu tesislerde çoğunlukla mikroorganizma açısından zengin olan baharatların ışınlanması yapılmaktadır. Işınlama ücretleri gıdanın kilogramı başına ve ışınlama doz miktarına göre belirlenmektedir.

Ülkemizde ışınlanmasına izin verilen gıda grupları ve ortalama ışınlama doz miktarları gıda ışınlama yönetmeliğinde her gıdanın özellikleri itibarıyla belirlenmiştir. Yönetmelik gereğince ışınlanmış gıda üzerinde yeşil renkte Radura sembolü (Şekil 1) ile etiketleme yapılması zorunludur. Ayrıca gıdanın tamamı ışınlanmamış, sadece bileşenlerinden bir kısmı ışınlanmışsa paketin içindekiler bölümünde bu bileşen belirtilmelidir (Gıda ışınlama yönetmeliği, 2019).

Gıdaların doğru bir şekilde etiketlenmesi, hem tüketicinin "ışınlama" ile gıda koruma işlemi

yapıldığına dair bilgilendirilmesi hem de tüketiciye “ışınlanmış” veya “ışınlanmamış” ürünü seçebilme şansını vermesi bakımından önemlidir. Maalesef bazı firmalar ışınlama maliyeti ve zahmetinden kaçınmak için gıdayı ışınlanmış gibi etiketleyerek aslında hiçbir koruma işlemi yapmadan insan sağlığını tehdit edebilecek gıdaları (özellikle baharatları) raflara koyabilmektedir. Tersine bir durum yani ışınlanmış bir gıdanın ışınlanmamış gibi gösterilmesi ülkemizde çok karşılaştığımız bir durum değildir. Gıdaların doğru bir şekilde etiketlenip etiketlenmediğinin kontrolü için her gıda türüne uygulanabilen tek bir yöntem yoktur. Bu nedenle birçok yöntem geliştirilmiştir. Ancak bu yöntemlerin çoğu, her zaman kesin sonuç veremediğinden “eleme” başka bir deyişle “tarama” yöntemi olarak kalmıştır. Bu yöntemler arasında eleme yöntemi olmayan ve kesin teşhis yöntemi olarak adlandırılan dört fiziksel bir kimyasal yöntem vardır. Ülkemizde Türk Standartları Enstitüsü (TSE) orijinal dili İngilizce olan bu yöntemlere ait olan standartları Türkçe olarak hazırlamakta ve kullanıcılara erişimlerini sağlamaktadır (Çizelge 1) (EN 13708, 2004; EN 1786, 1998; EN 1787, 2005; EN 1788, 2007 ve EN 1784, 2005).



Şekil 1. Radura sembolü (Gıda yönetmeliği, 2019)
Figure1. Radura symbol (Food regulation, 2019)

Çizelge 1’de ilk sırada yer alan Termolüminesans (TL) yöntemi hariç diğer yöntemler sadece ışınlanmış gıdaları tespit edebilmektedir. TL yöntemi ise hem ışınlanmış hem de ışınlanmamış

gıdaların tespiti için kullanılmaktadır. Bu yöntemde teşhis için gıdanın kendisi değil gıda üzerine yapışmış inorganik toz tanecikleri (silikat mineralleri) incelenir. Bu yöntemle baharatlar, otlar, kuru meyveler ve sebzeler, kalsit içeren bazı kabuklu deniz ürünleri ve içerisinde silikat minerali bulunma ihtimali olan tüm gıda karışımlarının ışınlanıp ışınlanmadığı belirlenebilmektedir (TS EN 1788,2007). Yöntemin en büyük avantajı, ışınlamadan sonra TL sinyallerinin yıllarca kalabilmesidir (Anonymous,1981; International Atomic Energy Agency, 1991). Bazı durumlarda gıdadan TL tekniği ile ölçüm yapmaya imkân verebilecek miktarda silikat minerali toplanamaması, örnek hazırlama işleminin uzun sürmesi ve kullanılan kimyasalların pahalı olması yöntemin en önemli dezavantajlarıdır (Engin vd., 2011).

Bu makalede tarçın, köri, yeşil mercimek, kurutulmuş mantar, ay çekirdeği, keklik otu ve yeşil çay örneklerinin herhangi bir ışınlama işlemine maruz kalıp kalmadığının TL tekniği kullanılarak belirlenmesi konusunda yapılan deneylerin sonuçları sunulmuştur. Bu araştırma İspanyada bulunan Centro Nacional de Alimentación (CNA) isimli araştırma merkezi tarafından düzenlenen “Intercomparison exercises for quality assurance on physical methods for irradiated food detection” isimli uluslararası karşılaştırma çalışması kapsamında yapılmıştır. TS EN 1788:2007 standardı temel alınarak ayrıştırılan silikat minerallerinin önce doğal TL ışımaya eğrileri (TL1) daha sonra aynı örneklerin 1 kGy beta radyasyon dozu aldıktan sonraki TL ışımaya eğrileri (TL2) çizilmiştir. Bu eğrilerin pik maksimum sıcaklık değerlerine ve eğrilerin altında kalan alanların oranlarına (TL1/TL2) bakılmış ve İspanyadan gelen sonuç raporuna göre tüm örnekler %100 başarı ile “ışınlanmış” veya “ışınlanmamış” olarak belirlenmiştir.

MATERYAL VE YÖNTEM

Termolüminesans

Lüminesans olayı, yalıtkan bir kristalin enerji bant diyagramı ile açıklanabilir (Şekil 2). Bu modelde elektronların, bant olarak adlandırılan farklı enerji seviyelerinde olduğu kabul edilir. En düşük enerji

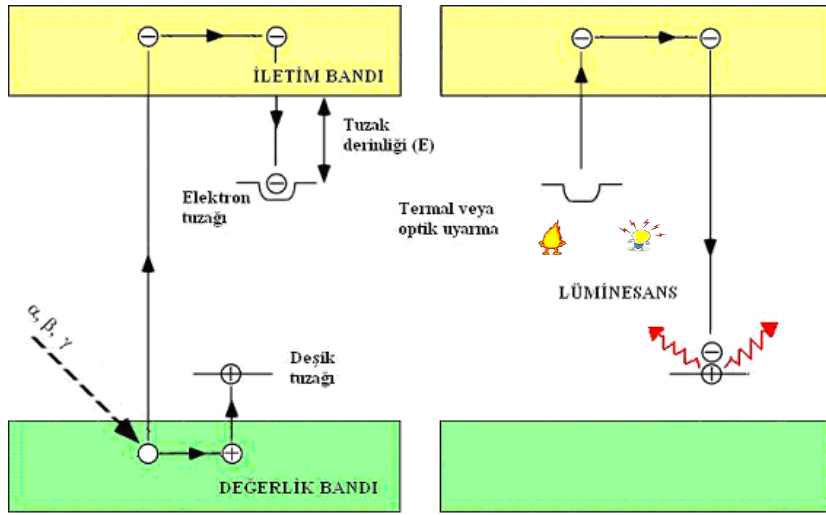
bandı, değerlik bandı olarak, en yüksek enerji bandı iletim bandı ve bu iki bant arasındaki boşluk yasaklı bölge olarak adlandırılır. Kusursuz bir kristalde bu yasaklı bölgede hiç elektron bulunmaz. Ancak doğada gıda maddeleri üzerindeki toz zerreciklerinde de en çok bulunan kuvars ve feldspat mineralleri gibi silisyum tabanlı

silikat mineralleri başta olmak üzere çoğu mineral kristal yapılarının içinde bir takım kusurlar barındırırlar. Yapılarının içindeki bu kusurlar yasaklı bölgede yarı kararlı enerji seviyelerinin (elektronlar için tuzakların) oluşmasına neden olur (Aitken, 1985; Yüce, 2010).

Çizelge 1: Gıdaların ışınlanıp ışınlanmadığını belirleyebilen yöntemler.

Table 1. *Methods that can determine whether foods have been irradiated*

Sıra No	Gıda çeşidi <i>Food</i>	İlgili standart <i>Standard</i>	Tür/yöntem <i>Method</i>
1	Baharatlar, otlar, kuru meyveler, sebzeler gibi silikat minerali içeren gıdalar <i>Foods containing silicate mineral, such as spices, herbs, dried fruits, vegetables</i>	EN 1788:2007 Gıda Maddeleri- Minerallerinin Ayrılabilirdiği Gıdalarda Işınlanmanın Belirlenmesi - Termoluminesans Yöntemi <i>EN 1788:2007 Foodstuffs - Thermoluminescence detection of irradiated food from which silicate minerals can be isolated</i>	Silikat Fiziksel <i>Physical</i>
2	Et, balık, tavuk, deniz ürünleri gibi kemik içeren gıdalar <i>Bone-containing foods such as meat, fish, chicken, seafood</i>	EN 1786:1998 Gıda Maddeleri - Işınlanmış, Kemik İçeren Gıdaların Tespiti - ESR Spektroskopisi Yöntemi <i>EN 1786:1998 Foodstuffs - Detection of irradiated food containing bone - Method by ESR spectroscopy</i>	Fiziksel <i>Physical</i>
3	Selüloz içeren gıdalar <i>Foods containing cellulose</i>	EN 1787:2005 Gıda Maddeleri - Selüloz İçeren Işınlanmış Gıdaların ESR Spektroskopisi ile Belirlenmesi Yöntemi <i>EN 1787:2005 Foodstuffs - Detection of irradiated food containing cellulose - Method by ESR spectroscopy</i>	Fiziksel <i>Physical</i>
4	Şeker içeren gıdalar <i>Foods containing sugar</i>	EN 13708:2004 Gıda Maddeleri - Kristal Şeker İçeren Gıdaların Işınlanıp Işınlanmadığının ESR Spektroskopisi ile Belirlenmesi Yöntemi <i>EN 13708:2004 Foodstuffs - Detection of irradiated food containing crystalline sugar by ESR spectroscopy</i>	Fiziksel <i>Physical</i>
5	Et, süt ürünleri, su ürünlerive meyveler gibi katı yağ içeren gıdalar <i>Fat-containing foods such as meat, dairy products, seafood, and fruits</i>	TS EN 1784:2005 Gıda Maddeleri - Katı Yağ İçeren Işınlanmış Gıdaların Belirlenmesi - Hidrokarbonların Gaz Kromatografik Analizi Yöntemi <i>TS EN 1784:2005 Foodstuffs - Detection of irradiated food containing fat - Gas chromatographic analysis of hydrocarbons</i>	Kimyasal <i>Chemical</i>



Şekil 2. Lüminesans olayının enerji bant diyagramı (Yüce, 2010)

Figure2. Energy band diagram of luminescence event (Yüce, 2010)

İletim bandı: *Conduction band*

Değerlik bandı: *Valance band*

Tuzak derinliği: *Trap depth*

Elektron tuzacı: *Electron trap*

Termal veya optik uyarma: *Thermal or optical stimulation*

Lüminesans: *Luminescence*

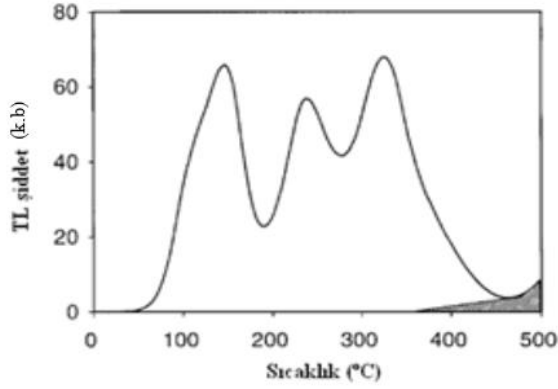
Deşik tuzacı: *Hole trap*

Gıda ışınlama sırasında kullanılan radyasyon iyonize etme özelliğine sahiptir. Gıdalar ışınladığında eğer üzerlerinde silikat mineralleri var ise bu minerallerin değerlik bandındaki elektronlar iyonizasyon sonucu iletim bandına geçerler. Burada çok kısa süre kaldıktan sonra (pikosaneyeler mertebesinde) hemen iletim bandına en yakın tuzaklarda depolanırlar. İyonize edilen elektronların geride bıraktıkları boşluklar olan deşikler de değerlik bandına en yakın tuzaklarda depolanırlar. Böylece radyasyon enerjisi, minerallerin kristal yapısında geçici olarak depo edilir ve sistem yarı kararlı bir halde kalır. Sistemin kararlı hale gelebilmesi için elektronların bu tuzaklardan çıkarılması bunun için sisteme dışarıdan ısı, ışık vb. bir enerji verilmesi gerekmektedir. Termolüminesans olayında kristalin ısıtılması ile yeterli enerjiyi (tuzaktan kaçmak için gerekli eşik enerjisini) alan elektronlar, tuzaklardan kurtularak tekrar iletim bandına geçer. İletim bandında yine çok kısa süre kaldıktan sonra geride bıraktıkları deşiklerin tuzaklandığı enerji seviyelerine geçiş yaparlar. Her bir elektronun geçişi sırasında görünür bölgede lüminesans ışımlar açığa çıkar. İşte bu

lüminesans ışımlar, ısı enerjisi verilerek gerçekleştiği için bu olaya Termolüminesans denir (Aitken, 1985; Yüce, 2010).

Gıda üzerine yapışmış silikat minerallerinin TL ölçümleri yapılırken mineraller genellikle 500°C sıcaklığa kadar sabit bir ısıtma hızında ısıtılır. Yayınlanan lüminesansın şiddeti hassas bir foto çoğaltıcı tüp yardımı ile ölçülerek sıcaklığın bir fonksiyonu şeklinde kaydedilir. Bir TL sinyali, farklı sıcaklıklarda belirgin piklerin gözlemlendiği bir ışımaya eğrisi (glow curve) ile değerlendirilir. Işıma eğrisinde görülen bu pikler, ısıtılan mineralin içerisindeki elektron tuzakları boşaldıkça önce artış gösterir sonra o enerji seviyesindeki tuzakların tamamı boşaldığı için lüminesans ışımanın giderek azalmasıyla yavaşça sıfırlanır. Sıcaklık arttıkça elektronlar daha çok enerji alabildiği için daha derin (yani elektronları çıkartmak için daha çok enerji gerektiren) tuzaklardaki elektronlar uyarılır ve lüminesans şiddet tekrar artar ve yine o tuzak seviyesi boşalınca tekrar sıfırlanır. Bu durum sıcaklık arttıkça mevcut tuzakların derinliğine yani enerjisine göre hiç dolu tuzak kalmayınca kadar

devam eder. Böylece TL ışımaya eğrisindeki pikler Şekil 3'deki gibi sürekli bir şekilde sıra sıra dizilir (Aitken, 1985;Yüce, 2010).



Şekil 3. Toprak örneğinden çıkarılan feldspat mineralinin TL ışımaya eğrisi (Aitken, 1985)

Figure 3. TL glow curve of feldspar mineral extracted from soil sample (Aitken, 1985)

TL şiddet: TL intensity
Sıcaklık: Temperature

EN1788 standardının uygulanması

Gıda maddeleri üzerindeki inorganik toz zerrecikleri çoğunlukla kuvars ve feldspat minerallerinden oluşur. İyi birer lüminesans materyal olan bu mineraller silisyum tabanlı oldukları için silikat mineralleri olarak adlandırılır. Doğal olarak bilinen 11 feldspat olmasına rağmen doğada en çok bulunan feldspat çeşitleri potasyum feldspat ($KAlSi_3O_8$), sodyum feldspat ($NaAlSi_3O_8$) ve kalsiyum feldspat ($CaAlSi_2O_8$)'dır. Bu feldspat türlerinin yoğunlukları $2.5-2.6 \text{ g/cm}^3$ arasında değişmektedir. Kuvars minerali ise silisyum dioksit (SiO_2) kimyasal formuna sahiptir ve yoğunluğu $2.65-2.66 \text{ g/cm}^3$ arasındadır. Bu minerallerden etkin bir lüminesans elde edebilmek için lüminesans sinyal vermeyecek olan karbonatların ve gıdanın organik kısımlarının ölçüm yapılacak örnekten uzaklaştırılması gerekir.

Silikat minerallerini gıdalardan ayrıştırma işlemleri TS EN 1788:2007 standardında ayrıntılı bir şekilde anlatılır. Bu yöntem, baharatlar, şifalı bitkiler, bunların karışımları, kabuklu deniz hayvanları, taze ve kurutulmuş meyve sebzeler kısacası üzerinde silikat minerali bulunan ve bu

minerallerin ayrıştırılabildiği gıdalara başarıyla uygulanabilir (TS EN 1788:2007).

Bu çalışmada tarçın, köri, yeşil mercimek, kurutulmuş mantar, ay çekirdeği, keklik otu ve yeşil çay örneklerinin herhangi bir ışınlama işlemine maruz kalıp kalmadığı Termolüminesans tekniği ile TS EN 1788:2007 (Gıda Maddeleri-Silikat Minerallerinin Ayrılabilirliği Gıdalarda Işınlamanın Belirlenmesi-Termolüminesans Yöntemi) standardı temel alınarak araştırılmıştır. Örneklerden yukarıdaki standarda göre ayrıştırılan silikat minerallerinin önce doğal termolüminesans ışımaya eğrilerine (TL1) daha sonra aynı örneklerin 1 kGy beta dozu aldıktan sonraki termolüminesans ışımaya eğrilerine (TL2) bakılmıştır. TL1 ve TL2 ışımaya eğrilerinin şekilleri ve altında kalan alanların oranları (TL1/TL2) değerlendirilerek örneklerin ışınlanmış veya ışınlanmamış olduğuna karar verilmiştir.

Minerallerin ayrıştırılması

Tüm gıda örnekleri ayrı ayrı 1000 ml'lik beherlere konuldu. Örnekler beherlere konulurken örneklerin bulunduğu şeffaf plastik poşetlerin dip kısımlarında kalan toz zerrecikleri de beherlere aktarıldı. Şeffaf poşetlerden aktarılması zor olan yapışmış toz zerrecikleri ise su yardımıyla poşetlerden beherlere aktarıldı. Gıdalara yapışan toz zerreciklerinin gıdalardan ayrılabilmesini kolaylaştırmak için beherlerin üzerleri de-iyonize su ile doldurulduktan sonra ultrasonik banyoda bir saat titreşimde bekletildi. Daha sonra her bir örnek için ayrı ayrı naylon elek kullanılarak tüm örnekler ayrı ayrı derin kaplara süzüldü. Eleklere üzerinde kalan örnekler püskürtme mekanizması olan bir su bataryası yardımıyla de-iyonize su ile yıkandı. Bu işlemlerden sonra toz taneciklerinin derin kapların diplerine çökmesi için iki saat bekletildi ve toz tanecikleri kapların diplerinde kalacak şekilde üstte kalan sulu kısımlar döküldü. Böylece 250 mikronluk naylon elek yardımıyla yeşil mercimek, kurutulmuş mantar, ay çekirdeği, keklik otu ve yeşil çay gibi büyük parçalı gıda kalıntıları kolayca temizlenebildi. Tarçın ve köri örnekleri içinse 125 mikronluk naylon elek kullanıldı. Ancak bu iki baharat örneği küçük tanecikli olduğu için dipte kalan mineralli su içinde

oldukça fazla gıda kalıntısının mevcut olduğu görüldü.

Derin kapların diplerinde kalan mineralli su karışımları her örnek için 8 ayrı santrifüj tüpüne paylaştırılarak ivmesi 1000g olacak şekilde 2 dakika santrifüjlendi. Bu işlem sonucu yoğunluğu 1 g/ml' den az olan istenmeyen organik kısımlar tüplerin üst kısımlarında kalmış oldu. Tüplerin üzerindeki sular boşaltılarak tüplere yoğunluğu 2.0 g/ml olan lityum heteropolitungstate (LST) ağır sıvı ayrıştırıcısı eklendi. Örnekler 2 dakika santrifüjlendikten sonra LST üzerinde kalan organik kalıntılar pastör pipet yardımıyla alındı. Tüplerin içinde kalan LST, pastör pipet yardımıyla tüplerin diplerinde kalan minerallere zarar vermeden dikkatli bir şekilde alındı. Örnekleri LST' den arındırmak için tüplere saf su konuldu ve LST kalıntılarını temizlenene kadar birkaç kez saf su ile santrifüj işlemi yapıldı. Bu işlemler her bir gıda için ayrı ayrı tekrarlandı. Tarçın ve köri hariç tüm örneklerdeki organik kalıntılar tek seferde kolayca temizlenebildi. Tarçın ve köri için LST ile aynı işlem organik gıda kalıntılarında kurtuluncaya kadar tekrarlandı.

Numuneyi karbonatlardan arındırmak için, tüplere pastör pipet yardımıyla 1M, 5 ml hidroklorik asit (HCl) çözeltisi ilave edildi ve 10 dakika karanlık ortamda bekletildi. HCl 'yi nötralize etmek için tüplere 1M, 5ml amonyum hidroksit (NH₄OH) çözeltisi ve kalan boşluğa da saf su eklendi. Bu karışım 2 dakika santrifüjlendi. Her aşamada tüplerin diplerinde kalan mineralleri kaybetmemek için minerallerin üzerlerindeki fazla su ve kimyasallar pastör pipet yardımıyla dikkatli bir şekilde alındı. Son olarak silikat minerallerini kimyasal kalıntılardan arındırmak için tüplere aseton konuldu ve 1 dakika santrifüjlendi. Aseton ile santrifüj işlemi aseton berraklaşana kadar tekrar edildi. Tüplerdeki aseton yine bir pastör pipet yardımıyla boşaltılarak tüplerin diplerinde kalan silikat mineralleri ayrı ayrı petri kaplarına konuldu. Silikat minerallerinin olduğu petri kapları 45°C de 5 saat süreyle etüvde kurutulmuş ölçüme hazır hale getirildi. Bu işlemler her bir gıda için ayrı ayrı tekrarlandı.

Örnekler kurutulduktan sonra petri kaplarına yapışmış olanlar bir spatül yardımıyla kazınarak her örnek için yaklaşık 10 mg silikat minerali toplanabildi. Ay çekirdeği örneğinden minerallerin ayrıştırılması işlemi sırasında yeterince silikat minerali toplanamadığı görüldü. Yine de olan az miktarı (yaklaşık 3 mg) ile deneylere devam edildi.

Termoluminesans ölçümleri

Ölçümler 7,5 mm kalınlığında Hoya U-340 filtresi yerleştirilmiş Riso TL/OSL Model DA- 20 okuyucuda kırmızı ışıkla aydınlatılan laboratuvar şartlarında yapıldı. Işık dedeksiyonu maksimum dedeksiyon etkinliği 300-400 nm aralığında olan bialkali EMI 9235QA foto çoğaltıcı tüp ile gerçekleştirildi. 70-500 °C sıcaklık aralığında 6 °C/sn ısıtma hızında ve sıvı azot atmosferinde TL sinyallerine bakıldı. Bu işlem sırasında sahte TL piklerini ve hızlı ısınma-soğumaları engellemek için %99.99 yüksek saflıkta azot gazı (nitrojen) kullanıldı. TL ölçümleri paslanmaz çelikten yapılmış dış çapı 12 mm, iç çapı 9 mm ve yüksekliği 1 mm olan TL kaplarına yaklaşık 5 mg örnek konularak yapıldı. Ölçüm yapılan TL kapları ve örnek tutucu deneylere başlamadan önce herhangi bir kalıntı olması ihtimaline karşı alkol ile temizlendi.

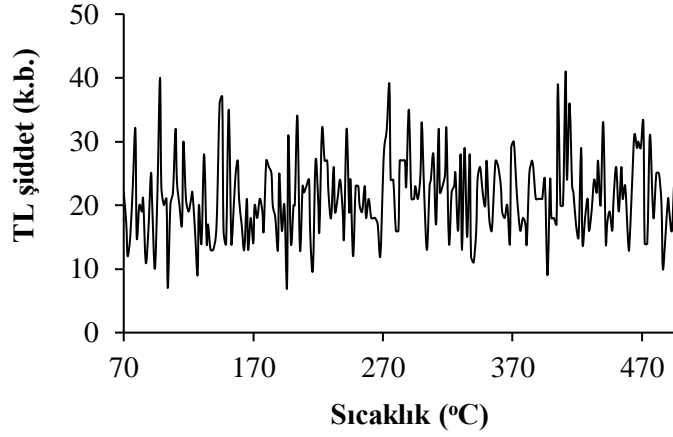
Her ölçümden önce boş TL kaplarının ışınma eğrileri kaydedildi. Şekil 4'te verilen boş ölçüm kabının TL ışınma eğrisine bakıldığında ölçümleri olumsuz etkileyebilecek herhangi bir TL sinyali gözlenmemiştir. Ardından aynı okuma şartlarında yaklaşık 5 mg silikat mineralinin bulunduğu ölçüm kaplarının TL1 okumaları yapıldı. TL1 ışınma eğrisi kaydedilen örnekler normalizasyon amacıyla Sr-90 beta kaynağı kullanılarak 1 kGy ışınlandı. Işınlamadan sonra örneklerdeki sığ tuzakların boşaltılabilmesi yani düşük sıcaklıklarda kafa karıştıracak TL sinyallerinin sönmümlenmesi için etüvde 1 gece boyunca 50° C sıcaklıkta bekletildi. Bu örneklerin ölçümleri alındı ve TL2 olarak kaydedildi.

İşinlanma ve işinlanmama kararı

TS EN1788:2007 standardına göre işinlanmış gıdalar 150-250 °C sıcaklık aralığında bir pik verirken işinlanmamış örnekler düşük seviyede

(bir yılda yaklaşık 1-2 mGy civarında) radyoaktivitenin neden olduğu 250-300 °C'nin üzerinde TL pikleri verirler. Düşük seviyede radyoaktivite, silikat minerallerinin kendi içerisinde ve çevresinde bulunan radyoaktif maddelerden (çoğunlukla Uranyum-238,

Toryum-232 ve Potasyum-40) kaynaklanır. Yine bu standartta 150-250 °C sıcaklık aralığında TL1 ve TL2 ışıma eğrilerinin altında kalan alanların oranı (TL1/TL2), ışınlanmış örneklerde 0,5'ten büyükken ışınlanmamış örneklerde 0,1' in çok altında olduğu belirtilmektedir.



Şekil 4. Boş ölçüm kabının TL ışıma eğrisi.

Figure 4. TL glow curve of the empty TL cup.

TL şiddet: TL intensity (a.u)

Sıcaklık : Temperature

SONUÇLAR VE TARTIŞMA

İncelenen örneklerin TL1 ve TL2 ışıma eğrileri Şekil 5-11'de görülmektedir. Bu eğrilere ait pik maksimum şiddet ve pik maksimum sıcaklık değerleri, TL1/TL2 oranları ve ışınlanmış olup olmadıklarının sonuçları Çizelge 2'de verilmiştir.

Yeşil çay örneğinin TL1 ışıma eğrisi olan Şekil 5a'ya bakıldığında 302°C sıcaklıkta maksimumu olan düşük şiddetli bir doğal radyasyon sinyali gözlenirken normalizasyon ışınlamasından sonra kaydedilen TL2 ışıma eğrisinde maksimumu 208°C sıcaklıkta olan oldukça yüksek şiddetli bir sinyal gözlenmiştir (Şekil 5b) . Çizelge 2'de yeşil çay için verilen TL1/TL2 oranına bakıldığında 0.002 gibi oldukça düşük bir oran görülmektedir. Elde edilen bu verilerden yola çıkılarak yeşil çay örneğinin ışınlanmamış olduğu sonucuna varılmıştır.

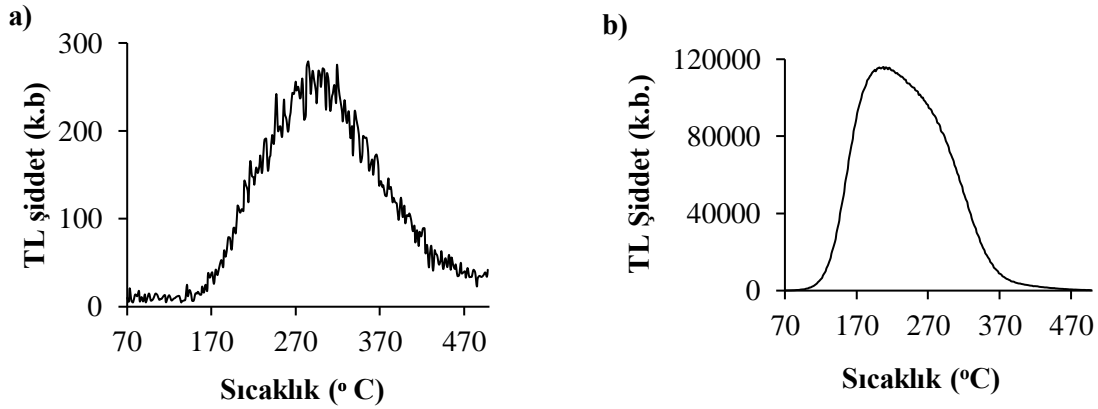
Keklik otu örneği 206 °C sıcaklıkta pik maksimumu olan bir TL1 ışıma eğrisine ve 227 °C sıcaklıkta pik maksimumu olan yüksek şiddetli bir TL2 ışıma eğrisine sahiptir (Şekil 6). TL1/TL2 oranı ise cihazda otomatik alan değeri hesaplamaları ile 0.415 olarak belirlenmiştir (Çizelge 2) . Bu sonuçlardan yola çıkılarak keklik otu örneğinin ışınlanmış olduğu söylenebilir.

Şekil 7 ve Şekil 8'de verilen kurutulmuş mantar ve ay çekirdeği örneklerine ait TL ışıma eğrilerinin şekillerine ve Çizelge 2'de verilen TL1/TL2 oranlarına bakılarak her iki örneğin ışınlanmış olduğu sonucuna varılmıştır. Şekil 9, 10 ve 11'de verilen yeşil mercimek, tarçın ve köri örneklerinin TS EN1788:2007 standardına göre tavsiye edilen 150-250°C sıcaklık aralığında TL1 ve TL2 ışıma eğrilerinin integralleri alındıktan sonra belirlenen TL1/TL2 oranları 0,1 den büyük bulunmuştur. Her üç örneğin de ışınlanmış olduğu sonucuna varılmıştır.

Çizelge 2. Örneklere ait ışıma eğrilerinin özellikleri
Table 2. Properties of radiation curves of samples.

Örnek Sample	adı	TL1	TL2	TL1/TL2 TL1/TL2	Sonuç Result
Yeşil Çay Green tea		$T_{max} = 302 \text{ } ^\circ\text{C}$ $I_{max} = 271$	$T_{max} = 208 \text{ } ^\circ\text{C}$ $I_{max} = 115957$	0.002	İşinlanmamış Not irradiated
Keklik Otu Oregano		$T_{max} = 206 \text{ } ^\circ\text{C}$ $I_{max} = 18831$	$T_{max} = 227 \text{ } ^\circ\text{C}$ $I_{max} = 45427$	0.415	İşinlanmış Irradiated
Kurutulmuş Mantar Dried Mushroom		$T_{max} = 227 \text{ } ^\circ\text{C}$ $I_{max} = 38313$	$T_{max} = 163 \text{ } ^\circ\text{C}$ $I_{max} = 106064$	0.362	İşinlanmış Irradiated
Ay Çekirdeği Sunflower seeds		$T_{max} = 218 \text{ } ^\circ\text{C}$ $I_{max} = 14100$	$T_{max} = 159 \text{ } ^\circ\text{C}$ $I_{max} = 33205$	0.425	İşinlanmış Irradiated
Yeşil Mercimek Green lentils		$T_{max} = 237 \text{ } ^\circ\text{C}$ $I_{max} = 3108$	$T_{max} = 225 \text{ } ^\circ\text{C}$ $I_{max} = 7032$	0.442	İşinlanmış Irradiated
Tarçın Cinnamon		$T_{max} = 225 \text{ } ^\circ\text{C}$ $I_{max} = 165332$	$T_{max} = 199 \text{ } ^\circ\text{C}$ $I_{max} = 153247$	1.079	İşinlanmış Irradiated
Köri Curry		$T_{max} = 225 \text{ } ^\circ\text{C}$ $I_{max} = 62917$	$T_{max} = 185 \text{ } ^\circ\text{C}$ $I_{max} = 66347$	0.948	İşinlanmış Irradiated

T_{max} = Maksimum pik sıcaklığı, I_{max} = Maksimum pik şiddeti
 T_{max} = Maximum peak temperature, I_{max} = Maximum peak intensity



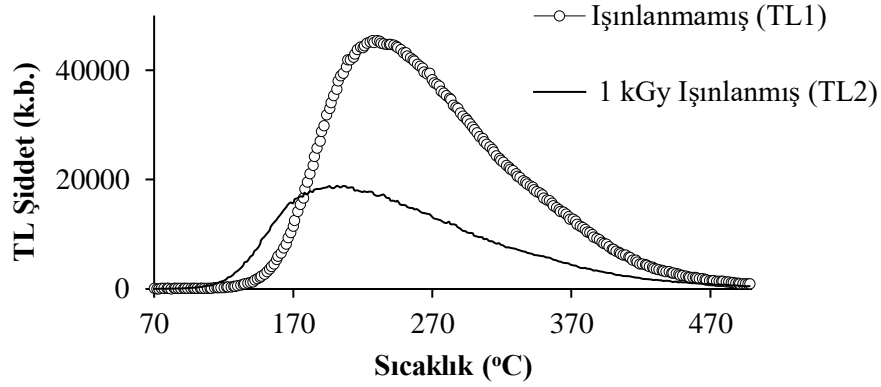
Şekil 5. Yeşil çay örneğinin a) ışınlanmamış (TL1) ve b) 1 kGy ışınlanmış (TL2) ışıma eğrileri.
Figure 5. TL1 and TL2 glow curves of green tea sample.

TL şiddet: TL intensity (a.u)

Sıcaklık : Temperature

1 kGy ışınlanmış (TL1): 1 kGy irradiated (TL1)

İşinlanmamış: Not irradiated (TL2)



Şekil 6. Keklik otu örneğinin TL1 ve TL2 ışıma eğrileri.

Figure 6. TL1 and TL2 glow curves of oregano sample.

TL şiddet: TL intensity (a.u)

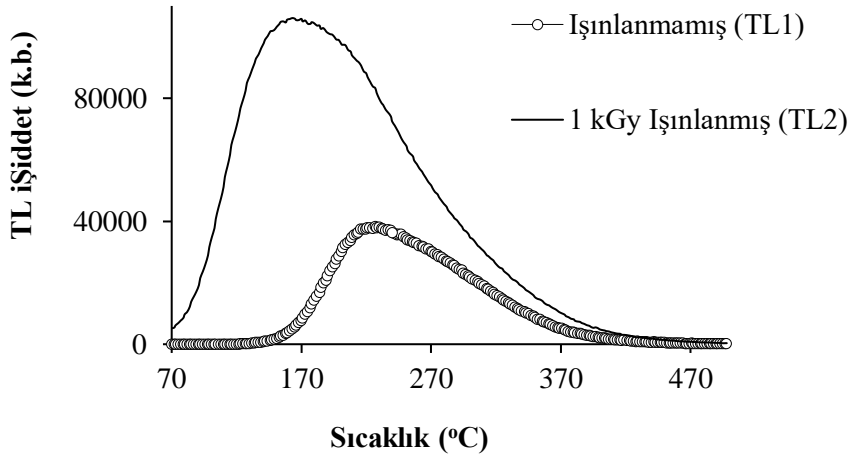
Sıcaklık: Temperature

1 kGy ışınlamış (TL1): 1 kGy irradiated (TL1)

Işınlanmamış: Not irradiated (TL2)

Elde edilen tüm sonuçlar, literatürde daha önce Termoluminesans tekniği kullanılarak belirlenen ışınlamış ve ışınlanmamış gıda ayırmaları ile

uyum içindedir (Engin 2007; Paksu vd. 2013; Cam vd. 2012).



Şekil 7. Kurutulmuş mantar örneğinin TL1 ve TL2 ışıma eğrileri.

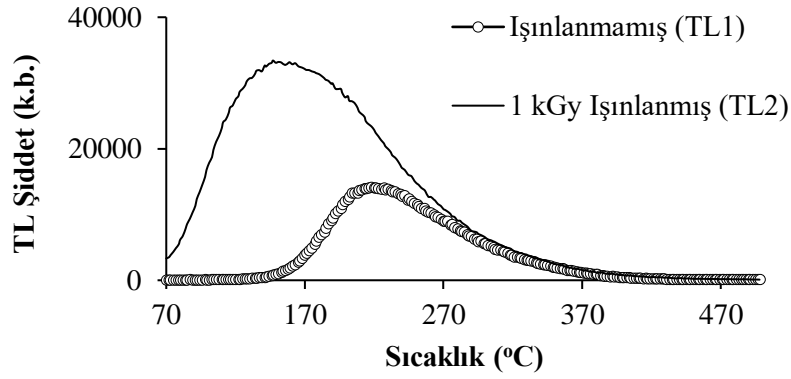
Figure 7. TL1 and TL2 glow curves of dried mushroom sample.

TL şiddet: TL intensity (a.u)

Sıcaklık : Temperature

1 kGy ışınlamış (TL1): 1 kGy irradiated (TL1)

Işınlanmamış: Not irradiated (TL2)



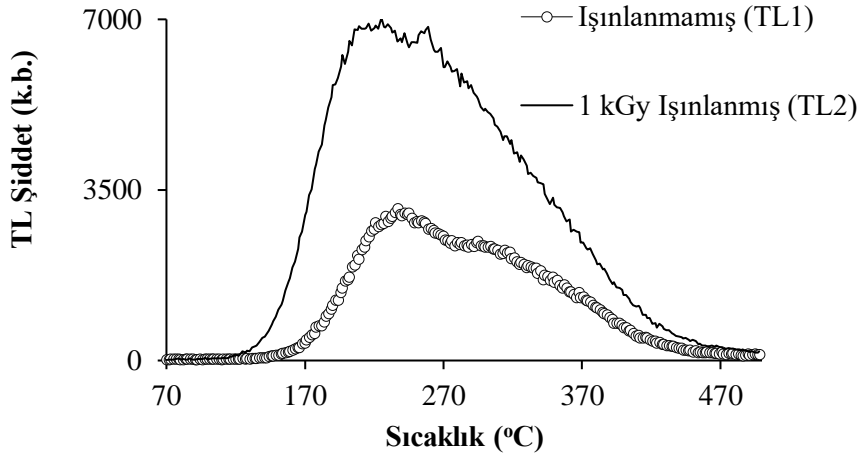
Şekil 8. Ay çekirdeği örneğinin TL1 ve TL2 ışıma eğrileri.
Figure 8. TL1 and TL2 glow curves of sunflower seeds sample.

TL şiddet: TL intensity (a.u)

Sıcaklık : Temperature

1 kGy ışınlanmış (TL1): 1 kGy irradiated (TL1)

Işınlanmamış: Not irradiated (TL2)



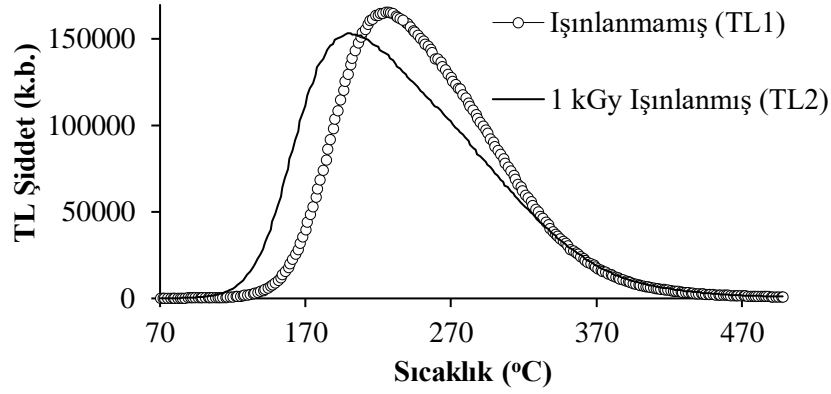
Şekil 9. Yeşil mercimek örneğinin TL1 ve TL2 ışıma eğrileri.
Figure 9. TL1 and TL2 glow curves of green lentils sample.

TL şiddet: TL intensity (a.u)

Sıcaklık : Temperature

1 kGy ışınlanmış (TL1): 1 kGy irradiated (TL1)

Işınlanmamış: Not irradiated (TL2)



Şekil 10. Tarçın örneğinin TL1 ve TL2 ışıma eğrileri.

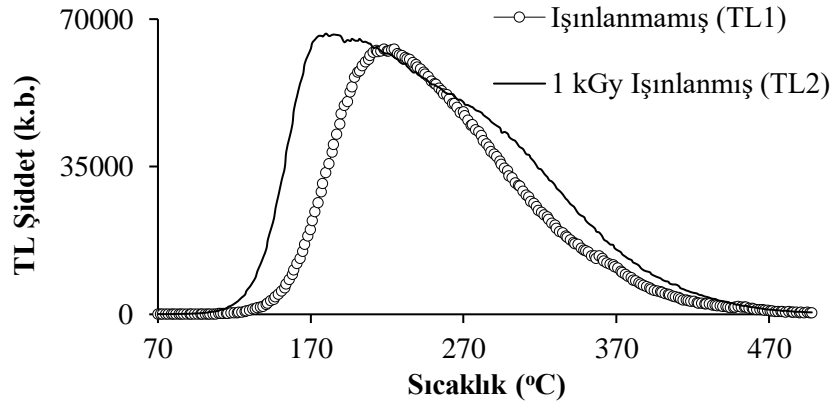
Figure 10. TL1 and TL2 glow curves of cinnamon sample.

TL şiddet: TL intensity (a.u)

Sıcaklık : Temperature

1 kGy ışınlamış (TL1): 1 kGy irradiated (TL1)

Işınlanmamış: Not irradiated (TL2)



Şekil 11. Köri örneğinin TL1 ve TL2 ışıma eğrileri.

Figure 11. TL1 and TL2 glow curves of curry sample.

TL şiddet: TL intensity (a.u)

Sıcaklık : Temperature

1 kGy ışınlamış (TL1): 1 kGy irradiated (TL1)

Işınlanmamış: Not irradiated (TL2)

TL tekniği ile ışınlamış gıda tespiti çalışmalarında TL2 ölçümleri için yapılan normalizasyon ışınlamaları çoğunlukla Co-60 gama kaynağı ile yapılmaktadır. Bu çalışmada bir gama kaynağı yerine Sr-90 beta kaynağından çıkan beta ışınları kullanılmış ve karşılaştırma çalışması sonuç raporlarında, tüm örneklerin %100 başarı ile "ışınlamış" veya "ışınlanmamış" olarak tespit edildiği belirtilmiştir.

ÇIKAR ÇATIŞMASI BEYANI

Yazarlar, bu makale ile ilgili başka kişi veya kurumlar ile çıkar çatışması olmadığını beyan eder.

YAZAR KATKILARI

Dr. Ülkü Rabia YÜCE SEMİZ: %70

Talat AYDIN: %30

KAYNAKLAR

- Aitken, M.J.(1985). *Thermoluminescence dating*. Academic Press, Orlando/London, 351 p.
- Anonymous (1981). Wholesomeness of irradiated food, Report of joint FAO/IAEA/WHO Expert Committee World Health Organisation, Geneva. Technical Report Series 659.
- Bayram, G., Delincee, H. (2004). Identification of irradiated Turkish foodstuffs combining various physical detection methods. *Food Control* 15: 81–91, [https://doi.org/10.1016/S0956-7135\(03\)00018-5](https://doi.org/10.1016/S0956-7135(03)00018-5).
- Çam, S. T., Aydaş, C., Engin, B., Yüce, U.R. , Aydın, T., Polat, M. (2012). ESR and TL studies of irradiated Anatolian laurel leaf (*Laurus nobilis* L.), *Radiat. Eff. Defect S.* 167 (6): 1-11, <https://doi:10.1080/10420150.2012.666243>.
- EN 1786 (1998). Detection of irradiated food containing bone: analysis by electron paramagnetic resonance. European Committee for Standardization, Brussels.
- EN 13708 (2004). Detection of irradiated food containing crystalline sugar: analysis by EPR. European Committee for Standardization, Brussels.
- EN 1787 (2005). Determination of irradiated food containing cellulose: analysis by EPR. European Committee for Standardization, Brussels.
- EN 1788 (2007). Thermoluminescence detection of irradiated food from which silicate minerals can be isolated. European Committee for Standardization, Brussels.
- Engin, B. (2007). Thermoluminescence parameters and kinetics of irradiated inorganic dust collected from black peppers. *Food Control* 18: 243-250, <https://doi:10.1016/j.foodcont.2005.10.002>.
- Engin, B., Aydaş, C., Yüce, Ü.R., Aydın, T., Çam, S.T., Demirtaş, H. ve Zeyrek, C.T. (2011). Elektron Spin Rezonans (ESR) ve Termoluminesans (TL) teknikleri ile gıdaların gama ışınları ile ışınlanıp ışınlanmadıklarının tespit edilmesi. (Teknik rapor, TAEK TR-2011-07). Ankara: Türkiye Atom Enerjisi Kurumu.
- Gıda İşleme Yönetmeliği (2019).
- International Atomic Energy Agency (1991). Facts About Food Irradiation. Vienna, Austria. IAEA/PI/A33E.
- Paksu, U, Aydaş, C. , Yüce, U.R., Aydın, T., Polat, M., Engin, B., (2013). ESR and TL investigations on gamma irradiated linden (*Tilia vulgaris*). *Radiat. Environ. Biophys.* 52(2) : 255-267, <https://doi:10.1007/s00411-013-0465-x>.
- Schreiber G. A., Hele, N., Bögl, K.W. (1993). Dedection of irradiated food-methods and routine applications. *J.Radiat.Biol.* 63: 105-130, <https://doi.org/10.1080/09553009314550141.I>
- TS EN 1784 (2005). Gıda Maddeleri - Katı Yağ İçeren Işınlanmış Gıdaların Belirlenmesi - Hidrokarbonların Gaz Kromatografik Analizi Yöntemi.
- Yüce,U.R. (2010). Diş ve kemik örneklerinin lüminesans tekniklerde geriye dönük (retrospektif) dozimetre olarak kullanımının geliştirilmesi. Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı Doktora Tezi, Ankara, Türkiye, 96s.

**FATTY ACID COMPOSITION OF *Silybum marianum* L. SEEDS AND
ANTIMICROBIAL ACTIVITY OF SEED OIL AND SILYMARIN EXTRACT**

Sıla Barut Gök^{1*}, Elif Ceren Pehlivan², Mine Aydın Kurç³ Yasemin Erdoğan⁴

¹ Department of Food Technology, Çorlu Vocational School, Tekirdağ Namık Kemal University, Tekirdağ, Turkey

² Department of Agricultural Biotechnology, Faculty of Agriculture, Tekirdağ Namık Kemal University, Tekirdağ, Turkey

³ Department of Medical Microbiology, Faculty of Medicine, Tekirdağ Namık Kemal University, Tekirdağ, Turkey

⁴ Department of Field Crops, Faculty of Agriculture, Tekirdağ Namık Kemal University, Tekirdağ, Turkey

Received/Geliş: 08.09.2020; Accepted/Kabul: 24.12.2020; / Published online/Online baskı: 30.12.2020

Barut Gök, S., Pehlivan, E.C., Aydın Kurç, M., Erdoğan, Y. (2021). Fatty acid composition of *Silybum marianum* L. seeds and antimicrobial activity of seed oil and silymarin extract. GIDA 46 (1) 110-118 doi: 10.15237/gida.GD20106

Barut Gök, S., Pehlivan, E.C., Aydın Kurç, M., Erdoğan, Y. (2021). *Silybum marianum* L. tohumlarının yağ asidi kompozisyonu ile tohum yağı ve silymarin ekstraktının antimikrobiyal etkisi. GIDA 46 (1) 110-118 doi: 10.15237/gida.GD20106

ABSTRACT

In this study, it was aimed to determine fatty acid profile and the antimicrobial activity of the seed oil obtained from the seed of *Silybum marianum* L. and silymarin which was extracted through methanol extraction of *Silybum marianum* L. seed. The antimicrobial activity of extracts was determined by testing against the microorganisms of *Enterococcus faecalis*, *Staphylococcus aureus*, *Bacillus subtilis*, *Lactobacillus plantarum*, *Lactobacillus pentosus*, *Escherichia coli*, *Proteus mirabilis*, *Pseudomonas aeruginosa*, and *Candida albicans*. Gas Chromatography-Mass Spectrometry was used to determine the fatty acid profile of the seed oil. The main components of the seed oil were detected as octadecadienoic acid (44.06 %), octadecenoic acid (20.18 %), hexadecenoic acid (14.63 %) and octadecanoic acid (7.75 %). Seed oil revealed antimicrobial effect on *P. mirabilis*, *P. aeruginosa* and *L. pentosus* ELB41 and silymarin had antimicrobial effect on *L. plantarum* ELB75, *L. pentosus* ELB37 and *B. subtilis*.

Keywords: *Silybum marianum* L., milk thistle, fatty acid composition, silymarin, antimicrobial activity

***Silybum marianum* L. TOHUMLARININ YAĞ ASİDİ KOMPOZİSYONU İLE
TOHUM YAĞI VE SİLYMARİN EKSTRAKTININ ANTİMİKROBİYAL ETKİSİ**

ÖZ

Bu çalışmada Meryemana dikenini (*Silybum marianum* L.) tohumlarından elde edilen tohum sabit yağı ile metanol ekstraksiyonuyla elde edilen silymarin etken maddesinin antimikrobiyal aktivitesinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Ekstrelerin; *Enterococcus faecalis*, *Staphylococcus aureus*, *Bacillus subtilis*, *Lactobacillus plantarum*, *Lactobacillus pentosus*, *Escherichia coli*, *Proteus mirabilis*, *Pseudomonas aeruginosa* ve *Candida albicans* mikroorganizmalarına karşı antimikrobiyal aktiviteleri belirlenmiştir. Bununla birlikte bitki tohumlarından elde edilen yağın, yağ asitleri kompozisyonunun belirlenmesi için Gaz

* Corresponding author / Yazışmalardan sorumlu yazar:

✉: sbgok@nku.edu.tr

☎: (+90) 282 250 35 12

☎: (+90) 282 250 99 39

Sıla Barut Gök ORCID ID: 0000-0001-7666-9630

Elif Ceren Pehlivan ORCID ID: 0000-0001-5632-2955

Mine Aydın Kurç ORCID ID: 0000-0002-5053-4276

Yasemin Erdoğan ORCID ID: 0000-0001-8393-3444

Kromatografisi-Kütle Spektrometresi (GC-MS) yöntemi kullanılmıştır. Yağın ana bileşenleri; oktadekadienoik asit (% 44.06), oktadekenoik asit (% 20.18), hekzadekanoik asit (% 14.63) ve oktadekanoik asit (% 7.75) olarak saptanmıştır. Çalışmamızda; tohum yağı ekstraktının *P. mirabilis*, *P. aeruginosa* ve *Lactobacillus pentosus* ELB41 üzerine; silmarinin ise *Lactobacillus plantarum* ELB75, *Lactobacillus pentosus* ELB37 ve *B. subtilis*' e karşı antimikrobiyal etkisinin olduğu saptanmıştır.

Anahtar kelimeler: *Silybum marianum* L., meryemana diken, yağ asidi kompozisyonu, silymarin, antimikrobiyal aktivite

INTRODUCTION

The medical and aromatic plants are rich in terms of phytochemical materials like tannins, terpenoids, alkaloids and flavonoids (Dorman and Deans, 2000) and their usage in the treatment of the disease dates back to old times. World health organization reports 20 thousand plants that are used as a spice and other medical purposes, and 25 percent of the pharmaceutical medicines used today are produced from the medical plant (Acıbuca and Bostan Budak, 2018). Around the world, there is about 900 medical and aromatic plant that is cultured. In recent years, there is an increase in usage of the medical plants for health protection against the increase of the diseases, side effects of chemical medicines, and health concerns. According to FAO, the 30 percent of the medicines sold around the world consist of components produced through plant material (FAO, 2005; Acıbuca and Bostan Budak, 2018).

It is reported that antioxidant, anti-inflammatory, immunomodulatory, anti-lipid, and hepaprotective effects of *Silybum marianum* L. which is a member of *Compositae* family and is widely used for the medical purpose since the ancient ages as. The composition of *Silybum marianum* L. seed contains 1.5-3 % of flavonolignan which is a therapeutic agent (Bijak, 2017). Flavonolignans consist of 70-80 % of silymarin flavonolignans, 20-30 % of them are formed through polymeric and oxide polyphenolic components which cannot be chemically identified fractions (Sanchez-Sampedro et al., 2007). Silymarin is a plant secondary metabolite and composed of a mixture of four different flavonolignans isomers as silybin (60-70%), silychristin (20%), silydianin (10%) and isosilybin (5%) (Shaarawy et al., 2009; Rasool et al., 2014). Silymarin is a lipophilic extract that is obtained from seeds after removing the seed oil through the extraction (Ramasamy and Agarwal,

2008). Silymarin concentration of seed is higher than the content of leaf and fruit (Duke, 1999). Dried seed extracts contain 60% silymarin (50-60% silybin, 5% isosilybin, 20% silychristin and 10% silydianin) (Burgess, 2003). Silybin which is found of high amounts in silymarin, is known as the most active phytochemical in it and it is said that it is the most important component which provides the health benefit of silymarin (Dixit et al., 2007). It is reported that *Silybum marianum* L. seeds contain simple flavonoids like taxifolin, quercetin, and dihydrokaempherol besides flavonolignans (Montebianco et al., 2010). It is reported that the aboveground parts of the plant have apigenin, kaempherol, apigenin 7-glycoside, β -sitosterol, β -sitosterol 3-glycosides (Meriçli, 1984). The oil content of seeds is 20-30 of whole seed and it consists of 60% of linoleic, 30% of oleic and 9% of palmitic acids (Wagner et al., 1968). Seeds contain betain, trimetilglisin and essential fatty acids and it is known that these components contribute to the hepaprotective and anti-inflammatory effects of silymarin (Dixit et al., 2007; Ghosh et al., 2010). In different literatures, it is reported that *Silybum marianum* L. has an antimicrobial effect on bacteria (Lee et al., 2012), fungus (Rakelly de Oliveira et al., 2015), virus (McClure et al., 2012) and behaves as a stimulant (Alidoost et al., 2006) on the immune system.

In this study, it was aimed to determine the antimicrobial activity of seed oil and silymarin extract of *Silybum marianum* L. collected from Tekirdağ province (Turkey) on *Enterococcus faecalis* ATCC 29212, *Staphylococcus aureus* ATCC 43300, *Bacillus subtilis* NRRL NRS-744, *Lactobacillus plantarum* ELB75, *Lactobacillus pentosus* ELB41, *Lactobacillus pentosus* ELB37, *Escherichia coli* ATCC 25922, *Proteus mirabilis* ATCC 12453, *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 27853 and *Candida albicans* ATCC 10231. In addition to antimicrobial activity, the fatty acid profile of the seed oil was determined.

MATERIAL AND METHOD

Plant material

Seeds of *Silybum marianum* L. was harvested at Tekirdağ location (40°58'52.0"N 27°33'58.6"E) when the harvest time comes and was dried by having cleaned after the foreign matter was separated for 5 hours at 50±1 °C. Dried seeds have waited under controlled conditions until the analysis.

Seed oil extraction

Due to the high lipid content in *Silybum marianum* L., the European Pharmacopoeia (European Pharmacopoeia, 2010) recommends a two-step process of its extraction. First, the seeds were defatted using *n*-hexane; second, silymarin was extracted with methanol. The cleaned seeds were dried for 5 hours at drying-oven (EN 400, Nüve, Turkey). After it was grinded until total homogeneity, 5 g of powdered material were weighed in each Soxhlet cartouche and 250 ml of *n*-hexane added into each Soxhlet balloons. The oil of seed was extracted for 8 hours at Soxhlet extractor. Then the solvent flask containing the seed oil and *n*-hexane was separated by rotary evaporator (Heidolph Hei-Vap Precision). Afterward, the seed oil was kept at the oven (FN 400, Nüve, Turkey) for 1 hour at 105±1°C in order to separate from residual *n*-hexane. It was weighted after cooled at ambient temperature at desiccator. The obtained oil was kept under controlled conditions until the analysis.

Silymarin extraction

After drying the oil-free cake, it was transferred back to the Soxhlet extractor for silymarin extraction (Wilanowska and Wisniewski, 2015). The oil-free cake was subjected to methanol extraction in an automatic extractor at 175±1 °C for silymarin extraction. After 30 min of immersion and 180 min of washing, respectively, recovery was performed for 15 min. In this way, methanol was recovered. The obtained silymarin extract was kept in a moisture-free condition at 4±1 °C until analysis.

Determination of antimicrobial activity

In order to determine the antimicrobial activity of seed oil and silymarin extract, *Enterococcus faecalis* (ATCC 29212), *Staphylococcus aureus* (ATCC

43300), *Bacillus subtilis* (NRRL NRS-744) as gram-positive bacteria; *Lactobacillus plantarum* (ELB75), *Lactobacillus pentosus* (ELB41) and *Lactobacillus pentosus* (ELB37) as lactic acid bacteria; *Escherichia coli* (ATCC 25922), *Proteus mirabilis* (ATCC 12453), *Pseudomonas aeruginosa* (ATCC 27853) as gram-negative bacteria and *Candida albicans* (ATCC 10231) were used as yeast strain.

Antimicrobial activity of extracts was studied by modifying of agar well diffusion method. The stock culture of bacteria was inoculated into Nutrient Agar and MRS agar (for *Lactobacillus* spp.) and incubated at 37 ± 1 °C for 24 h. Yeast stock culture was inoculated into Sabouraud 2% Dextrose Agar and incubated at 30 ± 1 °C for 48 h. After incubation, colonies growing on the medium were transferred into Mueller Hinton Broth, MRS Broth and Sabouraud 2% Dextrose Broth. Bacteria and yeast suspensions were prepared as 0.5 McFarland which are approximately 10⁸ CFU/ml and 1-5×10⁶ cell, respectively and densitometer (Den 18, McFarland Densitometer) was used for adjustment. Prepared suspensions were inoculated into Mueller Hinton Agar, MRS Agar and Sabouraud 2% Dextrose Agar using sterile ecuvion sticks. 10 µl of extracts were inoculated into well in agar medium. Inoculated petri dishes for bacteria and yeast were incubated at 37 ± 1 °C for 24 h and at 30 ± 1 °C for 48 h, respectively. Ciprofloxacin (CIP, 5 µg/disc) and methanol were used as negative and positive controls, respectively. After incubation zone diameters were measured to determine the microbial growth and expressed as mm (CLSI, 2012).

Gas Chromatography-Mass Spectrometry (GC-MS)

The fatty acid composition of *Silybum marianum* L. seeds was performed using Gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS, Hewlett Packard 6890) at Central Research Laboratory in Tekirdağ Namık Kemal University (Tekirdağ, Turkey). The samples were diluted at a ratio of 1:100 to analyse with *n*-hexane. An HP-5MS column (coated with (5 %-phenyl)-methylpolysiloxane phase) (30 m × 0.25 mm, 0.25-µm film thicknesses) was used as the stationary phase. Helium was used as carrier gas at a flow rate of 0.8 ml/min. The samples were

injected with a splitting 40:1 to 1 μ l. The injector temperature was 250 °C. The GC-MS interface temperatures were maintained at 250°C. The oven temperature was programmed from 40 °C (5 min), 10 °C/min ramp rate to 280 °C. Mass spectra were recorded at 70 eV. Mass range was from m/z 30 to 450. While providing the components the data of WILEY and OIL ADAMS libraries were based. Considering the results, the percentages of components were obtained using of FID detector and the

identification of the components were carried out with MS detector.

RESULTS AND DISCUSSION

Fatty acid profile by using Gas Chromatography

The fatty acid composition of oil extracted from seeds of *Silybum marianum* L. was performed by using Gas Chromatography-Mass Spectrometry (GC-MS). The fatty acid composition of extracted oil was shown in Figure 1 and Table 1.

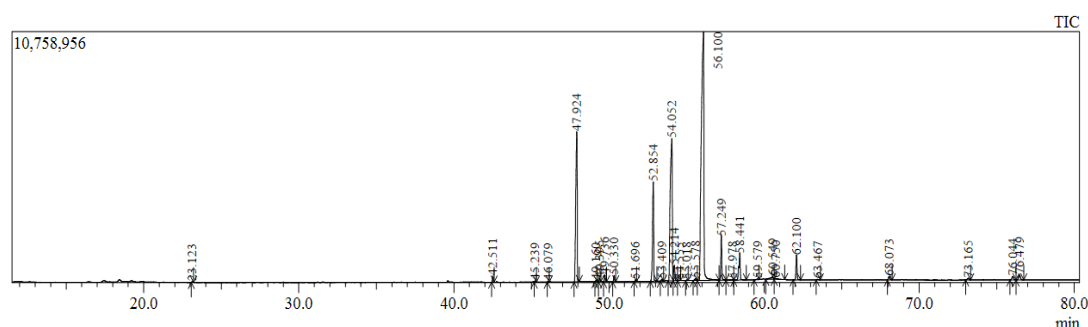


Figure 1. Fatty acid composition of *Silybum marianum* L. seed oil

Table 1. Fatty acid composition of the seed oil of *Silybum marianum* L.

	Fatty acids		Area %	R. time*
1	C _{18:2}	Linoleic acid	44.06	56.100
2	C _{18:1}	Oleic acid	20.18	54.052
3	C _{16:0}	Palmitic acid	14.63	47.924
4	C _{18:0}	Stearic acid	7.75	52.854
5	C _{20:0}	Arachidic acid	3.04	57.249
6	C _{20:1}	Gondoic acid	2.64	58.441
7	C _{22:0}	Behenic acid	1.80	62.100
8	C _{18:1}	Vaccenic acid	1.37	54.214
9	C _{16:2}	Conjugated Linoleic acid	0.60	76.479
10	C _{20:2}	Eicosadienoic acid	0.52	60.549
11	C _{18:2}	7,10-Octadecadienoic acid	0.42	76.044
12	C _{17:0}	Margaric acid	0.40	50.330
13	C _{16:1}	Palmitelaidic acid	0.39	49.736
14	C _{14:0}	Myristic acid	0.33	42.511
15	C _{24:0}	Lignoceric acid	0.31	68.073
16	C _{16:1}	Lycopodic acid	0.19	49.395
17	C _{19:1}	9-Oxononanoic acid	0.12	53.409
18	C _{16:1}	Hypogeic acid	0.07	49.160
19	C _{15:0}	Pentadecanoic acid	0.07	45.239
20	C _{22:1}	Erucic acid	0.05	63.467
21	C _{21:0}	Heneicosylic acid	0.05	59.579
22	C _{8:0}	Caprylic acid	0.04	23.123
23	C _{19:0}	Nonadecylic acid	0.04	55.018

* R. time, retention time.

30 different compounds were detected in the results of the fatty acid composition. Fatty acids which were found in high amounts were shown in Table 1. It was found that 67 % of fatty acids were unsaturated. 45.32 % of them formed polyunsaturated and 21.59 % of the composition formed monounsaturated fatty acids. Major fatty acids of *S. marianum* seed oil was found as octadecadienoic acid (44.06 %, C_{18:2}, linoleic acid), octadecenoic acid (20.18 %, C_{18:1}, oleic acid), hexadecanoic acid (14.63%, C_{16:0}, palmitic acid) and octadecanoic acid (7.75%, C_{18:0}, stearic acid). Others were eicosadienoic acid (3.04 %, C_{20:0}, arachidic acid), 11-eicosenoic acid (2.64 %, C_{20:1}, gondoic acid) and docosanoic acid (1.80 %, C_{22:0}, behenic acid). Similar to our results (Mhamdi et al., 2016) it was reported that the predominance of linoleic (50.5 %) and oleic (30.2 %) acids in dry matter of extracted oil from *S. marianum* seeds. In addition to this, they also detected the presence of palmitic acid (C_{16:0}), stearic acid (C_{18:0}), arachidic acid (C_{20:0}), γ -linolenic acid (C_{18:3}, n-6) and Cis-11-eicosenoic acid (C_{20:1}, n-9). It has been shown that (Hasanloo et al., 2008) the main fatty acids detected in the Iranian *S. marianum* seeds were: linoleic acid (45.36%) and oleic acid (31.58%). Similarly, it was reported that (Nasrollahi et al., 2016) linoleic (43.57-54.78 %), oleic (28.68-35.85 %) and palmitic acid (7.99-9.26 %) were detected in the oil of *S. marianum* which were collected from four regions of Iran (Ahvaz, Lorestan, Kazeroon and Zarghan). It was also reported that fatty acid compositions of different varieties remained the same, but the amount of fatty acid compositions differed according to regions. Similar to our results, it was reported (Çelik and Kan, 2013) that arachidic, stearic, and palmitic acid as saturated and linoleic acid as major unsaturated fatty acid of *S. marianum* seed oil. In addition to this, a lower amount of different fatty acids was also found in seed oil.

In summary, the fatty acid profile of seed oil includes pentadecanoic acid (C_{15:0}) which is found rare in nature and found a rate of 1.2 % in cow milk, vaccenic acid and hypogeic acid which were found in human milk and ruminant milk. In addition to this, oleamide which accumulates cerebrospinal fluid and has been searching its

potential for sleeping disorders treatment was detected in the seed oil of *S. marianum*.

Determination of antimicrobial activity in seed oil and silymarin extract

It was determined that the extracts obtained from the seeds of *Silybum marianum* L. has an antimicrobial effect against different types of microorganisms (Table 2). Antimicrobial effect of the *Silybum marianum* L. seed oil was detected on *P. mirabilis* (inhibition zone, 11 mm), *P. aeruginosa* (inhibition zone, 12 mm) and *L. pentosus* (ELB41) (inhibition zone, 13 mm). However, the effect on the other microorganisms could not be determined. The methanol extract of silymarin was found to be more effective on *L. plantarum* (inhibition zone, 14 mm) and *L. pentosus* (ELB37) (inhibition zone, 13 mm) species. Besides, it was detected that there was antimicrobial effect against *B. subtilis* (inhibition zone, 12 mm). It was detected that silymarin extract has no antibacterial effect against Gr (-) bacteria. Both seed oil and silymarin extract were found to ineffective against *C. albicans*, therefore antifungal activity was not detected in our study. This result was probably due to the cell structure of the fungus, mainly the chitin cell walls of *C. albicans* (Rakelly de Oliveira et al., 2015).

In a study (Shah et al., 2011), inhibition zone (i.z.) of 17, 15 and 21 mm diameters were detected for the seed oil of blue capitulum of *Silybum marianum* plant against *B. subtilis*, *P. vulgaris* and *S. aureus*, respectively. However, the inhibition zone of 22, 13 and 19 mm were detected for the seed oil of white capitulum of *Silybum marianum* plant against *B. subtilis*, *P. vulgaris* and *S. aureus*, respectively. Similarly, the results of the antimicrobial activity of silymarin correlated with the findings of Mojgan and Roya (2016), who reported no significant effect on Gr (-) bacteria. Mohammed et al. (2019) reported that antibacterial effects of *S. marianum* extracts were higher than antifungal effects and ethanol extracts have higher antimicrobial activity than methanol extracts. Unlike the results of our study, plant extracts have a higher antimicrobial effect against Gr (-) bacteria (Mohammed et al., 2019). Similarly, neither silymarin nor seed oil has antifungal

activity. It was reported that *n*-hexane extract of *S. marianum* seed had antimicrobial effect on both Gr (+) and Gr (-) bacteria (Yaldız, 2017). It was reported that (Zaouia et al., 2010) antimicrobial activity of water and methanol extracts of *S. marianum*, which was collected from Algeria, was detected against *E. coli* (i.z. 12 mm, 8 mm), *P. aeruginosa* (i.z. 12 mm, 11 mm), *S. aureus* (i.z. 11 mm, 10 mm) and *C. albicans* (i.z. 9 mm, 11 mm), respectively. In our study, similarly, antibacterial effect of seed oil was observed and detected as it was effective on *P. mirabilis*, *P. aeruginosa* and *L. pentosus*. The inactivation activity of *S. marianum* seed oil could be related to its content of phenolics and tocopherols (Andrzejewska et al. 2015). Radhika et al. (2017) reported that silymarin had no antibacterial effect on *S. aureus*

and *E. faecalis* which is parallel to findings in our study. The inactivation activity of *S. marianum* could be related to antimicrobial action of silymarin flavonolignans and polymeric flavonoids which contain hydroxyl phenolic groups that interfere with the bacterial synthetic processes by enzyme inhibition (Avila et al., 2008; Li et al., 2012). It is also believed that phenolic compounds possess the capacity to form complexes with extracellular soluble proteins that bind to bacterial cell wall (Tsuchiya et al., 1996; Rakelly de Oliveira et al., 2015). Although not noted as seed oil, in a study where the extraction and agar diffusion methods overlapped (Kareem and Ali, 2005), it was reported that seed oil did not have any antibacterial activity on the studied strains.

Table 2. The antimicrobial activity (zone of inhibition) of different extracts of *S. marianum* L.

Organisms	Zone of inhibition (mm) of different extracts		
	Seed oil (10 µL)	Silymarin (10 µL)	Ciprofloxacin (5 µg)
<i>E. faecalis</i> (ATCC 29212)	NZ*	NZ	17
<i>S. aureus</i> (ATCC 43300)	NZ	NZ	20
<i>B. subtilis</i> (NRRL NRS-744)	NZ	12	35
<i>L. plantarum</i> (ELB75)	NZ	14	9
<i>L. pentosus</i> (ELB41)	13	NZ	8
<i>L. pentosus</i> (ELB37)	NZ	13	10
<i>E. coli</i> (ATCC 25922)	NZ	NZ	25
<i>P. mirabilis</i> (ATCC 12453)	11	NZ	27
<i>P. aeruginosa</i> (ATCC 27853)	12	NZ	27
<i>C. albicans</i> (ATCC 10231)	NZ	NZ	ND**

*NZ: No zone detected; **ND: Not detected.

According to the result of the studies, it was observed that antibacterial activities were different from one another. It was thought that the difference caused different antibacterial effect is based on different extraction solvents, the harvest territory of *S. marianum*, the usage of the plants flowers, seeds, or all parts at extraction.

CONCLUSION

The antimicrobial activity of the seed oil and methanol extract of silymarin obtained from the seeds of the milk thistle (*Silybum marianum* L.)

collected at Tekirdağ province was investigated against different types of microorganisms and extracts were found to be effective against some of the microorganisms. Seed oil was found to be effective on *P. mirabilis*, *P. aeruginosa* and *L. pentosus* while the antibacterial activity of silymarin extract was detected on *L. plantarum*, *L. pentosus* and *B. subtilis*. Infections caused by pathogens have a high prevalence, where they are responsible for the increase in worldwide morbi-mortality. The antimicrobial activity of natural products such as oil or extracts of seeds like *Silybum marianum* L. has

been conducted with the aim of generalizing the spectrum of antimicrobial therapy. Popularity of use of plants and their derivatives for infections caused by various microorganisms has been increasing in recent years. *Silybum marianum* L. has been traditionally used in treating diseases for many years and silymarin is an active component of the plant which has a major component called silybin. In recent years, studies investigating the pharmacological effects associated with these compounds have increased.

Results show that *Silybum marianum* L. has a potential to be used as food preservatives and pharmaceutical treatments, as a natural antibacterial agent, together with the fact that the use of silymarin and silybin is considered safe. In addition to this, it was also possible to enrich the fatty acid content of food in terms of polyunsaturated and monounsaturated fatty acids which is known with health benefits. It was thought that the higher concentration levels of seed oil and silymarin extracts could be further studied in order to detect the antimicrobial activity of different concentrations. *Silybum marianum* L. seed oil and silymarin extract might be a potential alternative to the food applications in order to reduce using synthetic chemicals in food industry. The authenticity of the results is important in terms of no other study with the indigenous *Silybum marianum* L. of Tekirdağ province was encountered in literature.

ACKNOWLEDGMENTS

We thank Professor Muhammet ARICI and Lecturer Ruşen METİN YILDIRIM for sharing their lactic acid bacteria collection.

CONFLICT OF INTEREST

The authors express no conflict of interest associated with this work.

AUTHORS' CONTRIBUTIONS

Sıla Barut Gök was responsible for experimental design. Mine Aydın Kurç and Sıla Barut Gök performed the microbiological analysis. Elif Ceren Pehlivan, Yasemin Erdoğan and Sıla Barut Gök were responsible for extracting of silymarin and seed oil. Yasemin Erdoğan and Sıla Barut

Gök were evaluated on fatty acid composition of seed oil. All authors were responsible for interpretation and discussion of the results. All authors approved the submitted version.

REFERENCES

- Acıbuca, V., Bostan Budak, D. (2018). Place and importance of medicinal and aromatic plants in the world and Turkey. *Çukurova J. Agric. Food Sci.*, 1, 37-44.
- Alidoost, F., Gharagozloo, M., Bagherpour, B., Jafarian, A., Sajjadi, S.E., Hourfar, H., Moayedib. (2006). Effects of silymarin on the proliferation and glutathione levels of peripheral blood mononuclear cells from β -thalassemia major patients. *Int. Immunopharmacol.*, 6, 1305-1310.
- Andrzejewska J., Martinelli T., Sadowska, K. (2015). *Silybum marianum*: non-medical exploitation of the species. *Ann. Appl. Biol.* 167, 285–297.
- Avila, H.P., Smania, E.D.F.A., Monache, F.D., Smania, A. (2008). Structure-activity relationship of antibacterial chalcones, *Bioorg. Med. Chem.*, 16 (22), 9790–9794.
- Bijak M. (2017). Silybin, a Major Bioactive Component of Milk Thistle (*Silybum marianum* L. Gaertn.)-Chemistry, Bioavailability, and Metabolism. *Molecules* (Basel, Switzerland), 22(11), 1942. <https://doi.org/10.3390/molecules22111942>.
- Burgess, C.A. (2003). *Silybum marianum* (Milk Thistle). *J. Pharm. Soc. Winconsin*, 92, 3-40.
- CLSI, (2012). Clinical and Laboratory Standards Institute. Performance standards for antimicrobial disk susceptibility tests; Approved Standard—Eleventh Edition. CLSI document M02-A11; Wayne, PA.
- Çelik, A.S., Kan, Y. (2013). Konya Ekolojik Şartlarında Yetiştirilen Meryemana Dikeni Bitkisinin (*Silybum marianum*) Tohum Verimi, Silimarin ve Sabit Yağ Bileşenlerinin Belirlenmesi. *Selçuk Tarım ve Gıda Bilim. Derg.*, 1, 24-31.
- Dixit, N., Baboota, S., Kohli, K., Ahmad S., Ali, J. (2007). Silymarin: A review of pharmacological

- aspects and bioavailability enhancement approaches, *Indian J Pharmacol*, 4, 172-179.
- Dorman, H.J.D., Deans S.G. (2000). Antimicrobial agents from plants: antibacterial activity of plant volatile oils. *J. Appl. Microbiol.*, 2, 308-316.
- Duke, J. (1999). The herbal sling vs. the magic bullet. *J. Med. Food*, 2, 73-76.
- European Pharmacopoeia, (2010). Council of Europe. 7th ed. European Directorate for the Quality of Medicines. Strasbourg, France.
- FAO, (2005). Trade in medicinal plants, Raw Materials, Tropical and Horticultural Products Service Commodities and Trade Division Economic and Social Department Food and Agriculture Organization of the United Nations, Rome.
- Ghosh, A., Ghosh, T., Jain, S. (2010). Silymarin-a review on the pharmacodynamics and bioavailability enhancement approaches. *PDA J Pharm Sci Technol*, 2(10), 348-355.
- Hasanloo, T., Sepehrifar, R., Bahmany, M., Kalantary, F. (2008). Tocopherols, antiradical activity and fatty acids in seeds of *Silybum marianum* (L.) Gaertn. 362-365 In 4th Kuala Lumpur International Conference on Biomedical Engineering.
- Kareem, K.A., Ali, W.D.A. (2015). *In-Vitro* Evaluation of Antibacterial Activity of *Silybum marianum* Seeds Oil, Ethanolic Extract and Antibiotics Against Isolated Bacteria. *Best: IJHAMS*, 3(12), 43-48.
- Lee, Y.S., Jang K., Cha, J.D. (2012). Synergistic antibacterial effect between silibinin and antibiotics in oral bacteria. *J Biomed Biotechnol.*, 1-7.
- Li, Y., Luo, Y., Y. Hu, Y. (2012). Design, synthesis and antimicrobial activities of nitroimidazole derivatives containing 1,3,4-oxadiazole scaffold as FabH inhibitors, *Bioorg. Med. Chem.*, 20(14), 4316-4322.
- McClure, J., Lovelace, E.S., Elahi, S., Maurice, N.J., Wagoner, J., Dragovan, J., Polyak, J. (2012). Silibinin Inhibits HIV-1 Infection by Reducing Cellular Activation and Proliferation. *PLoS One*, 7, 1-9.
- Meriçli, A.H. (1984). Türkiye'nin değişik bölgelerinde yetişen *Silybum marianum* türlerinin meyvelerinin flavonolignan bileşikleri yönünden incelenmesi, *Doğa Bilim Der.*, 2, 203-208.
- Mhamdi, B., Abbasi, F., Smaoui, A., Abdelly, C., Marzouk, B. (2016). Fatty acids, essential oil and phenolics composition of *Silybum marianum* seeds and their antioxidant activities. *Pak. J. Pharm. Sci.*, 3, 951-959.
- Mohammed, F.S., Pehlivan, M., Sevindik, M. (2019). Antioxidant, antibacterial and antifungal activities of different extracts of *Silybum marianum* collected from Duhok (Iraq). *Int. J. Second.*, 4, 317-322.
- Mojgan, O., Roya, S. (2016). Evaluation of antibacterial activity of silymarin against enteric bacterial pathogens. *Int. J. Herb. Med.*, 4(5): 44-45.
- Montebianco Abenavoli, L., Capasso, R., Milic, N., Capasso, F. (2010). Milk thistle in liver diseases: past, present, future. *PHYRE*, 10,1423-1432.
- Nasrollahi, I., Talebi E., Nemati, Z. (2016). Study on *Silybum marianum* seed through fatty acids comparison, peroxide tests, refractive index and oil percentage. *Pharmacogn. Mag.*, 6, 595-597.
- Radhika, M.I., Ezhilarasan, D., Gopinath, P. (2017). Antimicrobial efficacy of silymarin and silibinin against oral microorganisms. *JMID*, 7 (3), 139-143.
- Rakelly de Oliveira, D., Relison Tintino, S., Morais Braga, M.F.B., Boligon, A.A., Linde Athayde, M., Douglas H., Melo Coutinho H. de Menezes, I.R.A., Fachinnetto, R. (2015). In vitro antimicrobial and modulatory activity of the natural products silymarin and silibinin. *BioMed Res. Int.*, 2015, 1-7.
- Ramasamy K., Agarwal, R. (2008). Multitargeted therapy of cancer by silymarin. *Cancer Lett.*, 2, 352-362.
- Rasool, M., Iqbal, J., Malik, A., Ramzan, H.S., Qureshi, M.S., Asif, M. and Gan, S.H. (2014). Hepato protective effects of *Silybum marianum*

- (Silymarin) and *Glycyrrhiza glabra* (Glycyrrhizin) in combination: a possible synergy. *Evid Based Complement Alternat Med*, 2014, 1-9.
- Sanchez-Sampedro, A., Kimb, H.K., Choi, Y.H., Verpoorte R., Corchete, P. (2007). Metabolomic alterations in elicitor treated *Silybum marianum* suspension cultures monitored by nuclear magnetic resonance spectroscopy. *J. Biotechnol.*, 130, 133-142.
- Shaarawy, S.M., Tohamy, A.A., Elgendy S.M., et al. (2009). Protective effects of garlic and silymarin on NDEA-induced rats hepatotoxicity, *Int. J. Biol. Sci.*, 6, 549–557.
- Shah, S.M.M., Khan, F.A., Shah, S.M.H., Chishti, K.A., Pirzada, S.M.S.S., Khan, M.A. Farid, A. (2011). Evaluation of phytochemicals and antimicrobial activity of white and blue capitulum and whole plant of *Silybum marianum*. *World Appl. Sci J*, 8, 1139-1144.
- Tsuchiya, H., Sato, M., Miyazaki, T., Fujiwara, S., Tanigaki, S., Ohyama, M., Tanaka, T., Iinuma, M. (1996). Comparative study on the antibacterial activity of phytochemical flavanones against methicillin-resistant *Staphylococcus aureus*. *J Ethnopharmacol.*, 50 (1), 27-34.
- Wagner, H., Hörhammer, L., Münster, R. (1968). On the chemistry of silymarin (silybin), the active principle of the fruits from *Silybum marianum* (L.) Gaertn. (*Carduus marianus* L.) *ARZNEIMITTELFORSCH*, 6, 688–696.
- Wilanowska D., Wisniewski, M. (2015). Simplified procedure of silymarin extraction from *Silybum marianum* L. Gaertner. *J. Chromatogr. Sci.*, 2, 366-372.
- Yaldız, G. (2017). Effects of potassium sulfate [K₂SO₄] on the element contents, polyphenol content, antioxidant and antimicrobial activities of milk thistle [*Silybum marianum*]. *Pharmacogn. Mag.*, 49, 102-107.
- Zaouia, K., Segni, L., Noureddine G. and Redha, O.M. (2010). Antimicrobial activity of nine medicinal plants growing in the south of Algeria. *Ann. Biol. Res.*, 4, 145-147.

TİCARİ ÖNEME SAHİP TOZ SÜT ÜRÜNLERİNİN MORFOLOJİK YAPISI VE TOZ AKIŞ ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ

Meryem Göksel Saraç¹, Duygu Aslan Türker², Mahmut Doğan^{2,3,*}

¹Cumhuriyet Üniversitesi, Yıldızeli Meslek Yüksekokulu, Gıda Teknolojisi, Sivas

²Erciyes Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Kayseri

³TAGEM Gıda Analiz Merkezi San. Tic. Ltd. Şti., Erciyes Teknopark, Kayseri

Geliş / Received: 20.09.2020; Kabul / Accepted: 04.12.2020; Online baskı / Published online: 30.12.2020

Göksel Saraç, M., Aslan Türker, D., Doğan, M. (2021) Ticari öneme sahip toz süt ürünlerinin morfolojik yapısı ve toz akış özelliklerinin belirlenmesi. GIDA (2021) 46(1) 119-133 doi: 10.15237/gida.GD20108

Göksel Saraç, M., Aslan Türker, D., Doğan, M. (2021) Determination of morphological structure and powder flow characteristics of commercially important powdered milk products. GIDA (2021) 46(1) 119-133 doi: 10.15237/gida.GD20108

ÖZ

Bu çalışmada gıda ürünlerinin formülasyonunda önemli yer tutan toz süt ürünlerinden kazein, laktoz, yağlı süt tozu ve peynir tozu seçilmiş, kekleşme derecesi, toz akış hızı bağımlılık testi ve kohezyon testi ile ıslanabilirlik, çözülebilirlik, yığın ve sıkıştırılmış yoğunluk ve morfolojik yapı gibi toz akış karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Toz süt ürünlerinin ortalama tane boyutu ile toz özellikleri ve fizikokimyasal özellikleri belirlenmiştir. Örneklerin çözünürlük, ıslanabilirlik, yığın ve sıkıştırılmış yoğunluk ve Carr indeks değerleri, sırasıyla %2.87-58.72, 1.15-60.00 dk, 0.49-0.60, 0.58-0.71 ve %11.01-22.00 aralığında olduğu gözlenmiştir. Süt tozu en düşük nem ve ortalama tane boyutu ile Carr indeks değerlendirmesinde çok iyi akış gösteren örnek olarak belirlenirken çözünürlük oranı en yüksek toz ürün olmuştur. En düşük çözünürlük ve ıslanabilirlik değerleri ile tespit edilen kazein en yüksek ortalama tane boyutuna sahip ürün olarak belirlenmiştir. Örnekler içerisinde tek kekleşme görülen laktoz en uzun sürede ıslanabilen örnek olarak saptanmıştır.

Anahtar kelimeler: Süt tozu, kazein, laktoz, peynir tozu, toz akış, tanecik boyutu, fizikokimyasal özellikler

DETERMINATION OF MORPHOLOGICAL STRUCTURE AND POWDER FLOW CHARACTERISTICS OF COMMERCIALY IMPORTANT POWDERED MILK PRODUCTS

ABSTRACT

In this study, casein, lactose, full fat milk powder and cheese powder were selected which have a great importance in food formulations. The caking, powder flow rate dependency test as well as the wettability, solubility, bulk and tapped bulk density and morphological structure was determined. The solubility, wettability, bulk and tapped bulk density and Carr index values of the samples were in the range of 2.87-58.72%, 1.15-60.00 min, 0.49-0.60, 0.58-0.71 and 11.01-22.00%, respectively. Whereas milk powder was identified as the sample with the lowest moisture and average particle size in the Carr index, it was determined as the product with the highest average particle size in terms of the

* Yazışmalardan sorumlu yazar / Corresponding author

✉: dogan@erciyes.edu.tr

☎: (+90) 352 207 6666/32751

☎: (+90) 352 437 5784

Meryem Göksel Saraç; ORCID no: 0000-0002-8190-2406

Duygu Aslan Türker; ORCID no: 0000-0002-9579-8347

Mahmut Doğan; ORCID no: 0000-0003-1639-4641

solubility rate. Casein determined with the lowest solubility and wettability values was found as the product with the highest average particle size. Among samples, lactose was the only sample which caking phenomenon was determined as the sample with the longest wettability.

Keywords: Milk powder, casein, lactose, cheese powder, powder flow, particle size, physicochemical properties

GİRİŞ

Süt ve süt ürünleri gıda sektörü içerisinde oldukça önemli bir üretici ve tüketici kitlesine sahiptir (Özcan, 2011). Süt ve ürünleri içerisinde en dikkat çekici ürün grubunu dünyadaki üretimi ve kullanımındaki artış nedeniyle süt ve ürünlerinden üretilen tozlar oluşturmaktadır (Himmetağaoğlu vd., 2019). Diğer taraftan Ekonomik İşbirliği ve Kalkınma Teşkilatı-Gıda ve İlaç İdaresinin (OECD-FAO) 2021 yılı planlarına göre, yıllık % 2.6 büyüme oranı ile üretimi en hızlı artması beklenen ürünlerin süt ve ürünlerinden elde edilen toz bileşenler olması, endüstriyel üretim açısından süt ve ürünlerinden elde edilen tozların önemini göstermektedir (IDF, 2012). Ayrıca kimyasal ve mikrobiyel olarak dayanıklı olmaları, kıtlık vb. gibi acil durumlarda gıda stoku sağlamaları, taşıma ve depolama kolaylıkları, gıda ürünleri araştırma ve geliştirme çalışmalarında ve endüstriyel üretimde katkı maddesi olarak kullanılmaları gibi nedenlerden dolayı toz süt ve süt ürünleri gün geçtikçe daha fazla kullanım alanı bulmaktadır (Tamime, 2009). Süt ve ürünlerinden yağlı ve yağsız süt tozu, peynir altı suyu tozu, kazein, peynir tozu, laktoz, krema ve yoğurt tozu elde edilmektedir (Schuck, 2011). Elde edilen bu toz ürünler; tatlı ve pastacılık ürünleri, şekerlemeler, bebek mamaları, kek karışımları, çikolatalar, çorbalar, hazır soslar, kahve beyazlatıcıları, dondurma karışımları, çerez kaplamaları ve süt bazlı içeceklerin formülasyonlarında sıklıkla kullanılmaktadır (Chudy vd., 2015).

Toz halinde endüstriyel olarak üretilen, çok sayıda ve çeşitli süt ürününün; ambalajlama, işleme ve depolama özelliklerinin belirlenebilmesi için bu ürünlerin toz akış özelliklerinin belirlenmesi önem arz etmektedir (Fitzpatrick vd., 2007). Öte yandan toz gıdalarda görülen akış problemleri, gıda işletmelerindeki bunker ve silolarda üretimi yavaşlatıp enerji ve iş gücü kaybına neden olan önemli sorundur. Ayrıca, çuval ve silolarda yığın halinde depolanan toz gıda ürünleri ileri derecede kekleşme meydana getirerek ve son üründe kalite

kayıplarına neden olmaktadır (Fitzpatrick vd., 2017).

Toz ürünlerde görülen kekleşme, düşük nem oranına sahip, serbestçe akan bir tozun önce yığınlara, daha sonra topaklaşmış bir katıya ve nihayetinde yapışkan bir malzemeye dönüştüğü, üründe işlevsellik kaybına ve düşük kaliteye neden olan istenmeyen bir oluşumdur (JoséM Aguilera vd., 1995). Toz ürün kekleşmesinin bir diğer tanımı, kolayca ve serbestçe akan bir tozun akmaya karşı dirençli topaklanmış bir yapıya dönüştüren istenmeyen tanecik agregasyonu olarak yapılabilir (Zafar vd., 2017). Süt ve ürünlerinde görülen kekleşme ise süt ürünleri endüstrisinde uzun yıllardan beri karşılaşılan önemli bir sorundur (Carpin vd., 2016). 1930'lu yıllarda Troy vd. (1930) süt tozunda görülen kekleşme problemi için üç basmaktan oluşan basit ve genel bir mekanizma önermiştir. Bunlar; (i) süt tozu içerisinde bulunan laktoz tarafından nemin tutulması; (ii) parçacıkların bir araya gelerek zamanla topaklaşması, (iii) kristalizasyon ve sonrasında laktozun bir kısmının katılmasındadır. Toz süt ürünlerinde meydana gelen kekleşme mekanizmasını anlayabilmek için bu üç mekanizmanın iyi anlaşılması gerekmektedir. Bu maddelerden ilki amorf malzemenin kristalleşmesi, ikincisi ise kristal parçacıkların nem tutması ile ilgilidir. Ürünlerin ve ortamın nem içeriği her iki mekanizma için de oldukça önemli bir parametredir. Üçüncü madde ise ilk iki maddeye kıyasla nem içeriği ile ilgili olmayıp parçacıklar arasındaki kuvvetlerin dengesinden etkilenmektedir (Carpin vd., 2016). Gıda ürünlerinin toz akışını etkileyen diğer bir faktör ise tozların tanecik büyüklüğüdür (O'Donoghue vd., 2019). Mathlouthi vd. (2003)'nin sükrozun nem sorpsiyonu ve kekleşme özellikleri üzerine tanecik büyüklüğünün etkisini araştırdıkları çalışmalarında sükroz içerisindeki küçük boyuttaki tanecik miktarı (<250 µm) ne kadar yüksekse, sükrozun o kadar fazla nem absorbe ettiğini belirtmiştir. Ayrıca, toz ürünlerin kohezifliğinin azalan tanecik

büyüklüğü ile arttığı rapor edilmiştir. Bu çalışmanın paralelinde Provent vd. (1993)'de toz ürünlerin kekleşmesinin ana nedeninin tanecek boyutu olduğunu belirtmişlerdir. Araştırmacılar, büyük ve küçük tanecek boyutuna sahip toz ürünleri farklı oranlarda karıştırarak, kekleşmenin hem toz ürünün toplam yüzey alanından hem de tanecek boyutu dağılımindan etkilendiğini kanıtlamışlardır.

Bu çalışmada da birçok gıda ürünün formülasyonunda sıklıkla kullanılan laktoz, süt tozu, peynir tozu ve kazeinin kekleşme derecesi, toz akış hızı bağımlılık testi ve kohezyon testi gibi toz akış özellikleri ile tanecek büyüklüğü arasındaki ilişki belirlenmiştir. Ayrıca bu ürünlerin renk, nem ve su aktivitesi gibi fizikokimyasal özellikleri belirlenerek akış davranışı özelliklerine etkisinin araştırılması amaçlanmıştır. Elde edilen sonuçlar ışığında özellikle depolama ve ambalajlamada önemli problemlere neden olan kekleşme ile

rnlerin fizikokimyasal özelliklerinin ilişkisi arasındaki bağlantı belirlenmeye çalışılmıştır. Mevcut literatürde toz süt ürünlerinin akış davranışlarını inceleyen ve toz süt ürünlerinin toz akış özellikleri ile fizikokimyasal özelliklerinin birlikte incelendiği herhangi bir çalışmaya ulaşılmadığı için elde edilen çıktıların hem literatüre hem de endüstriyel uygulamalara katkı sağlayacağı düşünülmektedir.

MATERYAL VE YÖNTEM

Materyal

Çalışma kapsamında kullanılan toz süt ürünlerinden kazein Abcr A.ř. (Almanya), yağlı süt tozu (rn bileşimi %26.0 yağ, kurumaddede %35.0 protein, %37.5 laktoz) Enka A.ř. (Türkiye), laktoz Laktoprot A.ř. (Almanya) ve peynir tozu (lor peynirinden pnomatik kurutucu ile üretilmiştir) (rn bileşimi %39.0 yağ, %36.1 protein, %9.5 laktoz) Kurutucum Gıda (Türkiye)'den temin edilmiştir (şekil 1).



şekil 1. Çalışmada kullanılan toz süt rnleri
Figure 1. Powdered dairy products used in the study

Fizikokimyasal analizler

Nem miktarı, toz süt ürünlerinin 105 C'de sabit tartıma gelene kadar kurutulmasıyla hesaplanmıştır (AOAC, 2000). Toz süt ürünlerinin su aktivitesi değerleri su aktivitesi tayin cihazı (Aqua Lab 2.0, ABD) kullanılarak llmştir. Renk değerleri ise L^* (açıklık/koyuluk), a^* (kırmızılık/yeşillik) ve b^* (sarılık/mavilik) parametreleri üzerinden renk tayin cihazı (Konica-Minolta, CR400, Japonya) kullanılarak belirlenmiştir.

Toz zellik analizleri

Toz süt ürünlerinin çözünürlük analizi yöntemde bazı modifikasyonlar yapılarak gerçekleştirilmiştir. 5 gr nek saf su ile karıştırılmış ve homojen karışım elde edildikten sonra 5000 RPM'de 5 dk santrifüjlenmiştir. stte kalan karışımdan 20 mL alınarak 80 C'de sabit tartıma gelene kadar kurutulularak hesaplamalar yapılmıştır (Takahashi vd., 1988).

Islanabilirlik analizi için Freudig vd. (1999) yöntemi modifiye edilerek 0.5 gr nek tartılmış

ve 50 mL saf su içerisine atılmış ve tüm taneciklerin tamamen kaybolması için gerekli süre kaydedilmiştir.

Yığın yoğunluk ($\rho_{\text{yığın}} \text{ g/cm}^3$) analizi için toz süt ürünleri 50 mL'lik mezürlere herhangi bir basınç uygulamadan tartılmış ve ağırlıkları kaydedilmiştir. Sıkıştırılmış yoğunluk ($\rho_{\text{sıkıştırılmış}} \text{ g/cm}^3$) analizi için ise aynı örnekler 180 saniye boyunca düzgün bir zemine vurulmuş ve süre sonunda son hacim kaydedilmiştir. Yığın ve sıkıştırılmış yoğunluk analizleri kütle/hacim oranı hesabıyla belirlenmiştir (Du vd., 2014). Örneklerin car indeks değerleri aşağıda verilen formül ile hesaplanmıştır (Turchiuli vd., 2005).

$$\text{Car İndeks Değeri} = \frac{\text{Sıkıştırılmış Yoğunluk} - \text{Yığın Yoğunluğu}}{\text{Sıkıştırılmış Yoğunluk}} \times 100$$

Toz akış özellikleri

Toz süt ürünlerinin toz akış özellikleri kohezyon testi, toz akış hızı bağımlılık testi (PFSD testi) ve kekleşme testi (caking test) başlıklarında Stable Micro System (TA-XT2 Plus, İngiltere) tekstür cihazı ile özel toz akış ölçüm bıçağı ile gerçekleştirilmiştir. Toz süt ürünlerinin kohezyon testi probun 50 mm.s^{-1} hızda yukarı doğru çıkmasıyla belirlenirken, kohezyon endeks oranı kohezyon katsayısı/örnek ağırlığı ile hesaplanmıştır (Landillon vd., 2008). PFSD testi ise 10, 20, 50, 100 mm.s^{-1} artan hızlarda belirlenen kuvvet/mesafe eğrisinin altındaki pozitif alan baz alınarak belirlenmiştir (de Freitas Eduardo vd., 2007). Kekleşme ve kekleşme kuvveti değerlendirmesi ise prob sıkıştırılma sırasında ölçülen kolon yüksekliği ile hesaplanmıştır (Benkovic vd., 2009). Toz akış analizi sonucunda elde edilen veriler Test Texture Exponent 32 yazılımı kullanılarak hesaplanmıştır.

Elek analizi

Toz süt ürünlerinin tanecik boyutunun belirlenmesi için elek analizi titreşimli elek sallayıcı cihazı ile (Retsch AS 200, Almanya) kullanılarak $0.053\text{-}0.212 \text{ }\mu\text{m}$ aralığındaki çaplara sahip 8 adet elek ile belirlenmiştir. 50 gr örnek tartılmış ve 10 dk boyunca eleklerden geçmesi için sarsılmıştır. Analiz sonucunda her bir örnek için ortalama tane boyutu değerleri (d_{50}) hesaplanmıştır (Oskaybaş, 2016).

Morfolojik yapı analizi

Toz süt ürünlerinin morfolojik yapıları Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) (Tescan Mira3, Çek Cumhuriyeti) ile belirlenmiştir.

İstatistiksel analiz

Toz süt ürünlerinde yapılan analizlerin değerlendirilmesi için tek yönlü varyans analizi (ANOVA), Minitab (Windows Sürüm 18 için MINITAB) programı ile gerçekleştirilmiştir. Ayrıca Tukey testi, numuneler arasındaki farkı yorumlamak ve ortalamaları karşılaştırmak için yapılmıştır ($P < 0.05$).

BULGULAR VE TARTIŞMA

Fizikokimyasal özellikler

Toz süt ürünlerinin nem miktarları, su aktivitesi ve renk değerleri Çizelge 1'de gösterilmektedir. Süt ve ürünlerinden elde edilen tozların nem değerleri %4.55 ile 7.82 arasında belirlenmiştir. Süt tozu ile laktoz en düşük nem değerlerine sahipken aralarında istatistiksel açıdan bir fark bulunmamıştır ($P > 0.05$). Öte yandan en yüksek nem oranı peynir tozunda tespit edilmiş ve kazein ile nem miktarı açısından aralarında istatistiki açıdan önemli bir fark bulunmamıştır ($P > 0.05$). Nem miktarı toz ürünlerde toz akış özelliklerini etkiler ayrıca depolama sürecinde formülasyonlarına katıldıkları ürünün yapısının bozulmaması açısından da önemlidir. Diğer taraftan özellikle süt tozlarında nem miktarının %5 barajını geçmemesi istenmektedir. Aksi durumda Maillard reaksiyonları oluşmakta ve laktoz kristalizasyonu enzimatik reaksiyonları sayesinde ortaya çıkmaktadır (Carić, 1994). a_w analizi sonucunda; peynir tozunun 0.25 değeri ile en yüksek su aktivitesine sahip toz ürün olduğu belirlenmiştir. Süt tozu ve laktoz nem miktarında olduğu gibi en düşük su aktivitesi değerine sahip ürünler olarak tespit edilmiştir. Toz süt ürünlerinin renk değerlendirilmesinde kullanılan L^* , a^* ve b^* parametrelerinin tamamında örnekler arasında fark istatistiksel açıdan önemli olarak belirlenmiştir ($P < 0.05$). L^* , a^* ve b^* değerleri sırasıyla 74.01-97.63, (-)1.75-5.57 ve 14.27-24.22 aralığında belirlenmiştir. L^* değerinden en yüksek süt tozu, en düşük kazein belirlenirken; a^* ve b^* değerlendirmelerinde en düşük süt tozu, en yüksek kazein olarak tespit edilmiştir.

Çizelge 1. Toz süt ürünlerinin fizikokimyasal özellikleri
Table 1. Physicochemical properties of powdered dairy products

Örnekler <i>Samples</i>	Nem (%) <i>Moisture (%)</i>	a_w a_w	Renk Değerleri <i>Color Values</i>		
			L^*	a^*	b^*
Süt Tozu <i>Milk Powder</i>	4.81 ± 0.11 ^b	0.17 ± 0.00 ^c	97.63 ± 0.11 ^a	-1.75 ± 0.02 ^d	14.27 ± 0.03 ^d
Kazein <i>Casein</i>	6.88 ± 0.08 ^a	0.19 ± 0.00 ^b	74.01 ± 0.01 ^d	5.57 ± 0.11 ^a	24.22 ± 0.02 ^a
Peynir Tozu <i>Cheese Powder</i>	7.82 ± 0.26 ^a	0.25 ± 0.01 ^a	88.01 ± 0.01 ^c	3.68 ± 0.01 ^b	21.93 ± 0.01 ^b
Laktoz <i>Lactose</i>	4.55 ± 0.32 ^b	0.17 ± 0.00 ^c	94.41 ± 0.01 ^b	-0.53 ± 0.01 ^c	15.78 ± 0.02 ^c

Aynı sütündeki farklı harfler örnekler arası farkın istatistiksel olarak önemli olduğunu gösterir. ortalama ± standart sapma

Different letters on the same column indicate that the difference between the samples is statistically significant. mean ± standard deviation

Toz özellikler

Toz süt örneklerinin çözünürlük, ıslanabilirlik, yığın ve sıkıştırılmış yoğunluk ve Carr indeks gibi karakteristik özellikleri; formülasyonuna katılacağı ürünü, hazırlama şeklini ve depolama koşullarını belirleme nedeniyle önemlidir. Toz özelliklerinin belirlendiği analiz sonuçları Çizelge 2’de verilmiştir. Toz ürünlerin endüstriyel kullanımları göz önüne alındığında ıslanma, dispersiyon ve çözünme aşamalarını içeren rehidrasyon özellikleri önem kazanmaktadır (Freudig vd., 1999; Schubert, 1993). Ayrıca sıvı ortamlarda karıştırma ve çalkalama gibi mekanik etkilerin en az oranda kullanılması ile tam çözünen ve topaklaşma göstermeyen tozlara instant denilirken (Forny vd., 2011) diğer taraftan hızlı ve kolay bir şekilde ıslanabilen tozlara da instant denilmektedir (Schuck vd., 2012). Gıda tozlarının çözünmeleri fiziksel özellikleri ve içerdikleri yağ miktarına göre değişiklik göstermektedir ve bu özellikler nedeniyle toz ürünlerin sıvı içerisinde topaklanma sorunu görülebilmektedir (Börjesson vd., 2013). Örneklerin çözünürlük değerleri birbirinden farklı olarak hesaplanmıştır. Özellikle kazein en düşük çözünürlük oranı ile (%2.87) diğer toz ürünlerinden oldukça farklı olarak belirlenmiştir. Öte yandan süt tozu %58.72 çözünürlük oranı ile toz süt ürünleri içerisinde en yüksek çözünürlük özelliğine sahip ürün olarak tespit edilmiştir. Islanabilirlik, yığın halindeki bir tozun, kılcal kuvvetlerin etkisi altında bir sıvıyı emebilme

yeteneğinin bir ölçüsüdür (Kim vd., 2002). Toz ürünlerin yüzey bileşiminin ıslanabilirlik değerlerinde önemli bir etkiye sahip olduğu bilinmektedir. Genel olarak, hidrofobik bileşenler (ör. yağ) "zayıf" ıslanabilme özelliği gösterirken, yüzeyinde higroskopik bileşenlerin (ör. laktoz) bulunduğu toz ürünler "iyi" ıslanabilme değerlerine sahip olurlar (Fäldt vd., 1996). Bu çalışma kapsamında ıslanabilirlik özellikleri değerlendirilen toz süt ürünleri değerlendirmesinde kazeinin ıslanabilirlik değeri 1.15 dk; peynir tozunun 2.10 dk; süt tozunun 1.50 dk ve laktozun ise 60 dk lık ıslanabilirlik değerine sahip ürünler olduğu saptanmıştır. Kim vd. (2002)’nin toz süt ürünlerinin yüzeyinde bulunan yağın örneklerin ıslanabilirlik özelliklerine etkisini araştırdıkları çalışmalarında süt tozunun ıslanabilirlik değerinin yüzeyde bulunan yağ uzaklaştırılmadan önce 10 dk, yüzeydeki yağ uzaklaştırıldıktan sonra ise 12 dk olarak bulmuşlardır. Elde edilen bu sonuç araştırmacılar tarafından beklenmeyen bir durum olarak yorumlanmıştır. Çünkü yüzeyden uzaklaştırılan yağın süt tozu örneklerinin ıslanabilirlik değerini düşüreceği öngörülmüş fakat tam ters bir sonuçla karşılaşmıştır. Elde edilen bu sonucun bir nedeni yağ ekstraksiyonu yoluyla daha fazla protein tabakasının açığa çıkması; bir diğer olası açıklaması ise yağ ekstraksiyonu esnasında yüzeyin daha higroskopik olacak şekilde değişmiş olabileceği şeklinde ifade edilmiştir. Toz

ürünlerin ıslanabilirliği tozların yüzey özellikleri, karıştırma, sıcaklık, tanecik büyüklüğü, amfipatik maddelerin varlığına, gözenek yapısına bağlı olarak değişiklik göstermektedir (Jeantet vd., 2010; Sharma vd., 2012). Özetle, özellikle instant toz gıda ürünlerinin hazırlanmasında kullanılan

toz süt ürünlerinin ıslanabilirlik değerlerinin daha düşük olması ürün kalitesi açısından önemli bir parametre olarak değerlendirilebilir ve ıslanabilirlik değeri toz ürünlerin yüzeyinde bulunan hidrofobik bileşiklerin uzaklaştırılması ile artırılmaktadır.

Çizelge 2. Toz süt ürünlerinin toz özellikleri
Table 2. Powder properties of powdered dairy products

Örnekler <i>Samples</i>	Çözünürlük (%) <i>Solubility (%)</i>	Islanabilirlik (dk) <i>Wettability (min)</i>	Yığın yoğunluk (g/cm ³) <i>Bulk Density (g/cm³)</i>	Sıkıştırılmış yoğunluk (g/cm ³) <i>Tapped Density (g/cm³)</i>	Carr İndeks (%) <i>Carr Index (%)</i>
Süt Tozu <i>Milk Powder</i>	58.72 ± 0.86 ^a	1.50 ± 0.01 ^c	0.57 ± 0.00 ^b	0.64 ± 0.01 ^b	11.01 ± 0.01 ^c
Kazein <i>Casein</i>	2.87 ± 0.38 ^d	1.15 ± 0.00 ^d	0.60 ± 0.00 ^a	0.71 ± 0.00 ^a	16.00 ± 0.00 ^b
Peynir Tozu <i>Cheese Powder</i>	42.62 ± 2.68 ^b	2.10 ± 0.02 ^b	0.49 ± 0.01 ^d	0.58 ± 0.01 ^c	16.00 ± 0.01 ^b
Laktoz <i>Lactose</i>	30.13 ± 3.84 ^c	60.00 ± 0.01 ^a	0.53 ± 0.01 ^c	0.68 ± 0.01 ^{a,b}	22.00 ± 0.01 ^a

Aynı sütündeki farklı harfler örnekler arası farkın istatistiksel olarak önemli olduğunu gösterir. ortalama ± standart sapma

Different letters on the same column indicate that the difference between the samples is statistically significant. mean ± standard deviation

Yığın ve sıkıştırılmış yoğunluk toz endüstrisinde paketleme ve ambalaj materyali seçiminde ekonomik açıdan önem taşımaktadır. Ayrıca uzun süreli nakliye ve depolama özelliklerinin belirlenebilmesi için yığın yoğunluk analizi önemli bir değerlendirme kriteridir (Sharmavd., 2012). Toz süt ürünlerinin yığın yoğunluğu ekonomik, ticari ve işlevsel olarak önemli bir özelliktir. Bu bağlamda, toz ürünlerin özellikle uzun mesafelere taşınması durumunda, paketleme hacmini azaltmak için yüksek bir yığın yoğunluğuna sahip olmaları önemlidir. Yüksek yığın yoğunluğu aynı zamanda ambalaj malzemesinden de tasarruf sağlar. Bir tozun yoğunluğu ayrıca kap hacmine, paketleme malzemelerinin gereksinimine ve prosesleme için makine seçiminde de göz önünde bulundurulmalıdır. Gıda ürünlerinde topaklaşma ya da kekleşmeye olan hassasiyetin bir göstergesi olduğundan düşük yığın yoğunluğu özellikle instant gıda tozlarının dikkate alınması gereken önemli bir özelliğidir (Sharma vd., 2012). Yığın ve sıkıştırılmış yoğunluk değerlendirmesi için yapılan hesaplamalar sonucunda her iki analiz için en

düşük sonuçlar peynir tozunda, en yüksek sonuçlar ise kazeinde belirlenmiştir. Genel olarak, gıda tozlarının ortalama yığın yoğunluğu değerleri 0.30 ile 0.80 g/cm³ arasında, yağsız süt tozlarının ortalama yığın yoğunluğu değerleri ise 0.40 ile 0.45 g/cm³ arasında değişmektedir (Kelly vd., 2002). Yığın yoğunluğu değerlerini etkileyen ana parametre tozların yapısı ve bileşimidir. Pürüzsüz ve tekdüze bir yapı yığın yoğunluğunu artırırken, toz yapıda tutunan havayı artıran gözeneklilik ise yığın yoğunluğunu azaltır (Kelly vd., 2002). Kurutma işlemi değişkenlerinin beyaz peynir tozu ürün kalitesine etkilerinin araştırıldığı bir çalışma da peynir tozunun yığın yoğunluğu değeri 0.215–0.261 g/cm³ aralığında bulunmuş ve bu değer literatürdeki değerlerden daha düşük olduğu ifade edilmiştir (Erbay vd., 2015). Aynı çalışmada literatüre göre elde edilen düşük yığın yoğunluğu değerinin temel nedenlerinden birinin peynir tozlarının yüksek yağ içeriklerinden kaynaklandığı belirtilmiştir. Yine doğal fosfokazeinat ile karıştırılan laktozun yığın yoğunluğu değerinin ise 0.249 g/cm³ olduğu rapor edilmiştir (Gaiani vd.,

2006). Ayrıca, Reddy vd. (2014)'nin püskürtmeli kurutucu kullanılarak toz haline getirilen keçi sütü tozlarının yığın yoğunluğu değerlerini 0.33-0.45 g/cm³ olarak belirlemiş ve proses koşullarının yığın yoğunluğunu etkilediğini vurgulamıştır. Öte yandan toz ürünlerin yoğunluk değerleri, proses ekipmanları seçimi için de önemli bir kriterdir ve düşük yığın yoğunluğu değerinin topaklaşmanın bir göstergesi olduğu ifade edilmektedir (Barbosa-Cánovas, 2005). Güçlü yapısal mukavemete sahip bir toz, bir taşıma sistemi içerisinde dağıldığında yığılmaya karşı direnç göstererek düşük bir yığın yoğunluğuna sahip olacakken, yapısal olarak zayıf bir toz kolayca çöküp yüksek yığın yoğunluğu sergileyecektir. Parçacıklar arasındaki yüksek sürtünme genellikle düşük bir yığın yoğunluğu ile sonuçlanır. Nitekim azalan sürtünme ile de yığın yoğunluğu artar (Abdullah vd., 1999). Ayrıca yığın ve sıkıştırılmış yoğunluk verileri ile hesaplanan ve akış davranışları hakkında bilgi veren Carr indeks değerlendirmesinde örneklerin farklı akış davranışları sergilediği görülmektedir. Toz ürünlerde Carr indeks değeri %15'den küçükse çok iyi, %15-20 aralığında ise iyi, %20-35 orta, %35-45 kötü ve %45'den büyük değerlerde ise çok kötü akış tanımlaması yapılmaktadır (Santhalakshmy vd., 2015). Bu değerlendirmeye göre süt tozu çok iyi, kazein ve peynir tozu iyi, laktoz ise orta akış davranışı göstermektedir. Carr indeks sonuçları, çalışmamız kapsamında yapılan toz akış değerlendirmelerinden olan akış özelliği sonuçları ile paralellik göstermektedir.

Toz akış özellikleri

Toz gıda ürünlerinin sergilemiş oldukları toz akış özellikleri, toz ürünlerin raf ömrü süresince birbirine yapışma ve kekleşme eğiliminin bir göstergesi olması açısından önemlidir. Bu nedenle bu çalışmada ticari öneme sahip ve birçok gıda ürününün formülasyonunda kullanılan toz süt ürünlerinin toz akış özellikleri belirlenerek birbirleri ile kıyaslanmıştır. Toz taneciklerinin birbirine tutunma ve daha büyük tanecik kümeleri oluşturma eğilimi kohezyon olarak tanımlanır. Toz süt ürünlerinin kohezyon indeksi değerleri ile bu değerlere karşılık gelen akış özellikleri, Benkovic and Bauman (2009)'ın kohezyon indeksi değerine dayalı toz akış özelliklerini kategorize ettikleri ölçek ile belirlenerek Çizelge

3'te verilmiştir. En yüksek kohezyon indeksi değerine sahip laktoz, kohezif akış özelliği gösterirken; en düşük kohezyon indeksi değerine sahip süt tozu, serbest akış özelliği sergilemiştir. Peynir tozu ile kazein ise kolay akış karakteristiği göstermiştir. Ayrıca, örneklerin kohezyon indeksi değerleri arasındaki farklılık istatistiksel ($P<0.05$) olarak önemli bulunmuştur. Kohezyon indeksi değeri toz parçacıkların aglomerasyonu ve birbirine yapışma eğiliminin bir göstergesi olduğundan özellikle depolama ve paketleme aşamasında toz ürünlerin sergileyecekleri özelliklerin belirlenmesi açısından büyük öneme sahiptir (Oskaybaş, 2016). Toz süt ürünlerinin kohezyon indeksi değerleri ortalama tane boyutu ile ilişkilendirildiğinde ise nispeten küçük tanecik boyu dağılımına sahip örneklerin kohezyon indeksi değerlerinin daha düşük olduğu gözlenmiştir. Elde edilen bu sonuç araştırmacıların geniş tanecik dağılımına sahip toz bileşenlerin dar tanecik dağılımına sahip toz sahip olanlara göre daha zor akış sergilediğini belirledikleri Altuntaş (2015)'in çalışması ile uyumludur. Bu durumun dışında toz süt ürünlerinin kohezyon özelliği higroskopisite, elektrostatik aktivite, gözeneklilik, tanecik boyutu ve şekli gibi çeşitli faktörlerden etkilendiğinin de belirtilmesi gerekir (Thomas vd., 2004).

PFSD testinde, sıkıştırma katsayıları her sıkıştırma döngüsünde kuvvet/mesafe eğrisinin altında kalan pozitif alandan hesaplanır (Göksel Saraç, 2018). PFSD testi ile akış hızına bağlı olarak gıdaların akış davranış özellikleri ölçülür ve veriler toz gıda ürünlerinin işleme, depolama ve taşınması sırasında sergileyeceği akış davranışları ile ilgili önemli bilgiler verir (Er vd., 2019). Artan test hızına bağlı olarak örneklerin gösterdikleri sıkışma katsayısı değerleri Şekil 2'de gösterilmiştir.

Şekilde de görüldüğü üzere numunelerin sıkıştırma katsayısı değerlerinde en dikkat çekici farklılık peynir tozu örneğinde görülmüştür. Öte yandan, artan sıkıştırma katsayısı, toz bir ürünün yüksek taşıma hızlarında daha zor bir akış özelliği göstereceğini belirtir (Maja Benković vd., 2013). Toz ürünlerin akış özellikleri artan veya azalan akış hızı ile birlikte değişebilir. Örneğin, toz bir ürün hızlı akmaya zorlandıkça akışa daha dirençli

hale gelebilir veya akış hızı arttıkça serbest akış özelliği gösterebilir (Doğan vd., 2019). Bu çalışmada ele alınan (toz süt ürünlerinin sıkıştırma katsayısı değerleri, genellikle akış hızına bağlı olarak değişim göstermiştir. Kazein ve süt tozu örneklerinin sıkıştırma katsayısı değerlerinde artan test hızıyla azalma gözlenmiştir. Bu da kazein ve süt tozu örneklerinin yüksek akış hızlarında daha kolay aktığının göstergesidir. Çizelge 4'te ticari öneme sahip toz süt ürünlerine ait PFSD testi sonuçlarına göre elde edilen akış stabilitesi değerleri 50 mm/s'deki kohezyon katsayısı değerleri verilmiştir. Toz süt ürünlerinin akış stabilitesi değerleri 0.91 ile 1.08 değerleri arasında gözlenmiştir. Örnekler arasındaki değişimin akış stabilitesi değerleri üzerine etkisi ise istatistiksel olarak önemli bulunmuştur ($P<0.05$). Akış

stabilitesi 1.00'e yakın olduğunda, toz ürünlerin analiz esnasında test hızının değişimi ile önemli ölçüde etkilenmediği belirtilmektedir (Benković vd., 2013). Ayrıca akış stabilitesi değeri toz bir ürünün akış direnci hakkında önemli ipuçları verir. Akış stabilitesi değeri 1.00'den küçük veya büyük ise numunenin test esnasında değişikliğe uğradığı sonucuna varılır. Gözlenen bu değişikliklerin nedeni de toz taneciklerinin aşınmasına veya aglomeraların parçalanmasına atfedilir (Doğan vd., 2019). 50 mm s⁻¹ test hızında toz süt ürünlerinin PFSD testi ile belirlenen kohezyon katsayısı değerleri -817.30 ile -1243.16 g.mm arasında değişmektedir. Elde edilen bu sonuçlar, Çizelge 3'te verilen kohezyon indeksi analizi sonuçları ile uyumludur.

Çizelge 3. Toz süt ürünlerinin kohezyon indeksi değerleri ve akış özellikleri
Table 3. Cohesion index values and flow properties of powdered dairy products

Örnekler Samples	Kohezyon İndeksi Cohesion Index	Akış Özelliği Flow Behavior
Süt Tozu Milk Powder	9.59 ± 0.16 ^d	Serbest akış
Kazein Casein	13.41 ± 0.08 ^b	Kolay akış
Peynir Tozu Cheese Powder	11.47 ± 0.21 ^c	Kolay akış
Laktoz Lactose	14.83 ± 0.12 ^a	Kohezif

Aynı sütündeki farklı harfler örnekler arası farkın istatistiksel olarak önemli olduğunu gösterir. ortalama ± standart sapma

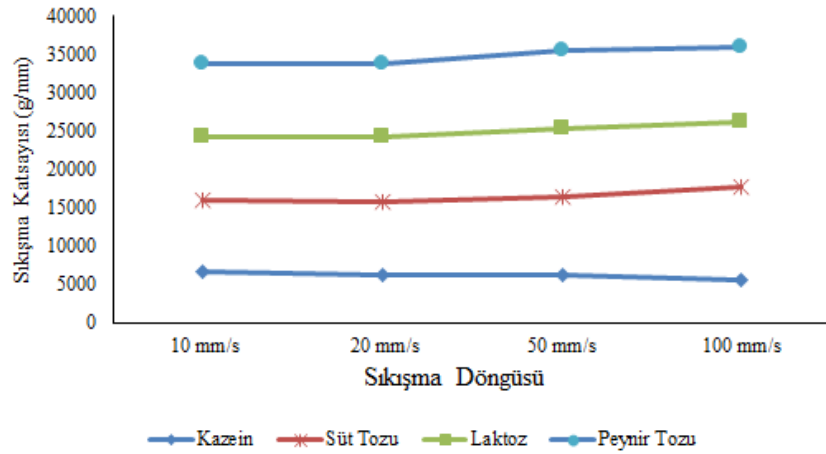
Different letters on the same column indicate that the difference between the samples is statistically significant. mean±standard deviation

Çizelge 4. Toz süt ürünlerinin akış stabilitesi ve 50 mm/s deki kohezyon katsayısı değerleri
Table 4. Flow stability and cohesion coefficient values at 50 mm/s of powdered milk products

Örnekler Samples	Akış Stabilitesi Değerleri Flow Stability Values	Kohezyon Katsayısı (g.mm) Cohesion Coefficient (g.mm)
Süt Tozu Milk Powder	1.00 ± 0.02 ^{a,b}	-817.30 ± 12.91 ^a
Kazein Casein	1.08 ± 0.09 ^a	-1243.16 ± 7.22 ^d
Peynir Tozu Cheese Powder	0.91 ± 0.03 ^b	-883.99 ± 15.70 ^b
Laktoz Lactose	1.00 ± 0.03 ^{a,b}	-1156.75 ± 14.59 ^c

Aynı sütündeki farklı harfler örnekler arası farkın istatistiksel olarak önemli olduğunu gösterir. ortalama ± standart sapma

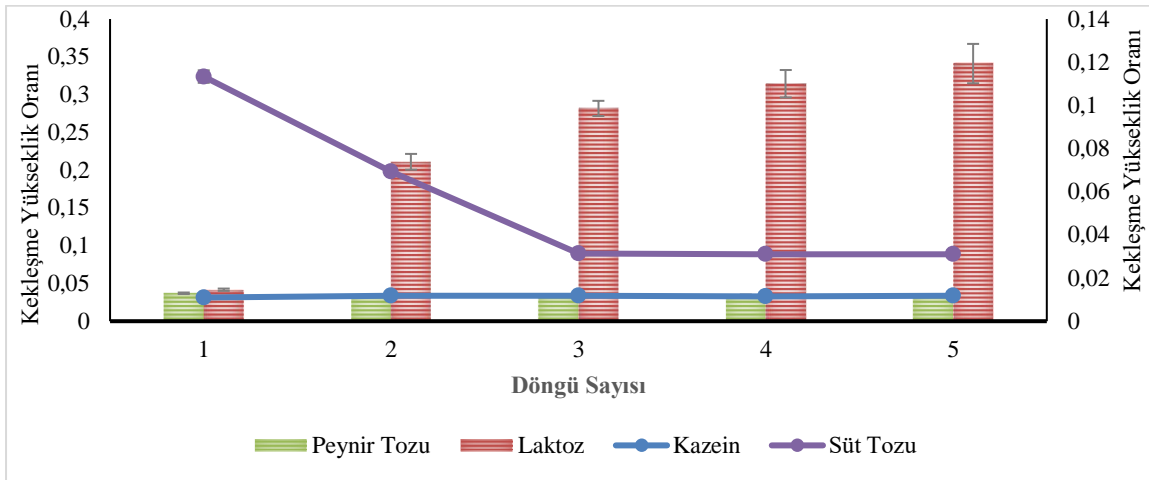
Different letters on the same column indicate that the difference between the samples is statistically significant. mean±standard deviation



şekil 2. PFSD testinde artan test hızlarına bağlı olarak örneklerin sıkışma katsayısı değerleri
 Figure 2. The compression coefficient values of the samples depending on the increasing test speeds in the PFSD test

Düşük nem içeriğine sahip amorf toz gıda ürünlerinde gözlenen kekleşme, tozların önce topraklara, ardından toprak halinde yapışkan istenmeyen bir malzemeye dönüştüğü, toz ürünün kalite ve işlevselliğinin azalmasına neden olan zararlı bir oluşumdur (Aguilera vd., 1995). Toz gıda ürünlerinde görülen kekleşme sonucu oluşan ürünler, küçük ve dağılabilir özellikteki oluşumlardan ürünün akışkanlığın kaybına neden

olan sert toprakların oluşumuna kadar farklı özellikler sergileyebilir (Mercan vd., 2018). Süt tozlarının kekleşme özellikleri ve kekleşmeye olan duyarlılığını belirlenmesi de ürünlerin işleme, depolama ve taşıma özellikleri hakkında önemli bilgiler verebilir. şekil 3'te örneklerin her bir döngüde gösterdikleri kekleşme yükseklik oranı değerleri verilmiştir.



şekil 3. Örneklerin her bir döngüde gösterdikleri kekleşme yükseklik oranı değerleri
 Figure 3. The cake height ratio values shown by the samples in each cycle

Döngü sayısına bağlı olarak peynir tozu ve kazein tozlarının kekleşme yükseklik oranında kayda değer bir değişimin olmadığını göstermiştir. şekil 3 incelendiğinde 1 ve 5. döngüler arasında görülen en belirgin değişim laktoz ve süt tozunda

kaydedilmiştir. Laktoza ait kekleşme yükseklik oranı değerleri incelendiğinde artan döngü sayısı ile birlikte kekleşme yükseklik oranında arttığı gözlenmiştir. Kekleşme yükseklik oranında görülen keskin artış, toz örneğinin, kek

oluşumuna oldukça eğilimli olduğunu göstermektedir (Benković vd., 2017). Ayrıca, Çizelge 5'te verilen toz süt ürünlerinin kekleşme ve ortalama kekleşme kuvveti değerleri ile Şekil 3'te elde edilen verilerin birbirleri ile uyumlu olduğu gözlenmektedir. Nitekim incelenen toz

gıda ürünleri içerisinde artan döngü sayısı ile birlikte kekleşme yükseklik oranının da arttığı tek örnek olan laktozda kekleşme kaydedilirken peynir tozu, süt tozu ve kazeinde kekleşme meydana gelmemiştir.

Çizelge 5. Toz süt ürünlerinin kekleşme ve ortalama kekleşme kuvveti değerleri
Table 5. Cake strength and mean cake strength values of powdered dairy products

Örnekler <i>Samples</i>	Kekleşme Kuvveti (g.mm) <i>Cake Strength (g.mm)</i>	Ortalama Kekleşme Kuvveti (g) <i>Mean Cake Strength (g)</i>
Süt Tozu <i>Milk Powder</i>	Kekleşme oluşmadı	Kekleşme oluşmadı
Kazein <i>Casein</i>	Kekleşme oluşmadı	Kekleşme oluşmadı
Peynir Tozu <i>Cheese Powder</i>	Kekleşme oluşmadı	Kekleşme oluşmadı
Laktoz <i>Lactose</i>	941.69 ± 8.15	56.64 ± 2.43

Elek analizi

Toz süt ürünlerinin elek analizi sonuçlarına göre elek numaralarına bağlı yüzde birikme miktarlarının ve ortalama elek boyutları Şekil 4'de gösterilmektedir. Kazein 144.4 µm değeri ile en yüksek tanecik boyutuna sahip ürün olarak belirlenirken, süt tozu ortalama tanecik boyutu en düşük (82.5 µm) ürün olarak belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar, süt tozlarının bileşiminde görülen farklılıkların süt tozlarının bazı fizikokimyasal özellikleri üzerine etkisinin incelendiği Tuohy (1989) 'nın çalışması ile kıyaslanabilir. Tuohy (1989) çalışmalarında düzenli bir yapıya sahip yağsız süt tozlarının ortalama tanecik boyutunun 85 µm, tam yağlı süt tozlarında ise 230 ile 250 µm arasında değiştiğini rapor etmiştir.

Tanecik boyutu, toz ürünlerde toz akış başta olmak üzere birçok ürün özelliğini ve depolama sürecinde ürünlerde meydana gelen değişimleri etkilemektedir. Tanecik büyüklüğü azalmasının akış davranış indeksini azalttığı kaydedilmiştir (Yu vd., 2018). Benzer şekilde en düşük ortalama tanecik boyutuna sahip süt tozunun, örnekler içerisinde en düşük kohezyon indeksine sahip olduğu belirlenmiştir. Ayrıca Thomas vd. (2004) tanecik boyutunun süt tozlarında kohezyonu etkilediği, Sharmavd. (2012) ise yığın yoğunluğunu etkileyen parametreler içerisinde olduğunu ifade

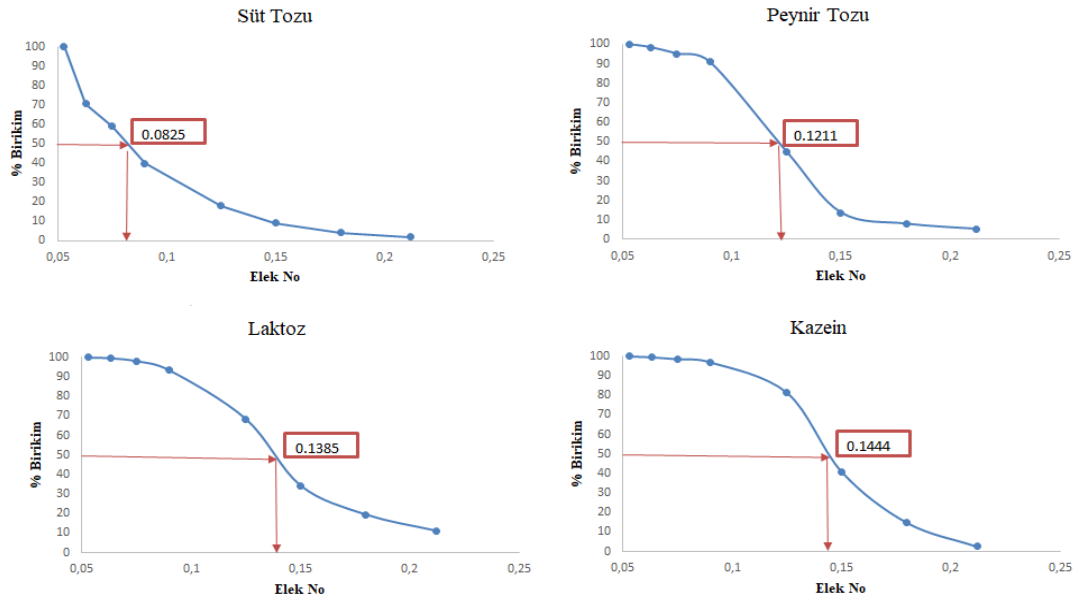
etmektedir. Benzer şekilde yapılan başka bir çalışmada parçacık boyutu değişiminin tozların akışkanlığını ve özelliklerini etkilediği belirlenmiştir (Doğan vd., 2019).

Morfolojik yapı analizi

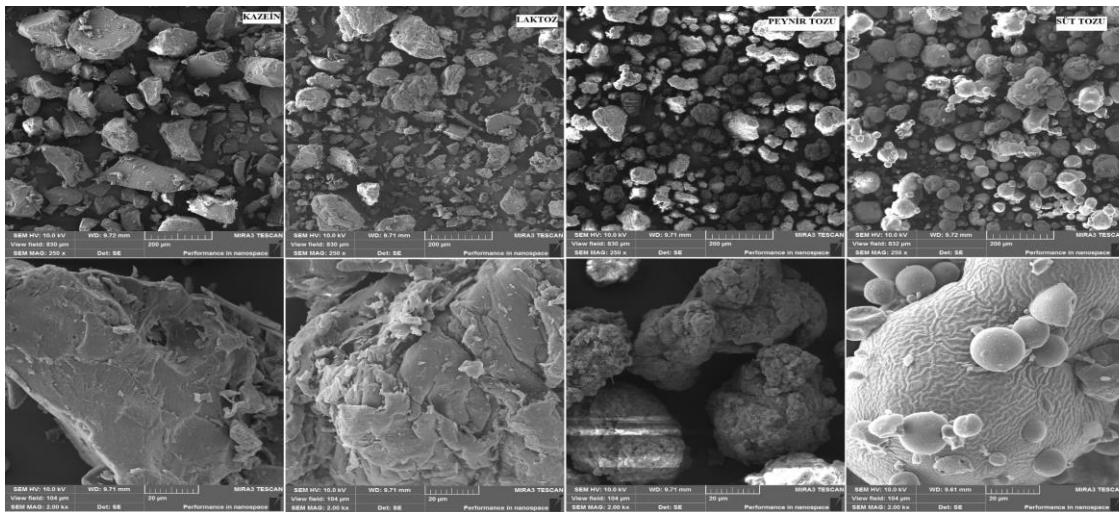
Toz süt ürünlerinin mikro yapıları 250x ve 2000x büyütme ile Şekil 5'de gösterilmiştir. Örnekler arasında kazein ve laktozun şekil benzerliği kısmen bulunsa da tanecik büyüklüğü açısından incelendiğinde laktozun daha küçük yapıda olduğu görülmektedir. Her iki örnekte düzenli bir şekil yapısı gözlenmemiş, laktozun yüzey yapısının daha pürüzlü olduğu belirlenmiştir. Öte yandan peynir tozunda oldukça farklı yüzey karakteristiği tespit edilmiştir. Bu durumun üretim ve öğütme sürecinde uygulanan proses parametreleri ile ilgili olduğunu düşünülmektedir. Süt tozu örneğinde ise diğer toz süt ürünlerine göre daha düzgün dairesel yapılar belirlenmiştir. Pürüzlü yapıda bulunan kazein ve laktozun en yüksek, süt tozunun ise en düşük kohezyon indeksine sahip olduğu belirlenmiştir. Öte yandan en pürüzlü yüzeye sahip laktoz örneği kohezif akış, en yuvarlak ve pürüzsüz yapıya sahip süt tozu örneğinin ise serbest akış gösterdiği toz akış sonuçları ve SEM görüntüleri yorumlandığında görülmektedir. Laktoz için morfoloji değerlendirmelerinde iki farklı yapı

gözlenmektedir. Bunlardan ilki kavisli iğne benzeri yapıdır ve β -laktoz karakteristiğini ifade eder, diğer şekil ise savaş baltası (tomahawk) şeklidir ve α -laktozdan oluşan formlarda gözlenir (Lara-Mota vd., 2020). Bu kapsamda çalışmada kullanılan laktoz α -laktoz karakteristiği göstermektedir. Kazein ise herhangi bir işlem uygulanmadığında kompakt yapıda

gözlenmektedir ve kazein SEM görüntüleri literatür çalışmaları ile benzerlik göstermektedir (Xu vd., 2020). Toz rnekleri yüksek yağ içeriğine sahip olduklarında küresel ve przly paracak yapıları göstermektedir (da Silva vd., 2018; Pierre Schuck, 2009). Süt tozu ve peynir tozunda yağ oranı artışına bağlı olarak yuvarlak ve przly yüzeyler tespit edilmiştir.



şekil 4. Toz süt ürünlerinin ortalama tane boyutu
Figure 4. Average particle size of powdered dairy products



şekil 5. Toz süt rnlerinin SEM görüntüleri
Figure 5. SEM images of powdered dairy products

SONUÇ

Toz süt ürünleri özellikle tüketime hazır ve kolay hazırlanan (instant) toz ürünler içerisinde besinsel değeri artırmak, aroma ve tat geliştirmek, dolgu malzemesi olmak, kıvam vermek gibi özellikleri nedeniyle oldukça yüksek oranlarda kullanılmaktadır. Toz ürünler, uzun depolama süresi olan ve kolay bozulmayan ürünler olarak bilinmektedir. Uzun depolama süresinde ürün yapısında meydana gelecek topaklanmalar sorun oluşturabilmektedir. Öte yandan süt ve ürünlerinden elde edilen tozların formülasyonuna katıldığı ürünlerin ambalaj materyali ve üretim hattında kullanılacak makine ve ekipman seçiminde önemli etkilerinin olduğu bilinmektedir. Bu nedenle çalışma kapsamında değerlendirilen toz süt ürünlerinin fizikokimyasal, toz ve toz akış özelliklerinin birbirini etkilediği belirlenmiştir. Ticari öneme sahip toz süt ürünlerinin ortalama tanecik boyutu ile çözünürlük değerleri değerlendirildiğinde en düşük tanecik boyutuna sahip örneğin süt tozu olduğu ve yine süt tozu örneğinin en yüksek çözünürlüğe (%58.72) sahip örnek olduğu görülmüştür. Toz süt ürünlerinin çözünürlük ve tanecik boyutu arasındaki ilişki birlikte incelendiğinde ise daha büyük ortalama tanecik boyutuna sahip örneklerin çözünürlük değerlerinin daha düşük olduğu sonucuna varılmıştır. Bunun nedeni, tanecik boyutunun materyallerin çözünme davranışını etkilemesidir (Sun vd., 2012). Parçacık boyutundaki azalma, difüzyon mesafesini azaltarak çözünme oranını artırabilmektedir. Boyut olarak daha büyük tanecik boyutuna sahip materyaller göreceli olarak dar bir yüzey alanına sahip olduğundan çözünme oranları daha düşüktür (Sharma vd., 2015). Çalışma sonuçlarına paralel olarak tanecik boyutundaki azalma ile çözünürlük değerlerinin artmasının nedeninin azalan yüzey alanıyla birlikte difüzyon mesafesinin azalması ve böylece örneklerin çözünme oranının arttığı sonucuna varılmıştır. Öte yandan Carr indeksi ile kohesyon indeksi sonuçlarının paralellik gösterdiği tespit edilmiştir. Toz akış değerlendirmelerinden olan kekleşme kuvveti verileri incelendiğinde kekleşme oluşan tek ürün laktoz olarak belirlenmiştir. Ayrıca ürünlerin renk değerleri incelendiğinde, örneklerin birbirinden oldukça farklı değerlere

sahip olduğu tespit edilmiştir. Bu durum ise formülasyonuna ilave edildikleri ürünlerde istenen renk aralığının belirlenmesi için düzenlemeler yapılması gerekliliğini göstermektedir. Toz ürünlerin özellikleri ürün formülasyonu hazırlaması ve depolaması için önemlidir. Bu nedenle bu çalışma yaptığı karakterizasyon ve ilişkilendirme çalışmaları ile literatür için değerli görülmektedir. Bu aşamadan sonra ürün grupları kendi içlerinde seçilerek farklı ürünlerle etkileşimleri toz akış özellikleri açısından gözlenebilir. Ayrıca ürünlerin üretim aşamasından itibaren depolama sürecinde meydana getirdiği değişimler izlenebilir. Toz ürünleri işleme ve özelliklerini belirleme, karmaşık yapıları ve toz ürün formülasyonunda bulunan diğer ürünler nedeniyle önemlidir ve bu konu üzerinde yeni çalışmalar planlanabilir.

ÇIKAR ÇATIŞMASI BEYANI

Yazarlar, bu makale ile ilgili başka kişi veya kurumlar ile çıkar çatışması olmadığını beyan etmektedir.

YAZAR KATKILARI

Makalenin fikir/kavram ve denetleme/danışmanlık ile makalenin genel düzeni aşamasına katkı yapan yazar Mahmut Doğan'dır. Veri toplama, tasarım, yöntem, analiz verilerin işlenmesi kaynak taraması ve yorum aşamasında katkı yapan yazarlar, Meryem Göksel-Saraç ve Duygu Aslan-Türker'dir. Yazarlar makalenin son halini okumuş ve onaylamıştır.

KAYNAKLAR

- Abdullah, E. C., Geldart, D. (1999). The use of bulk density measurements as flowability indicators. *Powder Technol.*, 102(2), 151-165. doi: [https://doi.org/10.1016/S0032-5910\(98\)00208-3](https://doi.org/10.1016/S0032-5910(98)00208-3)
- Aguilera, J., del Valle, J., Karel, M. (1995). Caking phenomena in amorphous food powders.. *Trends Food Sci. Technol.*, 6(5), 149-155. doi: 10.1016/S0924-2244(00)89023-8
- Altuntaş, F. (2015). *Prebiyotik Hazır Etsiz Toz Çiğ Köfte Üretimi*. Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri.

- AOAC. (2000). Official Methods of Analysis of AOAC International. *Association of Official Analysis Chemists International*. Washington DC, the USA.
- Barbosa-Cánovas, G. V. (2005). Physical and chemical properties of food powders. *Encaps. and Powder. Foods*, 39-71.
- Benković, M., Bauman, I. (2009). Flow properties of commercial infant formula powders. *World Acad Sci Eng Technol*, 54(6), 495-499.
- Benković, M., Belščak-Cvitanović, A., Bauman, I., Komes, D., Srećec, S. (2017). Flow properties and chemical composition of carob (*Ceratonia siliqua* L.) flours as related to particle size and seed presence. *Food Res. Int.*, 100, 211-218. doi: 10.1016/j.foodres.2017.08.048
- Benković, M., Belščak-Cvitanović, A., Komes, D., Bauman, I. (2013). Physical Properties of Non-Agglomerated Cocoa Drink Powder Mixtures Containing Various Types of Sugar and Sweetener. *Food Bioproc Tech*, 6(4), 1044-1058. doi: 10.1007/s11947-011-0742-0
- Benković, M., Srećec, S., Špoljarić, I., Mršić, G., Bauman, I. (2013). Flow Properties of Commonly Used Food Powders and Their Mixtures. *Food Bioproc Tech*, 6(9), 2525-2537. doi: 10.1007/s11947-012-0925-3
- Börjesson, E., Innings, F., Trägårdh, C., Bergenstahl, B., Paulsson, M. (2013). The dissolution behavior of individual powder particles. *Dairy Sci Technol*, 93(4-5), 357-371.
- Carić, M. (1994). *Concentrated and dried dairy products*: VCH Publishers Inc.
- Carpin, M., Bertelsen, H., Bech, J. K., Jeantet, R., Risbo, J., Schuck, P. (2016). Caking of lactose: A critical review. *Trends Food Sci. Technol.*, 53, 1-12. doi: <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2016.04.002>
- Chudy, S., Pikul, J., Rudzińska, M. (2015). Effects of storage on lipid oxidation in milk and egg mixed powder.
- da Silva, D. F., Hirschberg, C., Ahrné, L., Hougaard, A. B., Ipsen, R. (2018). Cheese feed to powder: Effects of cheese age, added dairy ingredients and spray drying temperature on properties of cheese powders. *J. Food Eng.*, 237, 215-225.
- de Freitas Eduardo, M., da Silva Lannes, S. C. (2007). Use of texture analysis to determine compaction force of powders. *J. Food Eng.*, 80(2), 568-572.
- Doğan, M., Aslan, D., Gürmeriç, V., Özgür, A., Göksel Saraç, M. (2019). Powder caking and cohesion behaviours of coffee powders as affected by roasting and particle sizes: Principal component analyses (PCA) for flow and bioactive properties. *Powder Technol.*, 344, 222-232. doi: <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2018.12.030>
- Du, S.-k., Jiang, H., Yu, X., Jane, J.-l. (2014). Physicochemical and functional properties of whole legume flour. *LWT-Food Sci Technol.*, 55(1), 308-313.
- Er, B., Sert, D., Mercan, E. (2019). Production of skim milk powder by spray-drying from transglutaminase treated milk concentrates: Effects on physicochemical, powder flow, thermal and microstructural characteristics. *Int. Dairy J.*, 99, 104544. doi: <https://doi.org/10.1016/j.idairyj.2019.104544>
- Erbay, Z., Koca, N., Kaymak-Ertekin, F., Ucuncu, M. (2015). Optimization of spray drying process in cheese powder production. *Food Bioprod Process*, 93, 156-165. doi: <https://doi.org/10.1016/j.fbp.2013.12.008>
- Fäldt, P., Bergenstahl, B. (1996). Spray-dried whey protein/lactose/soybean oil emulsions. 2. Redispersability, wettability and particle structure. *Food Hydrocoll*, 10(4), 431-439.
- Fitzpatrick, J. J., Barry, K., Cerqueira, P. S. M., Iqbal, T., O'Neill, J., Roos, Y. H. (2007). Effect of composition and storage conditions on the flowability of dairy powders. *Int. Dairy J.*, 17(4), 383-392. doi: <https://doi.org/10.1016/j.idairyj.2006.04.010>
- Fitzpatrick, J. J., O'Connor, J., Cudmore, M., Dos Santos, D. (2017). Caking behaviour of food powder binary mixes containing sticky and non-sticky powders. *J. Food Eng.*, 204, 73-79. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2017.02.021>

- Forny, L., Marabi, A., Palzer, S. (2011). Wetting, disintegration and dissolution of agglomerated water soluble powders. *Powder Technol*, 206(1-2), 72-78.
- Freudig, B., Hoge Kamp, S., Schubert, H. (1999). Dispersion of powders in liquids in a stirred vessel. *Chem Eng Process*, 38(4-6), 525-532.
- Gaiani, C., Ehrhardt, J. J., Scher, J., Hardy, J., Desobry, S., Banon, S. (2006). Surface composition of dairy powders observed by X-ray photoelectron spectroscopy and effects on their rehydration properties. *Colloids Surf. B*, 49(1), 71-78. doi: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2006.02.015>
- Göksel Saraç, M. (2018). Rendering Artık Yağlarından Emülgatör Üretimi ve Model Gıdalarda Arayüzey (interfacial) Reolojik Uygulamaları. Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı Doktora Tezi, Kayseri, Türkiye.
- Himmetagaoglu, A. B., Erbay, Z., Çam, M. (2019). Süt Yağının Toza Dönüştürülmesi ve Krema Tozu. *Academic Food J.*, 17(1).
- IDF, I. D. F. (2012). The World Dairy Situation 2012. Bulletin of the International Dairy Federation (Vol. 458/2012). Brussels, Belgium.
- Jantet, R., Schuck, P., Six, T., Andre, C., Delaplace, G. (2010). The influence of stirring speed, temperature and solid concentration on the rehydration time of micellar casein powder. *Dairy Sci Technol*, 90(2-3), 225-236.
- Kelly, J., Kelly, P. M., Harrington, D. (2002). Influence of processing variables on the physicochemical properties of spray dried fat-based milk powders. *Le Lait*, 82(4), 401-412.
- Kim, E. H. J., Chen, X. D., Pearce, D. (2002). Surface characterization of four industrial spray-dried dairy powders in relation to chemical composition, structure and wetting property. *Colloids Surf. B*, 26(3), 197-212. doi: [https://doi.org/10.1016/S0927-7765\(01\)00334-4](https://doi.org/10.1016/S0927-7765(01)00334-4)
- Landillon, V., Cassan, D., Morel, M.-H., Cuq, B. (2008). Flowability, cohesive, and granulation properties of wheat powders. *J. Food Eng.*, 86(2), 178-193.
- Lara-Mota, E. E., Nicolás-Vázquez, M. I., López-Martínez, L. A., Espinosa-Solis, V., Cruz-Alcantar, P., Toxqui-Teran, A., Saavedra-Leos, M. Z. (2020). Phenomenological study of the synthesis of pure anhydrous β -lactose in alcoholic solution. *Food Chem*, 128054.
- Mathlouthi, M., Rogé, B. (2003). Water vapour sorption isotherms and the caking of food powders. *Food Chem*, 82(1), 61-71. doi: [10.1016/S0308-8146\(02\)00534-4](https://doi.org/10.1016/S0308-8146(02)00534-4)
- Mercan, E., Sert, D., Akın, N. (2018). Determination of powder flow properties of skim milk powder produced from high-pressure homogenization treated milk concentrates during storage. *LWT-Food Sci Technol*, 97, 279-288. doi: <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2018.07.002>
- O'Donoghue, L. T., Haque, M. K., Kennedy, D., Laffir, F. R., Hogan, S. A., O'Mahony, J. A., Murphy, E. G. (2019). Influence of particle size on the physicochemical properties and stickiness of dairy powders. *Int. Dairy J.*, 98, 54-63. doi: <https://doi.org/10.1016/j.idairyj.2019.07.002>
- Oskaybaş, B. (2016). Çerezlik Kabak Posası Kullanılarak Diyet Lifi ve Pektin Üretimi. Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi, Kayseri, Türkiye.
- Özcan, D. (2011). Süt ve Süt Ürünlerinde Tüketici Talebi ve Satın Alma Kararına Etki Eden Faktörler Üzerine Bir Araştırma: İzmir İli Örneği. Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, Bornova, İzmir.
- Provent, B., Chulia, D., Cary, J. (1993). Particle size and the caking tendency of a powder. *Eur J Pharm Biopharm* 39(5), 202-207.
- Reddy, R. S., Ramachandra, C. T., Hiregoudar, S., Nidoni, U., Ram, J., Kammar, M. (2014). Influence of processing conditions on functional and reconstitution properties of milk powder made from Osmanabadi goat milk by spray drying. *Small Rumin. Res*, 119(1), 130-137. doi: <https://doi.org/10.1016/j.smallrumres.2014.01.013>

- Santhalakshmy, S., Bosco, S. J. D., Francis, S., Sabeena, M. (2015). Effect of inlet temperature on physicochemical properties of spray-dried jamun fruit juice powder. *Powder Techn*, 274, 37-43.
- Schubert, H. (1993). Instantization of powdered food products. *Int. Chem. Eng*, 33(1), 28-45.
- Schuck, P. (2009). Understanding the factors affecting spray-dried dairy powder properties and behavior *Dairy-derived ingredients* (pp. 24-50): Elsevier.
- Schuck, P. (2011). Milk Powder: Types and Manufacture. *Encyclopedia of Dairy Science*, 108-117.
- Schuck, P., Jeantet, R., Dolivet, A. (2012). *Analytical methods for food and dairy powders*: John Wiley & Sons.
- Sharma, A., Jana, A. H., Chavan, R. S. (2012). Functionality of milk powders and milk-based powders for end use applications—a review. *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.*, 11(5), 518-528.
- Sharma, S., Verma, A., Teja, B. V., Shukla, P., Mishra, P. R. (2015). Development of stabilized Paclitaxel nanocrystals: In-vitro and in-vivo efficacy studies. *Eur J Pharm Sci*, 69, 51-60. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ejps.2014.11.012>
- Sun, J., Wang, F., Sui, Y., She, Z., Zhai, W., Wang, C., Deng, Y. (2012). Effect of particle size on solubility, dissolution rate, and oral bioavailability: Evaluation using coenzyme Q10 as naked nanocrystals. *Int J Nanomedicine*, 7, 5733.
- Takahashi, S., Seib, P. (1988). Paste and gel properties of prime corn and wheat starches with and without native lipids. *Cereal Chem*, 65(6), 474-483.
- Tamime, A. (2009). Dried milk products. Dairy powders and concentrated milk products: Oxford, UK: Blackwell Pub. Ltd.
- Thomas, M. E., Scher, J., Desobry-Banon, S., Desobry, S. (2004). Milk powders ageing: effect on physical and functional properties. *Crit Rev Food Sci Nutr*, 44(5), 297-322.
- Troy, H. C., Sharp, P. F. (1930). α and β Lactose in Some Milk Products. *J Dairy Sci*, 13(2), 140-157. doi: 10.3168/jds.S0022-0302(30)93513-8
- Tuohy, J. (1989). Some physical properties of milk powders. *Irish J Agr Food Res*, 141-152.
- Turchiuli, C., Fuchs, M., Bohin, M., Cuvelier, M.-E., Ordonnaud, C., Peyrat-Maillard, M., Dumoulin, E. (2005). Oil encapsulation by spray drying and fluidised bed agglomeration. *Innov Food Sci Emerg Technol*, 6(1), 29-35.
- Xu, B., Yuan, J., Wang, L., Lu, F., Wei, B., Azam, R. S., Ren, X., Zhou, C., Ma, H., Bhandari, B. (2020). Effect of multi-frequency power ultrasound (MFPU) treatment on enzyme hydrolysis of casein. *Ultrason Sonochem*, 63, 104930.
- Yu, Z.-Y., Jiang, S.-W., Cai, J., Cao, X.-M., Zheng, Z., Jiang, S.-T., Wang, H.-L., Pan, L.-J. (2018). Effect of high pressure homogenization (HPH) on the rheological properties of taro (*Colocasia esculenta* (L.) Schott) pulp. *Innov Food Sci Emerg Technol*, 50, 160-168.
- Zafar, U., Vivacqua, V., Calvert, G., Ghadiri, M., Cleaver, J. A. S. (2017). A review of bulk powder caking. *Powder Techn*, 313, 389-401. doi: <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2017.02.024>



SÜRDÜRÜLEBİLİR ET ÜRETİMİ*

Havva Polat, Neşe Yılmaz Tuncel**

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Uygulamalı Bilimler Fakültesi, Gıda Teknolojisi Bölümü, Çanakkale,
Türkiye

Geliş / *Received*: 30.10.2020; Kabul / *Accepted*: 19.12.2020; Online baskı / *Published online*: 31.12.2020

Polat, H., Yılmaz-Tuncel, N. (2021) Sürdürülebilir et üretimi. *GIDA* (2021) 46(1) 134-151 doi: 10.15237/gida.GD20127

Polat, H., Yılmaz-Tuncel, N. (2021) Sustainable meat production. GIDA (2021) 46(1) 134-151 doi: 10.15237/gida.GD20127

ÖZ

Et, özgün lezzeti ve besleyici değeri nedeniyle insan soyu tarafından yüzyıllardır önemli miktarda tüketilen bir gıda maddesidir. Son yıllarda dünya nüfusunun artışı ve et endüstrisinin gelişmesine bağlı olarak et tüketim miktarı da önemli ölçüde artmıştır. Küresel ısınmanın başlıca sebebi olarak gösterilen sera gazı emisyonlarının dikkate değer bir kısmından özellikle canlı hayvan üretimi ve süreçleri sorumlu tutulmaktadır. Artan miktarda et üretimi; zoonoz hastalıklar, antimikrobiyel kalıntılar, hayvan hakları ve hayvan refahı gibi konularda tüketici endişelerine neden olmakta ve bazı etik sorunları da beraberinde getirmektedir. Çözüm olarak, et ve ürünlerine alternatif bitki esaslı et benzeri ürünler üretilmektedir. Ayrıca, laboratuvar ortamında *in vitro* şartlarda et üretiminin ticarileşmesine yönelik çalışmalar da kapsamlı olarak devam etmektedir. Bu çalışmada, et üretiminin geleceği ve sürdürülebilirliğinin yanı sıra hayvansal ete alternatif olarak üretilen et benzeri ürünlerin özellikleri ve üretim teknolojileri konuları derlenmiştir.

Anahtar kelimeler: Sürdürülebilirlik, et analogları, et alternatifleri, vegan beslenme

SUSTAINABLE MEAT PRODUCTION

ABSTRACT

Meat is consumed by mankind for centuries due to its unique taste and nutritive properties. In recent years, the amount of meat consumption has increased significantly due to the increase in the world population and the development of the meat industry. Livestock production and related processes are held responsible from a remarkable portion of greenhouse gas emissions which are the main cause of global warming. Increasing the amount of meat production raises consumer concerns on issues such as zoonotic diseases, antimicrobial residues, animal rights and animal welfare, and brings some ethical issues. As a solution, vegetable-based meat-like products are produced as an alternative to meat and meat products. In addition, efforts on the commercialization of meat production under *in vitro* conditions in laboratory environment continue extensively. In this study, the future and sustainability of meat production as well as the characteristics and production technologies of meat-like products produced as an alternative to animal meat are compiled.

Keywords: Sustainability, meat analogs, meat alternatives, vegan diet

*Bu makalenin özeti, Türkiye 13. Gıda Kongresinde sözlü olarak sunulmuş ve kongre elektronik özet kitabında sadece özet basılmıştır / *Turkish abstract of this manuscript was orally presented in Turkish 13rd National Food Congress and only this section electronically printed in congress abstract book.*

**Yazışmalardan sorumlu yazar / *Corresponding author*

✉: neseylemaz@comu.edu.tr,

☎: (+90) 286 218 2433

☎: (+90) 286 218 2505

Havva Polat; ORCID no: 0000-0002-7872-3810

Neşe Yılmaz Tuncel; ORCID no: 0000-0003-2700-5840

GİRİŞ

Dünya nüfusunun yılda ortalama 83 milyon kişi artarak, 2030'da yaklaşık 8.6 milyar ve 2050'de 9.8 milyara ulaşacağı tahmin edilmektedir (UN, 2017). Nüfustaki bu ciddi artış, diyet alışkanlıklarındaki değişim ve artan gelir seviyesi gibi sebeplerle tüm dünyada gıda üretiminin özellikle de hayvansal gıda üretiminin artması beklenmektedir (FAO, 2018).

Gıdaya olan talebin kaçınılmaz olarak artmasıyla kaynakların tükenmesi tehlikesi ortaya çıkmaktadır. Bu bağlamda sürdürülebilirlik kavramı son yıllarda küresel olarak gıda endüstrisi için önemli bir konu haline gelmiştir. Sürdürülebilirlik, günümüzün ihtiyaçlarını karşılayabilmekle beraber gelecek nesillerin ihtiyaçlarını da karşılamamız gerektiği ilkesini yansıtan bir kavramdır (Galanakis, 2019). Aşırı gıda üretimi, toprak, su ve fosil yakıtlar da dâhil olmak üzere doğal kaynakların aşırı kullanılmasına ve tükenmesine yol açmaktadır (McLaughlin ve Kinzelbach 2015).

Mevcut gıda sisteminin çevreye etkisi çok büyüktür. Gıda tüketiminin çevre üzerindeki toplam etkisi; insan popülasyonu, kişi başına düşen gıda tüketimi (tüketilen ve atılan) ve birim miktar gıdanın üretim, nakliye, dağıtım ve bertaraf edilme süreçlerinde sarf edilen kaynaklar gibi faktörlerin toplamına bağlıdır (Röös vd., 2017). Nüfus artışına müdahale hassas bir konu olup çok çeşitli sebeplerle mümkün olmadığından gıda tüketiminin çevreye olan olumsuz etkilerini azaltmak için farklı stratejiler geliştirilmektedir. Gıda sisteminin olumsuz çevresel etkilerinin azaltılmasına ilişkin temel olarak 2 farklı yaklaşım mevcuttur. Bunlardan biri, nüfus artışına paralel olarak artan gıda talebini, özellikle de artan hayvansal gıda talebini karşılamak için daha fazla üretim yapılmasının kaçınılmaz olduğunu ancak olumsuz çevresel etkilerin azaltılması için özellikle teknolojik iyileştirmeler yoluyla gıda üretim verimliliğinin ciddi biçimde artırılması gerektiğini önermektedir (Garnett vd., 2013). Ekin verimliliğinin artırılması ve hayvancılığın yoğunlaştırılmasıyla daha fazla gıdanın, daha az su, toprak, enerji ve gübre kullanılarak üretiminin mümkün olabileceğini savunan bu yaklaşım, gübre yönetiminin iyileştirilmesi (örneğin biyogaz

üretimi), ıslah, geviş getiren hayvanlarda metan üretimini azaltmak için yem katkı maddeleri kullanımı ve kesilen bir hayvandan yenilebilir veya yenilemez nitelikte mümkün olduğu kadar çok değer elde etmek gibi konuları kapsamaktadır (Newton vd., 2014). Bu yaklaşım, üretimde sürdürülebilir yoğunlaştırma olarak anılmaktadır (Garnett vd., 2013).

Çoğunlukla hayvan refahı ve haklarını savunan sivil inisiyatifler, çevreci sivil toplum örgütleri, çevre, gıda ve sosyal disiplinlerden akademisyenler ve araştırmacılardan oluşan bir diğer grup ise hayvansal gıdalara ve yoğun kaynak kullanımı gerektiren sağlıksız gıdalara olan talebin aşırı hırslı bir tüketim sorunundan kaynaklandığına vurgu yapmaktadır. Batı dünyasının kaynak-yoğun gıdaları aşırı miktarda tüketme alışkanlığına sahip olduğunu vurgulayan bu yaklaşım özellikle hayvansal gıdaların çevresel maliyetinin yüksekliğine dikkat çekmekte ve insanların tüketebileceği tahıl vb. maddelerin hayvan beslenmesi amacıyla yem olarak kullanılmasındaki verimsizliğin üzerinde durmaktadır (Garnett, 2015). Bu verimsizlik, bitkisel proteinlerin hayvansal proteine dönüşüm oranının düşüklüğünden kaynaklanmaktadır. Dünya nüfusunun artış ivmesi düşünüldüğünde bu verimsiz dönüşüm, bitkilerin artık hayvan beslenmesi için değil, doğrudan insan beslenmesi için kullanılması ve daha bitki esaslı yeni bir gıda sisteminin oluşumu konularını da beraberinde getirmektedir. Sorunun, arzdan çok talepte olduğunu savunan bu yaklaşım, çözüm için insan diyetinde köklü değişikliklere gidilmesi gerektiğini önermektedir. Bu değişiklikler; aşırı tüketimin azaltılması, hayvansal ürünlerin tüketiminin sınırlandırılması, özellikle kırmızı etin kümes hayvanı etleri, su ürünleri, yapay et/süt, veya bitki esaslı proteinlerle kısmen ya da tamamen yer değiştirmesini kapsamaktadır (Hoolohan vd., 2013).

Sürdürülebilirlik kapsamında vurgulanması gereken bir diğer husus ise gıda atıklarıdır. Dünyada tüketilmeden çöpe atılan gıda miktarı yılda 1.3 milyar ton olup, bu miktarda gıda, dünyadaki yıllık toplam tahıl üretiminin yarısından fazlasına denk gelmektedir. Çöpe atılan bu miktardaki gıdayı üreten tek bir ülke olsaydı,

doğaya salınan sera gazı miktarı bakımından Amerika ve Çin'den sonra dünyadaki en büyük üçüncü ülke olurdu. Evrensel gıda kayıp ve atıklarının yaydığı sera gazı miktarının toplam 4.4 GtCO₂ (4.4 Gigaton, 4.4 x 10⁹ ton, 4.4 milyar ton karbondioksit eşdeğeri) olduğu tahmin ediliyor. Bu miktar, dünyada karayolu ulaşımı nedeniyle salınan sera gazları toplamının %87'sine denk gelmektedir (FAO, 2011). Dolayısıyla sadece verimli üretim değil az gıda atığı ve kaybı da sürdürülebilirlik açısından kritik önem taşımaktadır.

Mevcut durumda uluslararası düzeyde kabul gören hem besleyici hem de çevresel açıdan sürdürülebilir bir ana akım diyet söz konusu değildir (Ritchie vd., 2018). Daha bitki esaslı diyetlerin iklim değişikliği ve tükenir kaynakların korunması açısından gerekli olduğu anlaşılmıştır (Bryngelsson vd., 2016). Bununla birlikte özellikle düşük gelirli ülkelerde diyetdeki çeşitlilik hâlihazırda kısıtlı olup yüksek kaliteli alternatif protein kaynakları çok sınırlı veya pahalı olabilmektedir. Burada aynı zamanda yüksek kaliteli proteinin sağladığı sağlık yararlarından da vazgeçilmemelidir (Ritchie vd., 2018). Hayvansal gıdalar hem protein hem de diğer mikro besin öğeleri açısından özellikle de çocuk ve gençler için son derece değerli kaynaklardır (Semba, 2016). Yetersiz beslenme, obezite, iklim değişikliği ve sürdürülebilirlik gibi konular mutlaka birlikte ele alınmalıdır (Kim vd., 2020).

KÜRESEL ISINMA, İKLİM DEĞİŞİKLİĞİ VE GIDA ÜRETİMİ

Birleşmiş Milletler İklim Değişikliği Çerçeve Sözleşmesi 1992 yılında imzaya açılmış ve iklim değişikliği ile mücadelede geleceğe dönük temel bir adım teşkil etmiştir. Ancak, sera gazı emisyonları küresel ölçekte artmaya devam etmiş ve iklim değişikliğinin olumsuz etkileri giderek daha fazla hissedilir hale gelmiştir. Bilindiği üzere konuya ilişkin uluslararası düzeyde yapılan müzakerelerden biri de Kyoto Protokolü olup, taraf ülkeler farklı oranlarda sera gazı emisyonu azaltımı/sınırlandırılması gibi yükümlülükler üstlenmişlerdir. Bununla birlikte, iklim değişikliğinin önüne geçmek için alınan tedbirler yeterince yerine getirilmemiş ve sera gazı salınımı

planlandığı ölçüde azaltılamamıştır (Anonymous, 2020).

Karbon dioksit (CO₂), metan (CH₄), nitröz oksit (N₂O), hidrofloro karbonlar (HFCs), perfloro karbonlar (PFCs) ve sülfür heksaflorit (SF₆) gibi gazlara ya da bileşiklere sera gazı, bunların atmosfere salınan miktarına ise sera gazı emisyonu denmektedir (Easterbrook, 2016). Kyoto protokolü sürecinde de ölçüt alınan sera gazları sözü edilen bu maddelerdir. Sera gazları güneşten gelen ve yerden yansıyan radyasyonu tutarak atmosferin ısı dengisini sağlamaktadır. Ancak sera gazları yeryüzüne gelen güneş ışınlarını geçirirken, yer yüzeyinden geri yansıyan ışınları karşı çok daha az geçirgenlik göstermektedir. Bu nedenle yeryüzüne gelen enerjinin bir kısmı uzaya geçemeyerek, atmosferdeki sera gazları tarafından emilmektedir. Bu durum "sera etkisi" olarak adlandırılmaktadır. Sera gazı emisyonunun artması, söz konusu ışınların daha fazla tutulmasına ve sonuç olarak yer kürenin beklenenden daha fazla ısınmasına neden olmaktadır (Bayraç ve Doğan, 2016; Behera ve Prasad, 2020). Sera gazları salınımının artması iklim değişikliğinin en önemli sebebi olarak gösterilmektedir. İklim değişikliği yahut küresel ısınma, atmosferdeki sera gazları birikimlerinin insan kaynaklı etkilerle aşırı derecede artması ile ekosistemlerde gerçekleşen değişiklikleri tanımlamaktadır (Şahin ve Onurbaşı Avcıoğlu, 2016).

Sera gazlarındaki artışın temel kaynağı antropojen etkiler olarak anılan insan faaliyetleri olup, bu faaliyetlerin %49'u enerji kullanımı; %24'ü endüstri, %14'ü ormansızlaşma ve %13'ü tarımsal faaliyetlerden oluşmaktadır. Temel olarak, antropojenik etkiler atmosferdeki sera gazı emisyonlarının başlıca nedenleri arasında yer almaktadır. Sadece 2017 yılında yaklaşık 32.5 milyar metrik ton sera gazı salındığı, bu miktarın 2016'ya göre %1.4 yükseldiği bildirilmektedir. Bu artış, 170 milyon yeni otomobilin kullanımına eşdeğerdir (Behera ve Prasad, 2020).

Gıda ve tarım sistemlerinin sera gazları üretimindeki büyük payları nedeniyle iklim değişikliğinin önüne geçilmesine ilişkin geliştirilen

stratejilerde gıda üretimi ile ilgili köklü değişikliklere gidilmesi gerektiği ortaya çıkmaktadır (FAO, 2018). Günümüzde gıda üretiminde tüm süreç boyunca kullanılan kaynaklar göz önünde bulundurularak karbon ayak izi hesaplanmakta ve söz konusu gıdanın küresel ısınmadaki payı bu şekilde değerlendirilmektedir. Karbon ayak izi, bir ürünün üretimi, kullanımı ve nihai bertarafı sırasında yayılan sera gazlarının kg ürün başına ifade edilen toplam miktarıdır (Clune vd., 2017). Diğer bir deyişle karbon ayak izi, insan faaliyetleri sonucunda oluşmuş bir ürünün tüm üretim sürecinde doğrudan ya da dolaylı olarak sebep olduğu karbondioksit salınımının toplamıdır (Caro, 2019). Karbon ayak izi hesaplanmasında karbondioksit baz alındığından diğer sera gazlarının etkisi, onların karbondioksit eşdeğerleri üzerinden hesaplanmaktadır. Karbondioksit eşdeğeri, CO₂ dışındaki diğer sera gazlarının aynı miktar CO₂'ye kıyasla kaç kat daha fazla ısı tutabilme kapasitesine sahip olduğunu ifade eden bir kavramdır. Çizelge 1'de Kyoto Protokolü'nde de ölçüt alınan sera gazların karbondioksit eşdeğerleri görülmektedir. Böylece tüm sera gazları ortak bir noktada toplanmakta ve yapılan emisyon hesaplamalarının anlaşılması kolaylaşmaktadır. Gıdaların çevresel etkilerinin ölçülmesinde kullanılan ve son yıllarda oldukça popüler hale gelen diğer bir yöntem ise Yaşam Döngüsü Analizidir (Life Cycle Assessment-LCA). Yaşam döngüsü analizi, bir ürün sisteminin yaşam döngüsü boyunca girdilerinin, çıktılarının ve potansiyel çevresel etkilerinin derlenmesi ve değerlendirilmesidir (Cucurachi vd., 2019).

Çizelge 1. Kyoto Protokolü'nde ölçüt alınan sera gazları ve birbirleri arasındaki dönüşüm

Sera Gazları	CO ₂ Eşdeğeri
Karbondioksit (CO ₂)	1
Metan (CH ₄)	21
Nitröz oksit (N ₂ O)	310
Hidrofloro karbonlar (HFCs)	140-111700
Perfloro karbonlar (PFCs)	6500-9200
Sülfür Heksaflorit	23900

ET ÜRETİMİ VE SÜRDÜRÜLEBİLİRLİK

Tarımsal gıda üretimi küresel olarak salınan sera gazlarının %30'undan sorumlu olup, kullanılabilir toprağın %40'ını işgal etmekte ve nehir, göl, yeraltı suyu gibi su kaynaklarının %70'ini etkilemektedir (Ceballos vd., 2015; Lelieveld vd., 2015). Gıdaya olan talebin hem nüfustaki hem de gelir seviyesindeki artış nedeniyle artması beklenmektedir. Bu durum, sadece hedeflenen küresel ısınma artış seviyeleri aşılabacağı için değil, aynı zamanda toprak, temiz su ve su ürünleri gibi tükenir kaynaklar üzerinde sürdürülebilirlik sorunu yarattığı için de önemlidir (Alexander vd., 2016; Mekonnen ve Hoekstra, 2016).

Hayvansal gıdalar, gıdalardan alınan kalorinin %18'ini ve gıda kaynaklı proteinin %37'sini sağlamalarına rağmen, orantısız olarak tarımsal alan işgalinin %83'ünden ve gıda ile ilişkili sera gazı emisyonlarının %58'inden sorumludur (Poore ve Nemecek, 2018; Tamburino vd., 2020). Hayvancılık sektöründen kaynaklı salınımlar yıllık 7.1 GtCO₂ eşdeğeri civarında olup, bu miktar insan kaynaklı toplam sera gazı salınımının %14.5'ini oluşturmaktadır. Sığır eti ve inek sütü üretimi bu sektörden kaynaklı salınımının %60'ından fazlasından sorumludur. Hayvancılık sektörü; otlatma için mera alanına ve yem için fazladan mahsul üretimine gereksinim duymaktadır. Bununla birlikte, hayvan gübresinin saklanması ve işlenmesi ile ilgili işlemler, et, süt vb. hayvansal ürünlerin üretiminin hemen her aşamasında soğutma gerekliliği bulunması ve tüm tedarik süreci boyunca fosil yakıt tüketimi gibi sebeplerle sera gazı salınımında önemli bir paya sahiptir (Çelik Sezer, 2020). Ete olan talebi karşılamak için sıklıkla izlenen yollardan biri ormanların kesilerek meraya dönüştürülmesi veya yem bitkilerinin ekimi için kullanılmasıdır. Ormansızlaştırma ve söz konusu yöntemler toplu olarak toprağın azot ve fosfor dengesini bozmakta, erozyonu tetikleyebilmektedir (Godfray vd., 2018). Tarım, suya diğer tüm insan aktivitelerinden daha fazla ihtiyaç duyar. Hayvancılık faaliyetleri için de tarıma gereken miktarın neredeyse 1/3'ü kadar su gereklidir. Bu sebeple susuz ya da su stresi yaşanan bölgelerde hayvancılık yapılması doğal ekosistemin korunması için gerekli olan miktar da dâhil suyun

diğer kullanımlarına önemli düzeyde yarışmacı bir faktör olarak karşımıza çıkmaktadır (Godfray vd., 2018). Küresel ısınmanın 2°C'nin altına indirilmesi hedefinin karşılanması için hayvansal ürün tüketiminin sınırlandırılması gerektiği açıkça gösterilmiştir. Yaşam döngüsü analizlerine göre canlı hayvan üretimi, meyve ve sebze üretimi, baklagil üretimi ve tahıl üretiminin iklim değişikliğindeki payları sırayla %43, %17, %10 ve %30'dur (Sadhukhan vd., 2020).

Hayvancılık sektörünün neden olduğu en önemli sera gazları metan ve nitröz oksittir. Esas olarak enterik fermantasyon ve gübre depolamadan kaynaklanan metan gazı, küresel ısınma üzerinde karbon dioksitten 28 kat daha fazla etkisi olan bir gazdır. Gübre depolama ve kullanımından kaynaklanan nitröz oksit ise küresel ısınma üzerinde karbondioksitten 265 kat daha fazla etkilidir (IPCC, 2013). Hayvancılık sektöründe sera gazı emisyon kaynakları Çizelge 2'de gösterilmiştir. Görüldüğü üzere yem üretimi hayvancılık sektöründen kaynaklı sera gazlarının en büyük kaynağıdır (Goglio vd., 2017) (Çizelge

2). Yem üretiminde sera gazı emisyon kaynakları; arazi kullanım değişikliği, gübre ve pestisit uygulaması, toprağın işlenmesi, yem işleme ve taşıma olarak sıralanabilir. Hayvancılık sektörü için önem arz eden yem üretimi tüm sektörden kaynaklı sera gazı emisyonlarının yaklaşık %45'ini oluşturmaktadır (3.2 GtCO₂ eşdeğeri) (Çizelge 2). Bununla birlikte et üretimi için gerekli bitkisel protein miktarı nispeten çok orantısızdır. Ortalama olarak 1 kg et proteini üretimi için 6 kg bitkisel protein tüketimi gereklidir. Bu hesaplama yem miktarı üzerinden yapıldığında kümes hayvanları, domuz ve sığır eti için sırasıyla 3.3, 6.4 ve 25 kg yem miktarına denk gelmektedir (Dekkers vd., 2018). Dolayısıyla bitki esaslı kaynakların yem olarak hayvan beslenmesi için değil, doğrudan insan beslenmesi için kullanılması gerektiğine dair yaklaşımlar öne çıkmaktadır. Yem üretiminden sonra hayvancılık sektöründen kaynaklı sera gazı salınımının en önemli kaynağı enterik fermantasyon olup; onu sırasıyla gübre depolama ve işleme ile taşıma faaliyetleri izlemektedir (Çizelge 2) (Gerber vd., 2013).

Çizelge 2. Hayvancılık Sektöründe Sera Gazı Emisyon Kaynakları

Kaynaklar	Emisyona Etki Oranları (%)	CO ₂ eşdeğeri (Gigaton)
Yem Üretimi	%45	3.2
Enterik Fermantasyon	%39	2.8
Gübre Depolama	%10	0.71
İşleme ve Taşıma	%6	0.42

Et türleri sera gazı salınımı bakımından kıyaslandığında keçi, koyun, sığır gibi geviş getiren hayvan etlerinin, geviş getirmeyen domuz gibi diğer hayvanlar ile piliç, hindi gibi kümes hayvanları etlerine kıyasla daha fazla sera gazı salınımına sebebiyet verdiği belirtilmektedir. (Godfray vd., 2018). Dünya genelinde yetiştirilen ana hayvan türlerinin sera gazı insidansları Çizelge 3'te gösterilmiştir (FAO, 2017). Geviş getiren hayvanlar dört bölmeli ve çok gelişmiş bir mide yapısına sahip olup, rumenlerinde bulunan mikroorganizmaların salgıladığı enzimler sayesinde yemlerle aldıkları karbonhidrat kaynaklarını fermente ederek asetik, propiyonik ve bütirik asit gibi yağ asitleri ile H₂ ve CO₂ gibi bileşiklere dönüştürmektedir. Yağ asitleri

hayvanlar tarafından enerji ihtiyacını karşılamak amacıyla kullanılırken, H₂ ve CO₂ ise bakteri, protozoa gibi metanojenik mikroorganizmalarca metan gazına dönüştürülmektedir. Rumende oluşan bu metan gazının enerjisi hayvan vücudu tarafından kullanılamamakta ve atmosfere salınmaktadır. Metan şeklinde kaybedilen enerji miktarı hayvanın tükettiği yemin bileşimi, yemlerin işleme tekniği ve yem katkı maddeleri kullanımı gibi birçok faktöre bağlı olarak yemlerle alınan enerjinin %2'si ile %12'si arasında olabilmektedir. Bu durum, bir taraftan yemlerle alınan enerjinin hayvan tarafından kullanılmayıp atılarak ekonomik kaybı anlamına gelirken, diğer taraftan önemli düzeyde sera gazı etkisine sahip olan metan; küresel ısınmaya neden olarak

ekolojik bir problem unsuru olarak karşımıza çıkmaktadır (Arslan ve Çelebi, 2017).

Çizelge 3. Dünya Genelinde yetiştirilen ana hayvan türlerinin sera gazı insidansları

	Enterik	Gübre Kaynaklı	Gübre Kaynaklı	CO ₂ eşdeğeri
	Metan	Metan	Nitröz oksit	(Gigaton)
Et sığırtı	%91	%3	%6	1.8 (%45)
Süt sığırtı	%85	%8	%7	1 (%26)
Buffalo (manda)	%91	%2	%7	0.5 (%12)
Domuz	%11	%69	%20	0.3 (%7)
Koyun	%93	%3	%4	0.2 (%4.5)
Keçi	%93	%4	%3	0.2 (%4)
Piliç/Tavuk	%0	%34	%66	0.1 (%1.5)

Et üretimi toplam olarak bitki esaslı ürünlerin üretimine kıyasla daha fazla sera gazı salınımına sebep olur (Godfray vd., 2018). Bu sebeple, hayvansal ürün tüketiminin sınırlandırılmasını özendirilen çok sayıda yaklaşım önerilmektedir. Bunlar arasında, alışkanlıklarının değişimine yönelik kampanyalar, ürünün çevreye etkisini gösteren etiketler, diyetle ilişkin öneriler, vergi vb. bulunmaktadır (Säll ve Gren, 2015; Gonzalez Fischer ve Garnett, 2016). Diğer yandan hayvancılık bir iş kapısı ve geçim kaynağı olup; canlı hayvan ve bunların ürünlerinin ticareti pek çok ülke ekonomisinde önemli bir yer tutmaktadır (Godfray vd., 2018).

ET TÜKETİMİ VE SAĞLIK

Hem kişi başına düşen et tüketimi hem de toplam et tüketimi küresel olarak artış göstermektedir. Artış oranları bölgesel olarak değişkenlik göstermekte olup, yüksek gelirli ülkelerde durağan ve azalan bir eğilim gözlenirken, orta gelirli ülkelerde orta ve yüksek düzeyde artış, düşük gelirli ülkelerde ise düşük ve stabil bir et tüketim profili gözlenmektedir. Piliç ve domuz etinin tüketim miktarı ise küresel olarak ciddi biçimde artmıştır (Godfray vd., 2018).

Çoğu ülkede et tüketimi özellikle 1980'li yıllar olmak üzere 1960'larda yükselmeye başlamıştır. Son yıllardaki çalışmalar et tüketiminin 1960-2010 yılları arasındaki dönemde %204, 1992-2016 yılları arasındaki dönemde ise %500 arttığını bildirmektedir (Basu, 2015; Katare vd., 2020). Bu durum beslenme alışkanlığının son yüzyılda kesin olarak değiştiğini göstermektedir (González vd.,

2020). Et endüstrisinin büyüyen nüfusun kişi başına et talebini karşılamak için üretimi yaklaşık %50-73 oranında arttırması gerektiği ifade edilmektedir (Bonny, 2015).

Diyet ile ilgili seçimler, bireylerin tükettiği gıdaların çeşidi ve miktarı insan sağlığı açısından çok önemli bir faktördür. Evrensel olarak ölümlerin %40'ı diyetin niteliksizliği ve zayıflığı ile doğrudan ilişkili olan kardiyovasküler hastalıklar, tip 2 diyabet, inme ve kolorektal kanserler gibi hastalıklar nedeniyle gerçekleştiği bilinmektedir (Forouzanfar vd., 2015; Clark vd., 2019).

Et hem iyi bir enerji kaynağıdır, hem de protein, demir, çinko, B12 vitamini gibi önemli bazı bileşenleri içermektedir. Bu bileşenlerin et tüketimi olmadan ancak çok yüksek çeşitlilikte gıdaların mevcudiyeti ve tüketimi ile sağlanması mümkündür (Appleby vd., 2015). Ancak özellikle düşük gelirli ülkelerde besinsel olarak zengin alternatif gıda kaynaklarına erişim sınırlı olduğundan bu dengeyi yakalamak oldukça güçtür (Jackson vd., 2016).

Yüksek gelirli batı ülkelerinde çok sayıda çalışma ve meta analizinde kırmızı et ve işlenmiş et tüketimi yüksek kişilerde ölüm oranının önemli düzeyde daha yüksek olduğu gösterilmiştir. Konuya ilişkin en güçlü bilimsel kanıt işlenmiş et tüketiminin yüksekliği ile orantılı olarak kolorektal kanser riskinin artışıdır. Dünya Sağlık Örgütü'ne bağlı Uluslararası Kanser Araştırmaları Kurumu (IARC) işlenmiş eti insanlar için karsinogenik olarak sınıflandırmıştır (Godfray vd., 2018).

Dünya Kanser Araştırmaları Fonu (WCRF) ve Amerikan Kanser Araştırma Enstitüsünün (AICR) ortak raporuna göre kırmızı et tüketimi ile kolorektal kanser arasında yüksek düzeyde bilimsel kanıta dayalı ilişki söz konusudur. Aynı raporda, işlenmiş et tüketimi ile üst yutak (nazofarenks), yemek borusu, akciğer, mide ve pankreas kanserleri arasında da sınırlı düzeyde olmakla birlikte bilimsel kanıta dayalı ilişki mevcut olduğu belirtilmiştir. Burada işlenmiş et; tuzlanmış, kürlenmiş, fermente edilmiş, tütsülenmiş veya aroma zenginleştirmek yahut muhafaza etmek için başka bir işleme tabi tutulmuş eti tanımlamaktadır. Oluşturduğu yüksek sıcaklıklar dolayısıyla karsinojenik etkisi olan polisiklik aromatik hidrokarbonların daha fazla miktarda oluşmasına sebebiyet verdiği tespit edilen ızgara ya da barbeküde pişirme yöntemleri ile pişirilen et ve balık tüketiminin özellikle mide kanseri ile ilişkili olduğu bulunmuştur (WCRF/AICR, 2018).

Mevcut durumda çeşitli ulusal ve uluslararası kuruluşlar sağlığın korunması amacıyla et tüketim üst sınırı belirlemişlerdir. Örneğin WCRF kırmızı et tüketimi için haftada en fazla 500 g üst limiti önermekte ve her durumda tüketilen et miktarı içerisinde işlenmiş etin miktarının azaltılması gerektiğini vurgulamıştır (Godfray vd., 2018; WCRF/AICR, 2018).

Beslenme açısından diyetle et bulunması yüksek kalitede protein anlamına gelmektedir. Etin tamamen et benzeri ürünler / et analogları ile yer değiştirmesi durumunda, bu ürünlerin ete benzer bir besin değeri sağlaması gerekmektedir. Düşük yağ ve %30'a kadar protein içeriğine sahip bir et analogunun, beslenme açısından ete iyi bir alternatif olabileceği bildirilmektedir. Bununla birlikte, bir diyet değerlendirilirken protein içeriğinin yanı sıra, alınan gıdaların genel bileşimi ve oranları da dikkate alınmalıdır. Et analogları doymuş yağ asitleri, kolesterol veya purinler içermediğinden, yüksek kırmızı et tüketimiyle ilişkili olumsuz sağlık etkilerinden de kaçınılmaktadır (Wild, 2016). Ayrıca, et ve süt ürünleri bakımından düşük olan diyetler, doğru yönetildiğinde genellikle yüksek miktarda diyet lifi ve birçok fitokimyasal içerir. Bitkisel proteinlere

dayalı diyetlerin, örneğin obeziteye bağlı metabolik disfonksiyon ve kardiyovasküler hastalıkların önlenmesine yardımcı olmak, antikanser, antiinflamatuvar aktiviteye sahip olmak ve Tip 2 diyabette klinik indeksleri iyileştirmek gibi çok sayıda sağlık yararı olduğu bildirilmektedir (Zhang vd., 2016; Nakata vd., 2017). Ayrıca bitki proteinlerince zengin diyetle beslenmek yüksek tokluk hissi uyandırdığından kilo kontrolüne yardımcı olabilmektedir (Kristensen vd., 2016).

Et tüketiminin azaltılması için çok çeşitli yaklaşımlar önerilmektedir. Bunlar arasında günümüzde en çok üzerinde durulan et olmayan ancak et gibi davranan et analogları geliştirilmesidir. Et analogları, fonksiyonel açıdan et gibi davranan, benzer duyuşsal ve fizikokimyasal özellikteki ürünlerdir. Bu ürünlerin tekstür, tat, görüntü ve koku açısından ete benzerlikleri özellikle et tüketim tercihi yüksek olan tüketiciler açısından önemlidir (Hoek vd., 2011; Dekkers vd., 2016).

ET ANALOGLARI ÜRETİMİ

Et benzeri lifli bir morfolojik yapı elde etmek amacıyla geliştirilen tümenden gelme ya da tüme varma yaklaşımlarıyla oluşturulmuş çok çeşitli et analogu üretim yöntemleri mevcuttur. Tüme varma ya da aşağıdan yukarı yaklaşımıyla (bottom-up) oluşturulan stratejilerde bireysel olarak çeşitli yapısal elementler daha büyük yapıları bir araya getirmek üzere organize olmaktadır. Burada nano düzeyden makro düzeye doğru giden bir hiyerarşik yapı söz konusu olup, sırasıyla kas hücreleri, myofibriller, sarkomerler ile aktin ve myosin proteinleri oluşturulmakta ve ardışık dokuya bağlanmaktadır (Pearson, 2012). Bu yapısal elementler hücre kültürü veya elektroegirme gibi çeşitli yöntemlerle protein lifleri üretmek için kullanılmaktadır. Doku mühendisliği teknikleri ile daha sonra ete dönüştürülebilen hayvan kas hücreleri *in vitro* olarak kültürlenebilmektedir (Post, 2012). Kültürleme yöntemi ile kas lifi üretmek için önce miyoblast hücreleri bir hayvanın iskelet kasından alınmakta, sonrasında bu miyoblastlar hücrelerin büyümesi için aminoasitler, lipitler, vitaminler ve tuzlar dahil olmak üzere gerekli tüm besinleri

içeren serum takviyeli bir ortama konularak standart bir hücre kültürü metodolojisi ile kopyalanmaktadır. Yeterli sayıda hücre elde edildiğinde, hücreleri birleştirmek ve hizalamak için sabitleme noktaları olan bir hücreye yerleştirilerek çok hücreli bir doku elde edilmektedir. Kas liflerinin hizalanmasını ve 'normal' gelişimini sağlamak için genellikle elektrik alanları veya diğer araçlar önerilmektedir. Yaklaşık üç hafta sonra kas lifleri olgunlaşmakta ve toplanmaktadır. Bu lifler 2–3 cm uzunluğunda ve 1 mm'den az kalınlıktadır (Dekkers vd., 2018). Gıdalarda elektro-eğirme yöntemi çeşitli amaçlarla nanolif üretimi için kullanılmaktadır (Librán vd., 2017). Elektro-eğirme yönteminde bir biyopolimer solüsyonuna kontrollü bir elektrik alan kuvveti uygulanarak lif yapıları üretilmektedir (Nieuwland vd., 2014). Bitkisel proteinlerin elektro-eğirmesi ile ilgili sınırlı sayıda çalışma bulunmaktadır (Ghorani ve Tucker, 2015).

Tümden gelme ya da yukarıdan aşağı (top-down) yaklaşımı ise daha ziyade büyük boyutlu üretimler için kullanılmaktadır. Bu yaklaşım ile üretilen ürünler et yapısını taklit edebilmekle birlikte, bütün bir yapılanma açısından bakıldığında hiyerarşik olarak et yapısını tamamen karşılamamaktadır. Bu yaklaşımda tipik olarak su ve bir biyopolimer olmak üzere iki bileşenli bir sistem söz konusu olup, bu bileşenler birbirine karışmamakta, dolayısıyla biri sürekli fazı oluştururken diğeri dağıntık (disperse) fazı oluşturmaktadır. Bu tür karışımlar çeşitli tekniklerle işlenerek lifli bir yapı meydana getirilmektedir (Dekkers vd., 2018). Yukarıdan aşağı (top-down) yaklaşımı ile et analogu üretme teknikleri arasında başat olarak ekstrüzyon yer almakla birlikte daha yeni teknikler de geliştirilmektedir. Ekstrüzyon, nemlendirilmiş, genişletilebilir, nişastalı ve proteinli gıda maddelerinin plastikleştirildiği, basınç, ısı ve mekanik kesme kombinasyonu ile bir kalıptan itildiği termomekanik bir süreçtir (Maurya ve Said, 2014). Ekstrüzyon işlemi sırasında, nem içeriği ayarlanmış kuru veya ön koşullandırılmış malzeme bir vidalı besleyici aracılığıyla ekstrüdere beslenmektedir. Besleme bölgesinden vidaya giden malzeme karıştırılarak homojenleştirilmekte ve sıkıştırma bölgesine taşınmaktadır. Bu bölgede,

vida derinliğinde ve eğiminde bir azalma meydana gelmektedir. Bu da kesme hızında, sıcaklıkta ve basınçta bir artışa neden olmaktadır. İşlem şartlarında meydana gelen bu değişiklik, katı malzemeyi bir sıvı eriyik haline dönüştürmektedir. Ekstrüderden çıkmadan önce, malzemenin maksimum sıcaklığa ve basınca ulaşması sağlanarak ekstrüde edilen bu malzemenin viskozitesinde ani bir düşüş gerçekleştirilmektedir (Fellows, 2009). Başat olarak düşük nemli ekstrüzyon tekniği kullanarak tekstüre edilmiş bitkisel proteinler üretilmekte ve bunlar et analogu olarak kullanılmaktadır. Genişlemiş ve süngerimsi yapı kazanan tekstüre edilmiş bitkisel proteinler yüksek su tutma kapasitesine sahip olmaktadır (Riaz, 2011).

Et analogları raf ömrü ve gıda güvenliği açısından ete önemli bir avantaj sağlamaktadır. Et analogları mevcut üretim süreçlerinde ısıya maruz kalmaktadır. Ancak su aktivitesi açısından mevcut bitki esaslı et analogları mikrobiyel bozulmaya eğilimlidirler. Bu mikrobiyolojik gelişme nötr pH ve orta tuz seviyesinde üründe bulunan besin içeriği nedeniyle daha da kolaylaşabilmektedir (Leutgeb, 2015). Bu nedenle, işleme sonrasındaki paketlenme ve depolama gibi aşamalar ürünü herhangi bir mikrobiyel bozulmadan korumayı amaçlamaktadır. Bitkisel et analogları üretimden sonra, ürün yüzeyinin dış ortama maruz kalmasından veya sterilize edilmemiş baharat, otlar ve marinatlar gibi lezzet verici maddelerin kullanımından kaynaklı olarak kontamine olabilmektedir (Sagoo vd., 2009). Et analoglarının et ürünlerine benzer şekilde paketlenmesi ve depolanması önerilmektedir. Günümüzde et analogları genellikle kapalı plastik kaplarda veya esnek torbalarda; soğutulmuş veya dondurulmuş şekilde muhafaza edilmektedir. Taze ürünün dondurulması, raf ömrünü bileşenlerine ve ambalajlama koşullarına bağlı olarak uzatabilmektedir. Modifiye atmosfer altında paketlenme ve soğutulmuş muhafaza edilen et analoglarının raf ömrü, birkaç gün ile bir ay arasında değişmektedir (Redl vd., 2015; Wild, 2016).

ET ANALOGLARININ BİLEŞİMİ

Et analoglarında kabul edilebilir tekstür ve aromanın geliştirilmesi genellikle gıda üreticileri için en büyük zorluktur (Egbert ve Borders, 2006). Mevcut et analogları incelendiğinde, bu ürünlerin karakteristik özelliklerinin üretimde kullanılan malzemelere bağlı olduğu görülmektedir. Bileşenlerin et analoglarının duyuşal özellikleri üzerindeki etkisini anlamak için, öncelikle tipik bir et analogu tarifinde bunların işlevlerini ve amacını ortaya koymak gerekmektedir. Egbert ve Borders (2006) 'a göre, bir et analogu su (%50-80), tekstüre bitkisel protein (%10-25), tekstüre olmayan protein (%4-20), aroma verici (%3-10%), yağ (%0-15), bağlayıcı madde (%1-5) ve renk maddesi (%0-0.5) içermektedir. Bu bileşenlerin kombinasyonu, duyuşal özellikler açısından kabul edilebilir bir et analogunu oluşturmaktadır.

Yüksek su içeriği ürünün üretim maliyetini düşürmekle beraber et analogunun istenen sululuğunu sağlamaktadır. Buna ilaveten su, işleme sırasında plastikleştirici görevi görmekte ve emülsiyona yardımcı olmaktadır. Beslenme açısından önemli olan protein ilavesi istenen doku, lezzet ve görünümü mevcut formu ile sağlayamadığı için tekstüre edilmiş protein kullanımı tercih edilmektedir. Tekstüre edilmiş bitki esaslı proteinler de etin miktarını arttırmak için et geliştirici olarak hayvan esaslı et ile harmanlanmakta veya vegan/vejetaryen ürünler oluşturmak için tamamen et yerine kullanılabilir (Riaz, 2004). Et geliştiriciler (meat extender), pişirildiklerinde görünüş, doku veya ağızda oluşan his bakımından et gibi değildir. Ancak et ile karıştırıldıklarında gıda ürününün genel işlevsel özelliklerini geliştirmektedir. Öte yandan et analoglarında amaç et içerikli herhangi bir bileşen olmaksızın, hidratlandığında ve pişirildiğinde bir bütün olarak etin görünümü, dokusu, kıvamı ve rengine benzemesini sağlamaktır (Riaz, 2004).

Et analoglarında son üründe dokuyu iyileştirmek veya ham bileşenlerin tekstüre edilmesine yardımcı olmak için minör bileşenler veya kimyasallar kullanılabilir. Protein izolatları ve konsantreleri, bağlayıcı maddeler, ürün içindeki su tutma kapasitesini, dokuyu ve emülsiyon

özelliklerini ayarlamak için eklenmektedir. Ürünün kokusu ve görünümü tüketicinin kabulü için belirleyici bir faktördür. Bu nedenle koruyucu maddeler ve renklendiriciler de kullanılmaktadır. Et analog ürününe katılan yağ ise son ürününün aroması ve dokusunun oluşumunda görev yapmaktadır (Hoek vd., 2011).

Proteinler

Bitkisel proteinlerin seçiminde önemli faktörler maliyet, bulunabilirlik/yaygınlık, yeni ürünlere dahil edilmeye uygunluk ve fonksiyonel özellikler şeklinde sıralanabilmektedir (Haque vd., 2016). Su ve yağ tutma kapasitesi, çözünürlük, emülsiyon oluşturma, köpürme ve jelleşme gibi protein işlevleri et analogu yapısının oluşumu için gerekmektedir. Bununla birlikte, bu işlevsel özellikler, protein türüne (kimyasal bileşim, aminoasit dizilimi, ikincil tersiyer ve quaterner yapı) bağlıdır. Sıcaklık, pH ve iyonik kuvvet gibi çevresel faktörler de protein yapısını ve dolayısıyla işlevselliğini değiştirebilmektedir (Haque vd., 2016; Singhal vd., 2016). Et analoglarının endüstriyel üretiminde soya, buğday, pirinç, mısır, yağdan arındırılmış yağlı tohumlar, tahıl ve bakliyat unları ve küspeleri gibi protein açısından zengin öncül materyallerden yararlanılmaktadır (Kumar vd., 2017). Ancak mevcut durumda çoğu et analogunun üretiminde, kendine özgü özellikleri ve düşük maliyet nedeniyle soya proteini kullanılmaktadır (Sha ve Xiong, 2020).

Soya, et analogu içeriğinde genellikle soya proteini konsantresi veya soya proteini izolatu formunda kullanılmaktadır. Bunlar yaygın olarak yağdan arındırılmış soya küspelerinin parçalanarak farklı işlemler ile ekstrakte edilmesi ile elde edilmektedir. Genel olarak protein konsantresi sulu alkol ekstraksiyonu ile üretilmektedir. Üretim sonucunda yaklaşık %70 protein içeriğine sahip bir ürün elde edilmektedir. Protein izolatu ise alkali ekstraksiyonu ve ardından asidik pH'ta çöktürme işlemi ile elde edilmektedir. Protein izolatında protein miktarı yaklaşık %90'dır ve yüksek protein saflığına sahiptir. Ancak et analogu uygulamaları için protein saflığının çok yüksek olması gerekli ve şart değildir. Bunun yanı sıra diğer soya bileşenlerine kıyasla açık renkli ve yumuşak olmaması et analogu üretiminde avantaj sağlamaktadır (Van Der Goot vd., 2016; Geerts

vd., 2018). Yaygın olarak kullanılan bir diğer protein ise buğday glutenidir. Doğal yapısı nedeniyle ince protein lifleri oluşturma kapasitesine sahip olan gluten, et benzeri çiğneme özelliğine katkıda bulunmakta, yapıya esneklik ve uzayabilirlik sağlamaktadır (Chiang vd.,2019).

Yapılan çalışmalar bezelye, mercimek, acı bakla, nohut ve fasulye gibi baklagillerden elde edilen proteinlerin de emülsiyon, köpük stabilizasyonu ve jel oluşumu gibi fonksiyonel özellikleri açısından et analogu üretiminde kullanılabilme potansiyeli olduğunu göstermektedir (Berghout vd., 2015; Ladjal-Ettoumi vd., 2016). Et analogu üretimi için en dikkat çeken baklagil proteini bezelye proteini. Bununla birlikte, bezelye esaslı et analogları soya esaslı ürünlere göre daha yumuşaktır (Osen ve Schweiggert-Weisz, 2016). Kolza tohumu ve kanola da et analogu üretiminde kullanılabilecek bulunan diğer protein kaynaklarıdır (Schwartz vd., 2015).

Yağ

Mevcut et analogları yağ bakımından fakirdir. Et analogu üretmek için çoğunlukla yağı alınmış bileşenler kullanılmaktadır. Ancak yağ, et analogu ve ürünlerinin üretiminde tüketiciler için önemli nitelikler olan sululuk, yumuşaklık ve aroma gibi özelliklere katkıda bulunduğu için ürün reçetesinde gerekli bir bileşendir (Egbert ve Borders, 2006). Bitki esaslı et analoglarının içeriğinde kullanılan yağlar arasında ayçiçek yağı, kolza tohumu yağı, kanola yağı, mısır yağı, hurma yağı, hindistan cevizi yağı ve soya yağı bulunabilmektedir. Katı ya da sıvı yağ ilavesi, uçucu aroma bileşenlerini koruyarak et analoglarının aromasının artırılması açısından da gerekli görülmektedir (Resurreccion, 2004). Bununla birlikte işleme sırasında katı ya da sıvı yağ ilavesi, lifli yapıların oluşumunu etkilemektedir. Bazı çalışmalarda %15'ten daha yüksek yağ ilavesinin özellikle ekstrüzyon işlemi ile üretilen et analoglarının özelliklerini olumsuz etkilediği bildirilmiştir (Galanakis, 2019).

Bağlayıcı Ajanlar

Et analoglarında kullanılan bağlayıcı ajanlar hem su hem de yağ bağlayıcı olarak işlev gören, hayvan veya bitki kaynaklı bileşenler olabilmektedir. Bu

tür maddeler arasında soya proteini izolatu ve konsantresi, buğday gluteni, süt proteinleri, yumurtalar, karregen, ksantan gam ve benzeri bileşenler bulunmaktadır. Eklene miktarlara bağlı olarak, bazı bileşenler hem bağlayıcı hem de geliştirici (extender) olarak görev yapmaktadır. Protein içeriği yüksek formülasyonlar, ana işlev olarak su bağlama ve protein ağı oluşumu sağlamaktadır. Buna karşılık un ve nişasta gibi protein seviyesi düşük veya hiç protein içermeyen bileşenler, su ve yağ bağlama özelliklerine sahip olmasına rağmen, genellikle fiziksel tutuklama yoluyla dolgu maddesi rolü görmektedir (Galanakis, 2019). Buğday gluteni, yapışkan ve viskoelastik yapısı, bağlama, hamur oluşturma ve mayalama gibi yetenekleri sayesinde önemli bir bağlayıcı olarak kabul edilmektedir (Nawrocka vd., 2017). Ayrıca gluten, işleme ve hazırlama sırasında pişirme kayıplarını azaltmakta ve dilimleme özelliklerini de iyileştirmektedir (Malav vd., 2015). Et analoglarında bağlamaya katkıda bulunan diğer bir bileşen, ürünün protein içeriğini de artıran yumurta akı veya albümindir (Kumar vd., 2017). Protein bağlayıcıların yanı sıra, pektin, guar gam, karragenan ve selüloz gibi polisakkaritler de et benzeri ürünlerde bağlayıcı ve sululuk veren maddeler olarak kullanılabilmektedir (Varadan vd., 2015). Polisakkaritler jelleşme, koyulaştırma, su bağlama kapasitesi ve reolojik özellikleri olumlu etkiledikleri için et analogu uygulamaları için uygun bir bileşen olarak değerlendirilmektedir (Dekkers vd., 2016).

Aroma Maddeleri ve Tat Zenginleştiriciler

Ete eşsiz lezzetini veren şey tek bir lezzet molekülü değildir. Tipik et aroması olarak tanımlanabilecek olgu içerisinde çok sayıda aroma maddesi barındırmaktadır. Bununla birlikte bu maddelerden en baskın olan lezzet unsuru hayvanlara özgü olan hem demiridir. Ticari olarak vegan et yani bitki esaslı et benzeri ürün üretimi yapan firmalar hem demirini laboratuvar şartlarında patentli bir yöntem ile üreterek ürün reçetelerinde kullanmakta ve böylece ürünlerine et benzeri lezzet katabilmektedirler (Klein ve Mumm, 2019). Et analoglarının bir tüketici tarafından kabulü büyük oranda aroma ve tat ile belirlenmektedir. Et analoglarında istenen lezzet

ve aromayı sağlamak için, baharat, aromalar ve bunların öncül bileşenleri ve demir kompleksleri (hem içeren proteinler) kullanılmaktadır (Fraser vd., 2017).

Renklendirici Ajanlar

Bir et analogunun, et ile benzer renk ve renk değişikliklerine sahip olması gerekmektedir. Bu nedenle renklendirme ajanları et analoglarının üretiminde önemli bir katkı maddesidir. Et analog bileşiminde karamel renkleri, malt veya annatto, turmin, kimyon ve karoten gibi ısıya dayanıklı renklendirici bileşenler kullanılmaktadır (Malav vd., 2015; Vrljic vd, 2015). Et analogları için önerilen renklendiriciler arasında betanin ve pancar özleri de bulunmaktadır (Hamilton ve Ewing, 2000; Rolan vd., 2008; Kyed ve Rusconi, 2009). Buna ek olarak, indirgeyici şekerler, etin ısı ile kahverengileşmesini taklit eden Maillard tipi bir reaksiyonda amin protein grupları ile reaksiyona girebildikleri için esmerleştirici bir ajan olarak formülasyona eklenebilmektedir. Çeşitli patentlerde dekstroz, maltoz, laktoz, ksiloz, galaktoz, mannoz ve arabinoz gibi şekerlerin kullanımı rapor edilmiştir (Hamilton ve Ewing, 2000; Rolan vd, 2008). Ayrıca, renklendirilmiş ve tekstüre edilmiş et analoglarında renk kaybını engellemek veya kontrol etmek için renklendirici maddelerle birlikte maltodekstrin ve hidratlı aljinat gibi renk tutucu maddeler de kullanılmaktadır (Orcutt vd., 2008).

ET ÜRETİMİNİN GELECEĞİ

Pek çok insan eti lezzetli, sağlıklı ve besleyici bulduğu için tüketmektedir. Ayrıca et, pek çok kültüre de derinden işlemiştir (Schösler vd., 2012). Aile yemekleri ve çeşitli kutlamalar gibi etkinliklerde et tüketimi oldukça yaygın bir alışkanlık olup, bu sosyalleşmenin adeta bir parçasıdır (Bryant vd., 2020). Bununla birlikte hayvansal ürünlerin özellikle de et üretiminin su, toprak kullanımı, sera gazı emisyonları ve enerji tüketimi gibi hususlar açısından çevreye maliyeti yüksek olan ürünler olduğu açıkça anlaşıldığından alternatif arayışlar başlamıştır (Dekkers vd., 2018). Bitki ağırlıklı beslenmeye geçilerek küresel ölçekte sağlanabilecek sera gazı salınımı azaltımı 1.5 GtCO₂ eşdeğeri olarak öngörülmekte olup, 2050'ye gelindiğinde kümülatif olarak 66-87

GtCO₂ eşdeğerinde azalma sağlanabileceği öngörülmektedir (Çelik Sezer, 2020). Et tüketiminden tamamen vazgeçilebileceği gerçekçi bir öngörü değilse de azaltılması gerektiğine ilişkin ciddi bir fikir birliği sağlanmıştır.

Sürdürülebilir üretim açısından hayvansal ürünlerin alternatiflerinin bitkisel veya başka kaynaklar kullanılarak üretimi, halihazırda dünyada en çok kaynak ayrılan araştırma konularından biridir. Ancak et tüketiminin azalmasında sürdürülebilirlik dışında etik konular, hayvan refahı, hayvan hakları ve sağlıkla ilgili endişeler de etkili rol oynamaktadır (Clark vd., 2017). Hayvansal et alternatifi olarak esasen bitkisel hammaddelerden et analogu üretiminin üzerinde durulmakla birlikte kültür yöntemi ile üretilmiş etler veya diğer adıyla *in vitro* yöntem ile üretilen etler de ikincil bir yaklaşım olarak karşımıza çıkmaktadır. Kültür yöntemi ile üretilmiş etler hayvan kaynaklı et olup, canlı bir hayvan bünyesinde değil laboratuvaradaki bir besi yerinde üretilmektedirler. Kültür yöntemi ile et üretimi, hayvanların kesilmesi gereğini ortadan kaldırma, daha az kaynak gereksinimi ve çevre kirliliği, hayvan ile insan arasındaki temasın en aza indirilmesi dolayısıyla zoonotik (hayvandan insana geçen) patojenlerle bulaş riskinin önemli ölçüde azaltılması gibi bazı avantajlara sahip olmakla birlikte, başta tüketici beğenisi ve kabulünün düşüklüğü ile etik sorunlar olmak üzere çeşitli dezavantajlara sahiptir (Bryant ve Barnett, 2018; Bryant vd., 2020).

Canlı hayvan yetiştiriciliği süreci, içerisinde pek çok patojen barındırmaktadır ve özellikle bu hayvanların bakımından sorumlu kişiler yakın temas dolayısıyla ciddi risk altındadırlar (Greger, 2007; Jones vd., 2013). Yoğunlaştırılmış et üretimi, çok sayıda hayvanın sınırlı bir alanda yaşaması anlamına gelir ve zoonoz hastalıklar olarak bilinen ve hayvandan insana geçen hastalıklara yakalanma riskini artırır. Ayrıca uygun bir şekilde işlenmemiş ve/veya muhafaza edilmemiş et ile süt, yumurta gibi diğer hayvansal ürünleri tüketmek de zoonoz hastalıklar için önemli bir risk oluşturmaktadır. Diğer yandan yoğun et talebinin karşılanması için et üretim tesislerinde giderek daha fazla miktarda et

işlenmekte ve hastalıkların önlenmesi ve/veya tedavisi için daha fazla antimikrobiyel madde kullanılmaktadır (Khachatourians, 1998). Özellikle gelişmekte olan ülkelerde hayvancılık endüstrisinin önemli miktarda antibiyotik kullandığı ve bu antibiyotik kalıntılarının hayvansal ürünlerde de tespit edildiği bildirilmektedir (Hao vd., 2014; Moudgil vd., 2018). Bu durum, patojen mikroorganizmalarda söz konusu antibiyotiklere karşı direnç gelişmesi ile ilgili ciddi endişelere neden olmaktadır (Van Boeckel vd., 2015; Moudgil vd., 2018). Diğer yandan antibiyotikler sadece bakterilere karşı etkili olduklarından pek çok zoonoz hastalığı da zaten tedavi edememektedir. Zoonoz hastalıklar bakteri (Malta Humması (Brusellozis), salmonellozis, vb.), virüs (Kırım-Kongo kanamalı ateşi, kuş gribi, vb.) veya parazit (amipli dizanteri vb.) kaynaklı olabilmektedir (Anonymous, 2014). Halen yaşadığımız Covid-19 hastalığının da virüs kaynaklı bir zoonoz hastalık olduğu düşünülmektedir. SARS-Covid-19 virüsü ile enfekte olan ilk hastaların, Çin'in Wuhan kentinde bulunan canlı hayvan ve deniz ürünleri pazarı ile epidemiyolojik bağlantıları olduğu bulunmuştur. Yapılan çalışmalarda bu hastaların yarasa, kurbağa, yılan, kuş ve tavşan gibi canlı hayvanların satıldığı deniz ürünleri pazarını ziyaret etmiş olabileceği veya enfekte hayvanları besin kaynağı olarak kullanmış olabileceği öne sürülmektedir (Chen vd., 2020; Lu vd., 2020; Shereen vd., 2020; Wang vd., 2020). Tüketicilerin yoğun et talebi zoonoz hastalıklara yakalanma riskini de arttırmaktadır (Hao vd., 2014; Moudgil vd., 2018).

SONUÇ

Sonuç olarak, iklim değişikliği veya küresel ısınma olarak ifade edilen olgu hiçbir ülke ya da bireyin uzun vadede görmezden gelebileceği bir sorun değildir. Bu çalışmada, çevreye maliyeti yüksek olan hayvansal gıdalar ve özellikle de et üretiminin bu olgudaki payı ve bunun nasıl azaltılabileceğine dair bazı yaklaşımlar ve konular derlenmiştir. Esasen, tüm gıda üretim sisteminin verimlilik, islah, atık azaltma, atık değerlendirme, çevresel maliyet, karbon ayak izi, tükenir kaynak girdisi, antimikrobiyel kullanımı vb. çok çeşitli boyutları ile küresel ölçekte yeniden ele alınmasına ihtiyaç bulunmaktadır.

ÇIKAR ÇATIŞMASI BEYANI

Yazarlar, bu makale ile ilgili başka kişi veya kurumlar ile çıkar çatışması olmadığını beyan eder.

YAZAR KATKILARI

HP, kaynak tarama, tercüme, yazma ve düzenleme kısımlarında katkı sunmuştur. NYT, konu analizi, planlama, kaynak tarama, tercüme, yazma, derleme ve düzenleme kısımlarında katkı vermiştir. Makalenin hazırlanmasında başka kişi veya kurumların katkısı yoktur.

KAYNAKLAR

- Alexander, P., Brown, C., Arneth, A., Finnigan, J., Rounsevell, M. D. A. (2016). Human appropriation of land for food: The role of diet. *Glob. Environ. Chang.*, 41: 88–98. doi:10.1016/j.gloenvcha.2016.09.005.
- Anonymous (2014). https://www.researchgate.net/publication/297472131_Zoonoz_Hastalıklar_Zoonotic_Diseases(Erişim tarihi: 01.12.2020).
- Anonymous (2020). <http://www.mfa.gov.tr/kyoto-protokolu.tr.mfa> (Erişim tarihi: 02.06.2020).
- Appleby, P. N., Crowe, F. L., Bradbury, K. E., Travis, R. C., Key, T. J. (2015). Mortality in vegetarians and comparable nonvegetarians in the United Kingdom. *Am. J. Clin. Nutr.*, 103(1): 218–230. doi:10.3945/ajcn.115.119461.
- Arslan, C., Çelebi, E. (2017). Ruminantlarda rumende oluşan metan üretimini azaltmaya yönelik çalışmalar. *Atatürk Üniv. Vet. Bilim. Derg.*, 12(3): 327–337. doi:10.17094/ataunivbd.368903.
- Basu, S. (2015). The transitional dynamics of caloric ecosystems: Changes in the food supply around the world. *Crit. Public Health*, 25(3): 248–264. doi:10.1080/09581596.2014.931568.
- Bayraç, H. N., Doğan, E. (2016). Türkiye’de iklim değişikliğinin tarım sektörü üzerine etkileri. *Eskişehir Osmangazi Üniversitesi İİBF Dergisi*, 11(1): 23–48.
- Behera, B. K., Prasad, R. (2020). Greenhouse gas capture and conversion. In *Environmental Technology and Sustainability*, Behera, B. K. ve

- Prasad, R. (ed.), Elsevier, pp. 41-71. doi:10.1016/b978-0-12-819103-3.00002-0.
- Berghout, J. A. M., Boom, R. M., Van Der Goot, A. J. (2015). Understanding the differences in gelling properties between lupin protein isolate and soy protein isolate. *Food Hydrocoll.*, 43: 465–472. doi:10.1016/j.foodhyd.2014.07.003.
- Bonny, S. P. F., Gardner, G. E., Pethick, D. W., Hocquette, J. F. (2015). What is artificial meat and what does it mean for the future of the meat industry? *J. Integr. Agric.*, 14(2): 255–263. doi:10.1016/S2095-3119(14)60888-1.
- Bryant, C., Nek, L., Roland, N.C.M. (2020). European markets for cultured meat: A comparison of Germany and France. *Foods*, 9:1152. doi: 10.3390/foods9091152
- Bryant, C., Barnett, J. (2018). Consumer acceptance of cultured meat: A systematic review. *Meat Sci.*, 143: 8–17. doi:10.1016/j.meatsci.2018.04.008
- Bryngelsson, D., Wirsenius, S., Hedenus, F., Sonesson, U. (2016). How can the EU climate targets be met? A combined analysis of technological and demand-side changes in food and agriculture. *Food Policy*, 59: 152–164. doi:10.1016/j.foodpol.2015.12.012.
- Caro, D. (2019). Carbon Footprint. In *Encyclopedia of Ecology* (Second Edition), Fath, B. (ed.), Elsevier, The Netherlands, pp. 252–257.
- Ceballos, G., Ehrlich, P. R., Barnosky, A. D., García, A., Pringle, R. M., Palmer, T. M. (2015). Accelerated modern human-induced species losses: Entering the sixth mass extinction. *Sci. Adv.*, 1(5). doi:10.1126/sciadv.1400253.
- Chen, N., Zhou, M., Dong, X., Qu, J., Gong, F., Han, Y., Qiu, Y., Wang, J., Liu, Y., Wei, Y., Xia, J., Yu, T., Zhang, X., Zhang, L. (2020). Epidemiological and clinical characteristics of 99 cases of 2019 novel coronavirus pneumonia in Wuhan, China: A descriptive study. *Lancet*, 395(10223): 507–513. doi:10.1016/S0140-6736(20)30211-7.
- Chiang, J. H., Loveday, S. M., Hardacre, A. K., Parker, M. E. (2019). Effects of soy protein to wheat gluten ratio on the physicochemical properties of extruded meat analogues. *Food Struct.*, 19: 100-102. doi:10.1016/j.foostr.2018.11.002.
- Clark, B., Stewart, G. B., Panzone, L. A., Kyriazakis, I., Frewer, L. J. (2017). Citizens, consumers and farm animal welfare: A meta-analysis of willingness-to-pay studies. *Food Policy*, 68: 112–127. doi:10.1016/j.foodpol.2017.01.006.
- Clark, M. A., Springmann, M., Hill, J., Tilman, D. (2019). Multiple health and environmental impacts of foods. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 116(46): 23357–23362. doi:10.1073/pnas.1906908116.
- Clune, S., Crossin, E., Verghese, K. (2017). Systematic review of greenhouse gas emissions for different fresh food categories. *J. Clean. Prod.*, 140: 766–783. doi:10.1016/j.jclepro.2016.04.082.
- Cucurachi, S., Scherer, L., Guinée, J., Tukker, A. (2019). Life Cycle Assessment of Food Systems. *One Earth*, 1(3): 292–297. doi:10.1016/j.oneear.2019.10.014.
- Çelik Sezer, İ. (2020). Küresel ısınma, çözüme bireysel katkılar. *Bilim ve Teknik Dergisi*, Temmuz sayısı.
- Dekkers, B. L., Nikiforidis, C. V., Van Der Goot, A. J. (2016). Shear-induced fibrous structure formation from a pectin/SPI blend. *Innov. Food Sci. Emerg. Technol.*, 36: 193–200. doi:10.1016/j.ifset.2016.07.003.
- Dekkers, B. L., Boom, R. M., Van Der Goot, A. J. (2018). Structuring processes for meat analogues. *Trends Food Sci. Technol.*, 81(August): 25–36. doi:10.1016/j.tifs.2018.08.011.
- Easterbrook, D. J. (2016). Greenhouse gases. In *Evidence-Based Climate Science (Second Edition)*, Easterbrook, D. J. (ed.), Elsevier, pp. 163-173. doi:10.1016/B978-0-12-804588-6.00009-4.
- Egbert, R., Borders, C. (2006). Achieving success with meat analogs. *Food Technol.*, 60(1): 28–34.
- FAO. (2011). Global food losses and food waste. Extent, causes and prevention. Rome.
- FAO. (2017). Global livestock environmental assessment model (GLEAM). Rome. Available from www.fao.org/gleam/en/

- FAO. (2018). The future of food and agriculture-Alternative pathways to 2050. Rome. <http://www.fao.org/3/CA1553EN/ca1553en.pdf>
- Fellows, P. J. (2009). Raw material preparation. In: *Food Processing Technology Principles and Practice* (Third Edition), Fellows, P. J. (ed.), Woodhead Publishing Limited, pp. 99–124. doi:10.1533/9781845696344.2.99.
- Forouzanfar, M. H., Alexander, L., Bachman, V. F., Biryukov, S., Brauer, M., Casey, D., ...Zhu, S. (2015). Global, regional, and national comparative risk assessment of 79 behavioural, environmental and occupational, and metabolic risks or clusters of risks in 188 countries, 1990-2013: A systematic analysis for the Global Burden of Disease Study 2013. *Lancet*, 386(10010): 2287–2323. doi:10.1016/S0140-6736(15)00128-2.
- Fraser, R., Brown, P.O., Karr, J., Holz-Schietinger, C., Cohn, E. (2017). Methods and compositions for affecting the flavor and aroma profile of consumables. US9700067B2.
- Galanakis, C. M. (ed.), (2019). *Sustainable Meat Production and Processing*. Academic Press, The UK, 259 p.
- Garnett, T., Appleby, M. C., Balmford, A., Bateman, I. J., Benton, T. G., Bloomer, P., Burlingame, B., Dawkins, M., Dolan, L., Fraser, D., Herrero, M., Hoffmann, I., Smith, P., Thornton, P. K., Toulmin, C., Vermeulen, S. J., Godfray, H. C. J. (2013). Sustainable intensification in agriculture: Premises and policies. *Science*, 341(6141): 33–34. doi:10.1126/science.1234485.
- Garnett, Tara. (2015). Gut feelings and possible tomorrows: (where) does animal farming fit? https://www.fcrcn.org.uk/sites/default/files/fcrn_gut_feelings.pdf
- Geerts, M. E. J., Dekkers, B. L., van der Padt, A., Van Der Goot, A. J. (2018). Aqueous fractionation processes of soy protein for fibrous structure formation. *Innov. Food Sci. Emerg. Technol.*, 45(December 2017): 313–319. doi:10.1016/j.ifset.2017.12.002.
- Gerber, P.J., Steinfeld, H., Henderson, B., Mottet, A., Opio, C., Dijkman, J., Falcucci, A., Tempio, G. (2013). Tackling climate change through livestock – A global assessment of emissions and mitigation opportunities. Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO), Rome.
- Ghorani, B., Tucker, N. (2015). Fundamentals of electrospinning as a novel delivery vehicle for bioactive compounds in food nanotechnology. *Food Hydrocoll.*, 51: 227–240. doi:10.1016/j.foodhyd.2015.05.024.
- Godfray, H. C. J., Aveyard, P., Garnett, T., Hall, J. W., Key, T. J., Lorimer, J., Pierrehumbert, R. T., Scarborough, P., Springmann, M., Jebb, S. A. (2018). Meat consumption, health, and the environment. *Science*, 361(6399). doi:10.1126/science.aam5324.
- Goglio, P., Smith, W. N., Grant, B. B., Desjardins, R. L., Gao, X., Hanis, K., Tenuta, M., Campbell, C.A., McConkey, B.G., Nemecek, T., Burgess, P.J., Williams, A. G. (2017). A comparison of methods to quantify greenhouse gas emissions of cropping systems in LCA. *J. Clean. Prod.*, 172: 4010–4017. doi:10.1016/j.jclepro.2017.03.133
- Gonzalez Fischer, C., Garnett, T. (2016). Plates, pyramids, planet. Food and Agriculture Organization of the United Nations and The Food Climate Research Network.
- González, N., Marquès, M., Nadal, M., Domingo, J. L. (2020). Meat consumption: Which are the current global risks? A review of recent (2010–2020) evidences. *Food Res. Int.*, 137(May): 109341. doi:10.1016/j.foodres.2020.109341.
- Greger, M. (2007). The human/animal interface: Emergence and resurgence of zoonotic infectious diseases. *Crit. Rev. Microbiol.*, 33(4): 243–299. doi:10.1080/10408410701647594.
- Hamilton, M.N., Ewing, C.E. (2000). Food coloring composition. CA2314727C.
- Hao, H., Cheng, G., Iqbal Z., Ai, X., Hussain, H.I., Huang, L., Dai, M., Wang, Y., Liu, Z., Yuan, Z. (2014). Benefits and risks of antimicrobial use in food-producing animals. *Front. Microbiol.* 5:288. doi: 10.3389/fmicb.2014.00288.

- Haque, M. A., Timilsena, Y. P., Adhikari, B. (2016). *Food Proteins, Structure, and Function*. In: *Reference Module in Food Science*, Elsevier. doi:10.1016/b978-0-08-100596-5.03057-2.
- Hoek, A. C., Luning, P. A., Weijzen, P., Engels, W., Kok, F. J., de Graaf, C. (2011). Replacement of meat by meat substitutes. A survey on person- and product-related factors in consumer acceptance. *Appetite*, 56(3): 662–673. doi:10.1016/j.appet.2011.02.001.
- Hoolohan, C., Berners-Lee, M., McKinstry-West, J., Hewitt, C. N. (2013). Mitigating the greenhouse gas emissions embodied in food through realistic consumer choices. *Energy Policy*, 63: 1065–1074. doi:10.1016/j.enpol.2013.09.046.
- IPCC. 2013. Summary for policymakers. In: Stocker, T.F., Qin, D., Plattner, G.K., Tignor, M., Allen, S.K., Boschung, J., Nauels, A., Xia, Y., Bex, V., Midgley, P.M., editors. *Climate change 2013: The physical science basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge (UK)/New York (NY): Cambridge University Press; p. 1535. Available from https://www.ipcc.ch/pdf/assessment-report/ar5/wg1/WGIAR5_SPM_brochure_en.pdf
- Jackson, J., Williams, R., McEvoy, M., MacDonald-Wicks, L., Patterson, A. (2016). Is higher consumption of animal flesh foods associated with better iron status among adults in developed countries? A systematic review. *Nutrients*, 8(2): 1–27. doi:10.3390/nu8020089.
- Jones, B. A., Grace, D., Kock, R., Alonso, S., Rushton, J., Said, M. Y., McKeever, D., Mutuab, F., Youngb, J., McDermottb, J., Pfeiffer, D. U. (2013). Zoonosis emergence linked to agricultural intensification and environmental change. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 110(21): 8399–8404. doi:10.1073/pnas.1208059110.
- Katare, B., Wang, H. H., Lawing, J., Hao, N., Park, T., Wetzstein, M. (2020). Toward Optimal Meat Consumption. *Am. J. Agric. Econ.*, 102(2): 662–680. doi:10.1002/ajae.12016.
- Khachatourians, G.G. (1998). Agricultural use of antibiotics and the evolution and transfer of antibiotic-resistant bacteria. *Can. Med. Assoc. J.*, 159: 1129–1136.
- Kim, B. F., Santo, R. E., Scatterday, A. P., Fry, J. P., Synk, C. M., Cebron, S. R., Mekonnene, M. M., Hoekstra, A. Y., de Peeh, S., Bloema, M. W., Neffa, R. A., Nachman, K. E. (2020). Country-specific dietary shifts to mitigate climate and water crises. *Glob. Environ. Chang.*, 62: 101926. doi:10.1016/j.gloenvcha.2019.05.010.
- Klein E., Mumm C. (2019). *Etin geleceği belgeseli*. Netflix Portal.
- Kristensen, M. D., Bendsen, N. T., Astrup, A., Raben, A. (2016). Vegetable sources of protein (legumes) are more satiating than animal sources of protein (veal and pork) – an acute meal test study. *Am. J. Clin. Nutr.*, 60: 1–23. doi:10.3402/fnr.v60.32634.
- Kumar, P., Chatli, M. K., Mehta, N., Singh, P., Malav, O. P., Verma, A. K. (2017). Meat analogues: Health promising sustainable meat substitutes. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, 57(5): 923–932. doi:10.1080/10408398.2014.939739.
- Kyed, M. H., Rusconi, P. (2009). Protein composition for meat products or meat analog products. US20090208633A1.
- Ladjal-Ettoumi, Y., Boudries, H., Chibane, M., Romero, A. (2016). Pea, chickpea and lentil protein isolates: Physicochemical characterization and emulsifying properties. *Food Biophys.*, 11(1): 43–51. doi:10.1007/s11483-015-9411-6.
- Lelieveld, J., Evans, J. S., Fnais, M., Giannadaki, D., Pozzer, A. (2015). The contribution of outdoor air pollution sources to premature mortality on a global scale. *Nature*, 525(7569): 367–371. doi:10.1038/nature15371.
- Leutgeb, K. (2015). Microbial examination of raw and extruded products for the production of a vegetarian meat analogue. Master Thesis, University of Natural Resources and Life Sciences, Vienna, Austria, 104 p.
- Librán, C. M., Castro, S., Lagaron, J. M. (2017). Encapsulation by electrospray coating atomization of probiotic strains. *Innov. Food Sci. Emerg. Technol.*, 39: 216–222. doi:10.1016/j.ifset.2016.12.013.

- Lu, H., Stratton, C. W., Tang, Y. W. (2020). Outbreak of pneumonia of unknown etiology in Wuhan, China: The mystery and the miracle. *J. Med. Virol.*, 92(4): 401–402. doi:10.1002/jmv.25678.
- Malav, O. P., Talukder, S., Gokulakrishnan, P., Chand, S. (2015). Meat Analog: A Review. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, 55(9): 1241–1245. doi:10.1080/10408398.2012.689381.
- Maurya, A. K., Said, P. P. (2014). Extrusion Processing on physical and chemical properties of protein rich products-an overview. *J. Bioresour. Eng. Technol.*, 2(4): 61–67.
- McLaughlin, D. K. W. (2015). Food security and sustainable resource management. *Water Resour. Res.*, 51: 4966–4985. doi:10.1002/2015WR017053.
- Mekonnen, M. M., Hoekstra, A. Y. (2016). Sustainability: Four billion people facing severe water scarcity. *Sci. Adv.*, 2(2): 1–7. doi:10.1126/sciadv.1500323.
- Moudgil, P., Bedi, J.S., Moudgil, A.D., Gill, J.P.S., Aulakh, R.S. (2018). Emerging issue of antibiotic resistance from food producing animals in India: Perspective and legal framewor. *Food Rev. Int.*, 34:5, 447-462, doi: 10.1080/87559129.2017.1326934.
- Nakata, T., Kyoui, D., Takahashi, H., Kimura, B., Kuda, T. (2017). Inhibitory effects of soybean oligosaccharides and water-soluble soybean fibre on formation of putrefactive compounds from soy protein by gut microbiota. *Int. J. Biol. Macromol.*, 97: 173–180. doi:10.1016/j.ijbiomac.2017.01.015.
- Nawrocka, A., Szymańska-Chargot, M., Miś, A., Wilczewska, A. Z., Markiewicz, K. H. (2017). Aggregation of gluten proteins in model dough after fibre polysaccharide addition. *Food Chem.*, 231: 51–60. doi:10.1016/j.foodchem.2017.03.117.
- Newton, R., Telfer, T., Little, D. (2014). Perspectives on the utilization of aquaculture coproduct in Europe and Asia: Prospects for value addition and improved resource efficiency. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, 54(4): 495–510. doi:10.1080/10408398.2011.588349.
- Nieuwland, M., Geerdink, P., Brier, P., Van Den Eijnden, P., Henket, J. T. M. M., Langelaan, M. L. P., Stroeks, N., van Deventer H. C., Martin, A. H. (2014). Reprint of “food-grade electrospinning of proteins”. *Innov. Food Sci. Emerg. Technol.*, 24(2013): 138–144. doi:10.1016/j.ifset.2014.07.006.
- Şahin, G., Onurbaş, A.A. (2016). Tarımsal Üretimde Sera Gazları ve Karbon Ayak İzi. *Tarım Makinaları Bilim. Derg.*, 12(3): 157–162.
- Orcutt, M.W., Sandoval, A., Mertle, T.J., Mueller, I., Altemueller, P.A., Downey, J. (2008). Meat compositions comprising colored structured protein products. US20080260913A1.
- Osen, R., Schweiggert-Weisz, U. (2016). High-moisture extrusion: Meat analogues. In: *Reference Module in Food Science*, Elsevier. doi:10.1016/b978-0-08-100596-5.03099-7.
- Pearson, A. M. (ed.). (2012). Composition and structure. In *Meat and Muscle Biochemistry*, Academic Press, the UK, pp. 1– 33.
- Poore, J. ve Nemecek, T. (2018). Reducing food’s environmental impacts through producers and consumers. *Science*, 360(6392): 987–992. doi:10.1126/science.aag0216.
- Post, M. J. (2012). Cultured meat from stem cells: Challenges and prospects. *Meat Sci.*, 92(3): 297–301. doi:10.1016/j.meatsci.2012.04.008.
- Redl, A., Feneuil, A., Vogel, F. (2015). An inclusion containing proteinaceous meat analogue having an improved texture and an extended shelf-life. WO2016035059A2.
- Resurreccion, A. V. A. (2004). Sensory aspects of consumer choices for meat and meat products. *Meat Sci.*, 66(1): 11–20. doi:10.1016/S0309-1740(03)00021-4.
- Riaz, M.N. (2004). Texturized soy protein as an ingredient. In: *Proteins in Food Processing*, Yada, R.Y. (ed.), Woodhead Publishing, The UK, pp. 517–558.
- Riaz, M.N. (2011). Texturized vegetable proteins. In: *Handbook of Food Proteins*, Phillips, G., Williams,

- P. (ed.), Woodhead Publishing, The UK, pp. 395-418.
- Ritchie, H., Reay, D. S., Higgins, P. (2018). The impact of global dietary guidelines on climate change. *Glob. Environ. Chang.*, 49: 46–55. doi:10.1016/j.gloenvcha.2018.02.005.
- Rolan, T., Mueller, I., Mertle, T.J., Swenson, K., Conley, C., Orcutt, Mac, W., Mease, L. (2008). Ground meat and meat analog compositions having improved nutritional properties. US20080268112A1; WO2008083117A2.
- Röös, E., Bajželj, B., Smith, P., Patel, M., Little, D., Garnett, T. (2017). Greedy or needy? Land use and climate impacts of food in 2050 under different livestock futures. *Glob. Environ. Chang.*, 47: 1–12. doi:10.1016/j.gloenvcha.2017.09.001.
- Sadhukhan, J., Dugmore, T. I. J., Matharu, A., Martinez-Hernandez, E., Aburto, J., Rahman, P. K. S. M., Lynch, J. (2020). Perspectives on “game changer” global challenges for sustainable 21st century: Plant-based diet, unavoidable food waste biorefining, and circular economy. *Sustain.*, 12(5). doi:10.3390/su12051976.
- Sagoo, S. K., Little, C. L., Greenwood, M., Mithani, V., Grant, K. A., McLauchlin, J., E. de Pinna, E., Threlfall, E. J. (2009). Assessment of the microbiological safety of dried spices and herbs from production and retail premises in the United Kingdom. *Food Microbiol.*, 26(1): 39–43. doi:10.1016/j.fm.2008.07.005.
- Säll, S., Gren, I. M. (2015). Effects of an environmental tax on meat and dairy consumption in Sweden. *Food Policy*, 55: 41–53. doi:10.1016/j.foodpol.2015.05.008.
- Schösler, H., de Boer, J., Boersema, J. J. (2012). Can we cut out the meat of the dish? Constructing consumer-oriented pathways towards meat substitution. *Appetite*, 58(1): 39–47. doi:10.1016/j.appet.2011.09.009.
- Schwartz, J. M., Solé, V., Guéguen, J., Ropers, M. H., Riaublanc, A., Anton, M. (2015). Partial replacement of β -casein by napin, a rapeseed protein, as ingredient for processed foods: Thermoreversible aggregation. *LWT - Food Sci. Technol.*, 63(1): 562–568. doi:10.1016/j.lwt.2015.03.084.
- Semba, R. D. (2016). The rise and fall of protein malnutrition in global health. *Ann. Nutr. Metab.*, 69(2): 79–88. doi:10.1159/000449175.
- Sha, L., Xiong, Y. L. (2020). Plant protein-based alternatives of reconstructed meat: Science, technology, and challenges. *Trends Food Sci. Technol.*, 102: 51–61. doi:10.1016/j.tifs.2020.05.022.
- Shereen, M. A., Khan, S., Kazmi, A., Bashir, N., Siddique, R. (2020). COVID-19 infection: Origin, transmission, and characteristics of human coronaviruses. *J. Adv. Res.*, 24: 91–98. doi:10.1016/j.jare.2020.03.005.
- Singhal, A., Karaca, A. C., Tyler, R., Nickerson, M. (2016). Pulse proteins: From processing to structure-function relationships. In: *Grain Legumes*, Goyal, A. K. (ed.), Intech, pp. 55-79. doi:10.5772/64020.
- Tamburino, L., Bravo, G., Clough, Y., Nicholas, K. A. (2020). From population to production: 50 years of scientific literature on how to feed the world. *Glob. Food Sec.*, 24. doi:10.1016/j.gfs.2019.100346.
- UN, (2017). United Nations, Department of Economic and Social Affairs, *World Population Prospects: The 2017 Revision* (No: ESA/P/WP/248). *Key Find. Adv. Tables*. https://esa.un.org/unpd/wpp/publications/files/wpp2017_keyfindings.pdf.
- Van Boeckel, T. P., Brower, C., Gilbert, M., Grenfell, B. T., Levin, S. A., Robinson, T. P., Teillant, A., Laxminarayan, R. (2015). Global trends in antimicrobial use in food animals. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 112(18): 5649–5654. doi:10.1073/pnas.1503141112.
- Van Der Goot, A. J., Pelgrom, P. J. M., Berghout, J. A. M., Geerts, M. E. J., Jankowiak, L., Hardt, N. A., Keijer, J., Schutyser, M.A.I., Nikiforidis, C.V., Boom, R. M. (2016). Concepts for further sustainable production of foods. *J. Food Eng.*, 168: 42–51. doi:10.1016/j.jfoodeng.2015.07.010.
- Varadan, R., Solomatin, S., Holz-Schietinger, C., Cohn, E., Klapholz-Brown, A., Shiu, J.W.-Y.,

Kale, A., Karr, J., Fraser, R. (2015). Ground meat replicas. WO2015153666A1.

Vrljic, M., Solomatin, S., Fraser, R., O'reilly Brown, P., Karr, J., Holz-Schietinger, C., Eisen, M., Varadan, R. (2015). Methods and compositions for consumables. US20150305390A1.

Wang, C., Horby, P. W., Hayden, F. G., Gao, G. F. (2020). A novel coronavirus outbreak of global health concern. *Lancet*, 395(10223): 470–473. doi:10.1016/S0140-6736(20)30185-9.

WCRF/AICR. (2018). World Cancer Research Fund / American Institute for Cancer Research.

Continuous Update Project Expert Report 2018. Meat, fish and dairy products and the risk of cancer. Available at dietandcancerreport.org

Wild, F. (2016). Manufacture of meat analogues through high moisture extrusion. In: *Reference Module in Food Science*, Elsevier. doi:10.1016/b978-0-08-100596-5.03281-9.

Zhang, X. M., Zhang, Y. B., Chi, M. H. (2016). Soy protein supplementation reduces clinical indices in type 2 diabetes and metabolic syndrome. *Yonsei Med. J.*, 57(3): 681–689. doi:10.3349/ymj.2016.57.3.681.



3D GIDA BASKISI: GÜNCEL DURUM VE GELECEK EĞİLİMLERİ

Kezban Candoğan*, Elvan Gökçen Bulut

Ankara Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, 06830, Ankara, Türkiye

Geliş / Received: 09.10.2020; Kabul / Accepted: 24.12.2020; Online baskı / Published online: 04.01.2020

Candoğan, K., Bulut, E.G. (2021). 3D gıda baskısı: güncel durum ve gelecek eğilimleri. *GIDA* (2021) 46(1) 152-167 doi: 10.15237/gida. GD20130.

Candoğan, K., Bulut, E.G. (2021). 3D food printing: an update and future trends. GIDA (2021) 46(1) 152-167 doi: 10.15237/gida. GD20130.

ÖZ

3D gıda baskısı, ilgi çekici ve özgün özelliklere sahip özel amaca yönelik gıda üretiminde şekil, boyut, doku ve lezzet açısından istenilen özellikleri sağlayabilen yeni gıda tasarımını mümkün kılan bir teknoloji olarak ortaya çıkmıştır. Gıda pazarında, farklı ihtiyaçlara hizmet eden, bir kısmı evlerde kullanıma uygun; bir kısmı ise endüstriyel üretimde yüksek verimlilik ve otomasyonu mümkün kılan gelişmiş, çok amaçlı 3D gıda yazıcıları bulunmaktadır. 3D gıda baskı teknolojisi, israfı ve işçilik maliyetlerini en aza indirerek enerji tasarrufu sağlar ve üretim hattına kolay entegre edilebilir özelliktedir. Yaşlılar, çocuklar ve sağlık sorunları nedeniyle diyetleri kısıtlanan bireyler bu teknolojiden yararlanan özel tüketici gruplarıdır. Günümüz tüketicilerinin ihtiyaçlarını karşılamada geleneksel üretim yaklaşımlarına kıyasla daha üstün kalitede ve düşük maliyetle ürünler sunduğu için 3D gıda baskısının gıda endüstrisinde umut vadeden bir geleceği olduğu bir gerçektir. Bu derlemede, 3D gıda baskısının prensipleri ve uygulamaları ile mevcut 3D gıda yazıcıları hakkında bilgilere yer verilmiştir. Bu teknolojinin olumlu ve olumsuz yanları tartışılmış, güncel araştırmalar ve olası uygulamalar hakkında bilgi verilmiş ayrıca, 3D gıda baskısı ile üretilen gıda ürünlerine yönelik tüketici tutumları özetlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: 3D gıda baskısı, 3D gıda yazıcıları, gıda tasarımı, kişiye özel gıda

3D FOOD PRINTING: AN UPDATE AND FUTURE TRENDS

ABSTRACT

3D Food Printing has emerged as viable tool to manufacture personalized food products in small or large quantities. This technology has interesting and unique features such as the formulation of food products with high repeatability in terms of desirable shape, size, texture and flavor. There are a number of 3D food printers that have been designed to fulfill a wide spectrum of needs within the food market. Some of these printers are very simple and could be even used in households where others are quite sophisticated, very versatile, fully automatized, and with variable throughput. 3D food printing minimizes waste and labor costs, facilitates energy savings and could be easily integrated in a production line. Elderly, children, people with restricted diets because of health issues are among the consumer groups that are particularly benefited by this technology. It is quite apparent that 3D food printing has a bright future within the food industry because it facilitates addressing the needs of today's consumers while offering products of superior quality and lower costs to those manufactured by more traditional approaches. This overview includes principles and applications of

* Yazışmalardan sorumlu yazar / Corresponding author

✉: candoğan@eng.ankara.edu.tr,

☎: (+90) 312 203 33 00

☎: (+90) 312 317 87 11

Kezban Candoğan; ORCID no: 0000-0002-6721-8835

Elvan Gökçen Bulut; ORCID no: 0000-0002-1468-0292

3D food printing and currently available 3D food printers. Pros and cons of this technology are discussed and an update on recent research and potential implementation are provided. Consumer attitudes towards food products manufactured by 3D food printing are also summarized.

Keywords: 3D food printing, 3D food printers, food design, customized food

GİRİŞ

Günümüzde bilim ve teknolojiye meydana gelen gelişmeler, gıda sektörünü de etkilemiş ve sektörde hızla ortaya çıkan değişimler gerek üretici gerekse tüketici açısından farklı arayışların ortaya çıkmasına neden olmuştur. Bir yandan tüketicilerin yaşam kalitesini iyileştirme, her şeyin en güzelini tüketme arzusu ve konfor arayışı, diğer yandan, gıda üreticilerinin bu yönde ortaya çıkan farklı lezzette, albenili, kısa zamanda hazırlanan ve aynı zamanda sağlıklı gıdalara olan talebi karşılama yönündeki çabaları, gıda teknolojistlerini yeni ürün arayışlarına yöneltmiştir (Bakan vd., 2011; Sezer ve Taş, 2012; Bulut, 2019). Bu kapsamda, tüketicinin istek ve ihtiyaçları doğrultusunda, kişiye özel yeni gıda ürünleri üretimini amaç edinen “gıda tasarımı” olgusu son yıllarda yenilikçi teknolojilere olan gereksinimi artırmıştır. Küreselleşmeyle birlikte yaygınlaşan ve gündelik yaşamımızı önemli ölçüde değiştiren yenilikçi uygulamalar içerisinde önemli bir yer tutan dijital teknolojiler, diğer birçok sektörde olduğu gibi gıda sektöründe de uygulama alanı bulmuştur (Yang vd., 2015). Bu kapsamda ortaya çıkan, farklı amaçlar için gıda tasarımında kullanılabilen üç boyutlu (3D) gıda baskısı, yenilikçi ve karmaşık gıda ürünlerini çekici bir biçimde sunabilen geleceğin popüler teknolojilerinden biridir.

İlk kez 1984 yılında Charles Hull tarafından kullanılmış olan 3D baskı teknolojisi, “Nanotek Instruments” firması tarafından geliştirilen 3D gıda üretimi için bir prototipin patenti alınmasıyla 2001 yılında gıda sektöründe yerini almıştır (Hull, 1984; Whitaker, 2014; Sun vd., 2015a; Sun vd., 2015c). Daha sonra özellikle son beş yılda üzerinde yapılan araştırmaların hızla arttığı 3D gıda baskısı gelecek nesiller için bir “yazdır-ye” (print-and-eat) teknolojisi olarak kabul edilmektedir (Prakash vd., 2019).

Geleneksel üretim yöntemleri ile kıyaslandığında daha az atık oluşturması, hızlı prototip ürünler oluşturulabilmesi, zamandan ve üretim sırasında enerjiden tasarruf sağlaması, basit üretim

prosesine sahip olması gibi avantajlarından dolayı 3D gıda baskısı geleceğin iddialı teknolojilerinden biri olarak görülmektedir (Berman vd., 2012; Yang vd., 2015; Nachal vd., 2019). Son yıllarda tüm dünyada 3D gıda yazıcılarının kullanıldığı çeşitli baskı denemelerinin gerçekleştirildiği çalışmalar hızla devam etmektedir. Bu çalışmada, 3D gıda baskısında kullanılan teknolojiler avantaj ve dezavantajlarıyla ele alınmış, 3D gıda yazıcılarının mevcut kullanımı ile gelecek eğilimleri ve yeni bir kavram olan 4D gıda baskı teknolojisi bu konudaki güncel literatür değerlendirilerek tartışılmıştır.

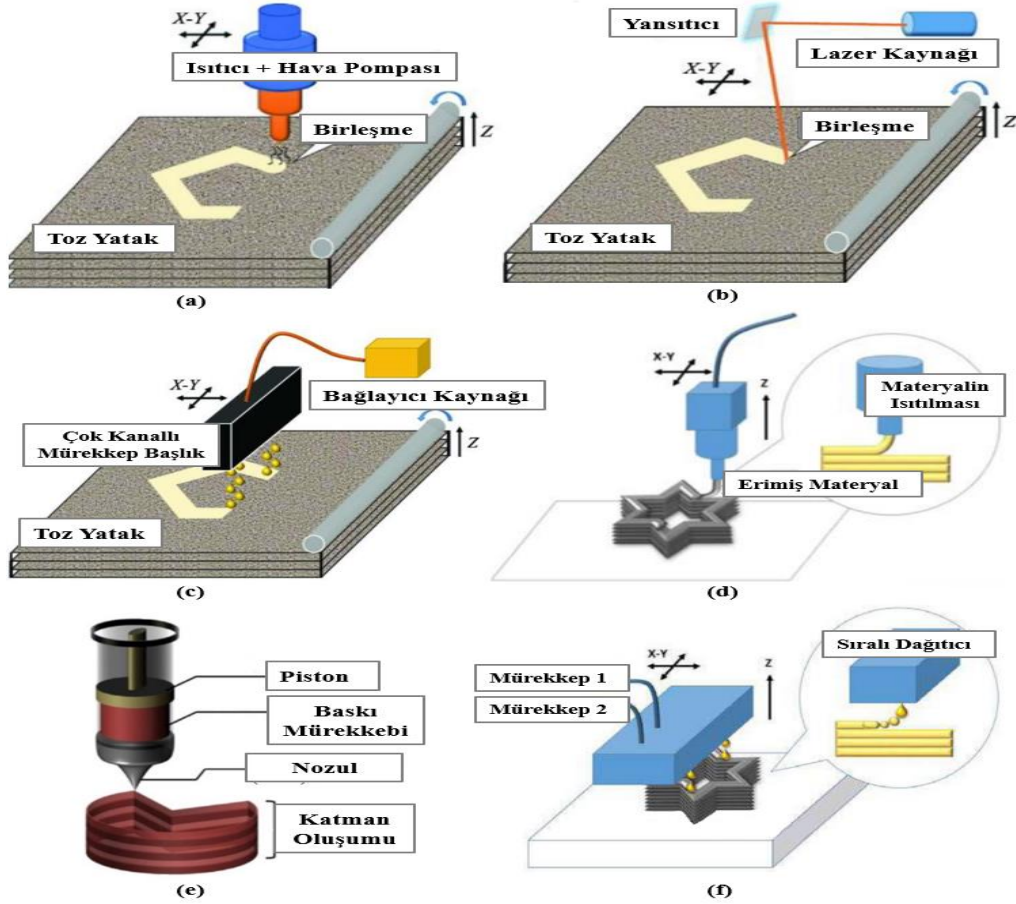
3D GIDA BASKISI VE 3D GIDA YAZICILARININ MEVCUT DURUMU

İstenen formda, lezzette, şekilde, boyutta ve kişiselleştirilebilen yeni ürünler tasarlamak için kullanılan 3D gıda baskısı, bilgisayar destekli yeni bir üretim yaklaşımıdır. Genel olarak modelleme, dilimleme ve yazdırma olmak üzere üç temel basamaktan oluşan 3D baskı işlemi gerçekleştirilirken ilk olarak bastırılmak istenen nesne bilgisayar destekli tasarım yazılımı (Solidworks, Tinkercad, Catia vb.) ile tasarlanmakta ve 3D modelleme STL (stereolitografi) formatına dönüştürülmektedir (Arlı ve Demirbaş, 2015; Ötleş, 2016). STL formatının 3D yazıcı tarafından anlaşılabilir hale getirilmesi için dilimleme işlemi gerekir. Dilimleme işlemi G-code denilen programlama dili vasıtası ile gerçekleştirilir. G-code, adım adım yazıcıdaki eksenlerin nasıl hareket etmesi gerektiğini belirleyen kodlardan oluşur. G-code işleminden sonra yazıcı alınan verilere göre her tabakayı üst üste inşa ederek ürünün baskısı yapılır (Feng vd., 2015; Pallottino vd., 2016).

3D baskı işlemi, bilgisayarda hazırlanmış dijital veriyi kullanarak yazıcı kartuşu içerisine yerleştirilen malzemenin katmanlı biriktirilmesi prensibine dayanır (Yang vd., 2015; Izdebska ve Zolek-Tryznowska, 2016). Bastırılacak gıdanın yapısına bağlı olarak 3D gıda yazıcılarının tasarlanmasında farklı baskı teknolojileri kullanılır

(Şekil 1). Bu farklı teknolojilerle çalışan gıda yazıcılarının besleme kaynağı türü, kullanılan teknikler, çalışma prensibi, bağlama mekanizması

ve bu tekniklerin bazı kullanım alanları Çizelge 1’de verilmiştir.



Şekil 1. 3D gıda baskısında uygulanan teknolojiler (Sun vd., 2015c; Godoi vd., 2016) (a) Sıcak Hava Sinterleme (b) Selektif Lazer Sinterleme (c) Sıvı Bağlayıcı (d) Erime Ekstrüzyon (e) Yumuşak Materyal Ekstrüzyon (f) Mürekkep Püskürtme

3D gıda yazıcılarında kullanılan baskı teknolojisi, yazdırılabilecek gıda çeşitliliği, kullanım kolaylığı, düşük maliyet gibi faktörler yazıcının tercih edilebilirliğini etkiler. Selektif lazer sinterleme, bağlayıcı püskürtme, mürekkep püskürtme ve ekstrüzyon 3D gıda baskısında yaygın olarak kullanılan teknolojilerdir. Selektif lazer sinterleme (SLS) teknolojisinde, lazer kaynağı yardımıyla toz formundaki bir kartuş içeriğinin katmanlar halinde birikimi sağlanır ve 3D nesnelerin oluşumu gerçekleşir (Shellabear ve Nyrhila, 2004). İnsanların gıda güvenliği kaygıları, lazer ve elektron demetine olan olumsuz bakış açısı bu teknolojinin 3D yazıcı ile gıda üretimi konusunda

kullanımını sınırlandırmaktadır (Liu ve Zhang, 2019). Selektif lazer ve sıcak hava ile sinterleme işlemleri, üretim prosesi karmaşık olan gıdaları hızlı bir şekilde üretme avantajı sağlar. Bununla birlikte, bu teknolojiler sadece nispeten düşük erime noktasına sahip şeker ve yağ tabanlı malzemeler için uygundur. Makine yapısının yanı sıra imalat işlemlerinde de birçok değişken dahil olduğu için sistem karmaşıktır (Sun vd., 2015b). Bağlayıcı püskürtme teknolojisi, hızlı imalat ve düşük malzeme maliyeti gibi avantajlar sağlamakla birlikte, üretilen ürünün yüzeyinin pürüzlü olması ve yüksek makine maliyeti gibi dezavantajlara da sahiptir. Bu teknoloji ile albenili gıdalar

üretilebilmesine rağmen, elde edilen ürünler besin değeri düşük, şeker içeriği ise yüksek olduğu için diyabet, obezite ve kalp hastalığı ile ilişkilendirildiğinden sağlık için tehdit oluşturmaktadır, bu durum bağlayıcı püskürtme teknolojisinin pazar potansiyelini olumsuz yönde etkilemektedir (Sun vd., 2015b). Mürekkep püskürtmeli baskı teknolojisi ile çalışan yazıcılar ise genellikle düşük viskoziteli materyalleri yazdırmak için kullanılır. Baskı hassasiyeti ve doğruluğu açısından, mürekkep ve alt tabaka yüzeyi arasındaki uyumluluk, baskı materyalinin reolojik özellikleri, sıcaklık ve baskı hızı başarılı bir baskı için önemli faktörlerdendir. Karmaşık gıdaların baskısında kullanılamaması bu teknolojinin en büyük dezavantajıdır (Liu vd., 2017). Ekstrüzyon temelli

baskı teknolojisi çikolata, jelatin, şeker gibi sıcaklık uygulandığında akışkan forma geçebilen gıdaların, püre, jel ve hamur halindeki materyallerin basımında kullanılabilir (Yang vd., 2015). Doğrudan yazdırılmayan gıdalara ksantan gam, jelatin, gam arabik, karragenan vb. hidrokolloidlerin ilavesi yapılarak ürün yapısı desteklenmekte ve şeklin deformasyonu önlenmektedir. Ayrıca, formülasyona enzim ilavesi yapılarak da yapının korunması sağlanabilir. Yang vd. (2015) hindi, kereviz ve deniztarığı bazlı üç ayrı formülasyona transglutaminaz enzimi ilave ederek 3D yazıcıda farklı şekillerde yazdırılan ürünlerde enzim ilavesinin pişirme sonrası yapının korunmasını sağladığını bildirmişlerdir.

Çizelge 1. 3D gıda baskısında kullanılan teknikler (Godoi vd., 2016; Holland vd., 2018; Liu vd., 2018; Wang vd., 2018; Liu vd., 2019b; Warner vd., 2019)

Besleme Kaynağı	Kullanılan Teknik	Prensip	Bağlama Mekanizması	Kullanım Alanı
Sıvı Faz	Yumuşak materyal ekstrüzyon	Ekstrüzyon ve biriktirme	Faz değişimi yok; materyalin reolojik özellikleriyle kontrol edilen katmanlar	Kek kreması, işlenmiş peynir, et püresi, hamur, tuz ilaveli balık surimi, soya yağı/peyniraltı suyu protein izolatu karışımı
	Erime ekstrüzyonu	Ekstrüzyon ve biriktirme	Soğutma ile katılma	Çikolata ve şekerlemeler
	Hidrojel ekstrüzyon	Ekstrüzyon ve biriktirme	İyonik veya enzimatik çapraz bağlanma	Ksantan gam, jelatin, κ -karragenan
	Mürekkep püskürtmeli	Damlacık bırakma	Faz değişimi yok; materyalin reolojik özellikleriyle kontrol edilen katmanlar	Reçel, çikolata, şekerleme, jöle, likit hamur, peynir, et macunu
Katı Faz (Toz)	Sıvı bağlayıcı	Damlacık bırakma ve toz bağlama	Toz ile bağlayıcı arasındaki adhesif kuvvetler ve kimyasal reaksiyonlar	Çikolata, selüloz/ksantan gam/glukomannan karışımı
	Selektif lazer sinterleme	Toz bağlama ve ısı kaynağı (lazer)	Sinterleme ve eritme	Şeker ve Nesquik
	Sıcak hava sinterleme ve eritme	Toz bağlama ve ısı kaynağı (sıcak hava)	Sinterleme ve eritme	Şeker
Hücre Kültürü	Biyo-yazdırma	Damlacık bırakma	Kendiliğinden yapılan katmanlar	Et

Gıda tasarımında 3D baskı tekniğinin kullanılmasına yönelik araştırmalar hızla devam ederken, amaca uygun teknolojinin kullanıldığı ticari 3D yazıcılar da pazarda yerini almaktadır. Günümüzde ticari olarak kullanılan farklı baskı teknolojileri ile çalışan 3D yazıcılara ait örnekler

Çizelge 2’ de verilmiştir. Güncel literatür verileri ve gıdalar için uygun 3D baskı teknolojilerinin avantajları ve dezavantajları göz önünde bulundurulduğunda en yaygın kullanılan gıda baskı teknolojisinin ekstrüzyon temelli baskı teknolojisi olduğu görülmektedir.

Çizelge 2. Piyasadaki bazı 3D gıda yazıcılarının avantaj ve dezavantajları (Sun vd., 2015c; Sun vd., 2018; Tan vd., 2018; Desktop Machinery, 2020; FoodBot, 2020)

Gıda Yazıcı Markası	Avantaj	Dezavantaj
Choc Creator V2.0 Plus	Kablosuz ağa bağlanarak çalışabilme	Yalnızca çikolata baskısı
Food Jetting Printer	Yüksek baskı kalitesi, kompleks tasarım	Pahalı baskı platformu, yüksek enerji tüketimi
Foodini	Sıcaklık kontrolü	Baskı materyali değiştirirken zaman kaybı
Foodjet	Yüksek baskı kalitesi	Pahalı yazıcı başlığı ve baskı platformu, yavaş baskı
BeeHex	Kendini temizleyebilme özelliği	Temizleme sisteminin karmaşıklığı
Barilla Pasta	İngrediyenlerin kolay hazırlanabilirliği	Yalnızca makarna baskısı
Procusini 3.0 Dual	Kolay kartuş dolumu ve manyetik kartuş haznesi	Düşük üretim kapasitesi
Ultimaker 2+	Çift başlık kullanılabilirliği	Baskı materyal haznesi 3D yazıcı sisteminin dışında
F3D	Pişirme lambası	Baskı işlemi ile eş zamanlı pişirememe
Chefjet	Kompleks tasarım, renkli ürünler, kaliteli baskı oluşturulabilmesi	Yavaş baskı, pahalı baskı platformu
Fab@Home	Modüler	Açık kaynak kodlu olması; internet saldırılarına karşı korumasız
F5	Yüksek kartuş kapasitesi	Yalnızca bir malzeme baskısı
QiaoKe	Sürekli çalışabilme	Yalnızca çikolata baskısı
Discov3ry 2.0	Çift başlık kullanılabilirliği	Baskı materyal haznesi 3D yazıcı sisteminin dışında
WiiBoox Sweetin	Kullanım kolaylığı	Düşük üretim kapasitesi
Zmorph VX	Baskı hassasiyeti yüksek	Isıtma özelliği yok
FoodBot D2	Çift başlık kullanılabilirliği, cihaz hafızasında hazır tarifler bulunması	Diğer yazıcılara göre yüksek fiyat

Gıdaların 3D baskısında kullanılan hammaddeler farklı özellikte olabilir. Pasta sosu, peynir, çikolata, humus gibi hidrojel formunda olabilen bazı malzemeler 3D baskı işleminin ardından yapısını

ve şeklini kolaylıkla kararlı bir şekilde koruyabilir. Bu tür baskı materyallerine yazdırılabilir (doğal) gıda maddeleri adı verilir ve baskı işleminin ardından elde edilen ürünlerde herhangi bir ileri

işlemeye ihtiyaç duyulmaz. İnsanlar tarafından yaygın olarak tüketilen bazı gıdalar (etler, pirinç, meyve, sebze v.b.) ise yazdırılmaz (geleneksel) gıda maddeleri sınıflandırmasında yer almaktadır. Ön işlemler (meyvelerin/sebzelerin suyunu sıkma, pirinç haşlama veya öğütme, eti püre haline getirme vb.) uygulanarak ve formülasyon içerisine jelatin, κ -karragenan, nişasta gibi hidrokolloidlerin ilavesi yapılarak doğrudan yazdırılmayan bu gıdalara ekstrüzyon yeteneği kazandırılmaktadır (Southerland vd., 2011; Sun vd., 2015a; Bulut, 2019). Uygun gıda baskı materyallerinin seçimi ve formülasyonların hazırlanmasının ardından 3D baskı işlemi için hazırlanan gıda kartuşları yazıcıya yerleştirilmekte ve baskı işlemi başlanmaktadır.

Kartuş içerisinde yer alan gıdanın reolojik ve tekstürel özellikleri ile baskı işleminin ardından

gıdanın şeklinin bozulmadan kalmasının sağlanabilmesi yüksek kaliteli 3D baskı işleminin başarısı için önemli hususlardır. Ayrıca, yazdırılacak ürünün şeklinin tasarımı, yazıcı yollarının baskı malzemesi ile olan uyumu, ekstrüzyon kanalının genişliği, şeklin katman yüksekliği, yazıcı başlığının hareket hızı, nozul çapı, yazdırma yüksekliği gibi parametreler de 3D gıda baskı kalitesini etkileyen önemli faktörlerdendir (Dankar vd., 2018; Bulut, 2019). Tüm bu faktörlerin optimize edilmesi ve başarılı bir 3D yazdırılmış ürün elde edebilmek için, konu üzerinde çalışan araştırmacıların gıdaların, kullanılan ingrediyenlerin özellikleri ve bileşimleri ile 3D yazıcı yazılım ve donanım özellikleri hakkında bilgi sahibi olmaları büyük önem taşımaktadır. Şekil 2’de 3D gıda baskısında önem taşıyan bazı fizikokimyasal, reolojik ve yapısal parametreler verilmiştir.



Şekil 2. 3D gıda baskısında önemli bazı faktörler (Dankar vd., 2018; Vancouwenberghe vd., 2018; Huang vd., 2019; Liu vd., 2019a; ArtıBoyut, 2020)

3D GIDA YAZICILARININ POTANSİYEL KULLANIM ALANLARI

Geleneksel gıda üretim yöntemleri ile kıyaslandığında daha albenili ürünlerin, istenilen yapı ve şekil kazandırılarak elde edilebilmesi, 3D baskı teknolojisini heyecan verici bir alternatif haline getirmiştir. 3D gıda baskısı, son yıllarda gündeme gelen; yaşlılar, çocuklar, hamileler ve sporcular gibi özel tüketici gruplarının taleplerini karşılamada önem taşıyan bir uygulamadır (Godoi vd., 2016; Aday ve Aday, 2020). Bu teknoloji ile çocuklar meyve-sebze tüketimi için teşvik

edilmekte, yutma güçlüğü çeken bireyler için yumuşak tekstüre sahip ve kolay yutulabilir gıdalar üretilmekte, uygun tekstüre sahip yeni ürünler geliştirilmekte ve atık oluşumu azaltılabilmektedir (Yang vd., 2015; Kouzani vd., 2017).

Hobi, araştırma ve eğitim amaçlı kullanılabilen 3D gıda yazıcıları gelecekte restoranlar gibi toplu tüketim yerlerinde, butiklerde özel tasarım gıdaların (şekerleme/kek/çikolata vb.) oluşturulmasında ve endüstride üretim amacıyla da aktif olarak kullanılabilir (Rubio ve Hurtado,

2019). Ayrıca, bu yazıcılar gıda üretiminde pilot testlerin yapılmasında kullanılarak gıda ve su israfının azaltılmasına, enerjiden ve zamandan tasarruf sağlanmasına, böylece sürdürülebilir kalkınmaya katkı sağlayacaktır (Çelik, 2015; Yang vd., 2015). Yaşam döngü analizi ile makarna üretim ve dağıtım zincirinde 3D baskı teknolojisinin sürdürülebilirliği ve çevreye etkisinin değerlendirildiği bir çalışmada (Lopez Galdeano, 2015), geleneksel üretim yöntemleri ile ekstrüzyon temelli 3D baskı teknolojisi karşılaştırılmıştır. Makarna yazdırmak için gerekli olan aparatların makarna endüstrisi ekipmanları ile uygunluğu, üretimde kalıp kullanılmaması ve daha az işlem gerektirmesi 3D baskı teknolojisini sürdürülebilir olduğunu göstermiştir. Sadece Avrupa'da yılda yaklaşık 77 milyon ton gıda kaynaklı üretime ait ve evsel atık olduğu düşünülürse, 3D baskı teknolojisini yaygınlaşmasıyla gıda israfının yıllık 19 milyon ton azaltılacağı, ayrıca, su ve enerji tasarrufu sağlanacağı sonucuna varılmıştır. Hollanda'daki Upprinting Food firması bayat ekmek, zedelenmiş satılmayan meyve ve sebzeler, restoranlardaki artan gıdaları kullanarak 3D yazdırılmış atıştırılabilir ürünler üreterek yiyeceklerin israf edilmeden geri dönüştürülebileceğini göstermiştir (Boissonneault, 2019).

Meslekleri gereği belirli zamanlarda izole edilmiş bölgelerde çalışma yapmak zorunda olan jeoloji, çevre bilimi ve uzay bilimi ile ilgilenen uzmanlar 3D yazıcıları kullanarak kendi gıdalarını üretebilirler (Boissonneault, 2019). NASA, 2013 yılında 3D yazıcılar ile uzay istasyonlarında isteğe bağlı gıda üretimi için önemli bir proje bütçesi ayırmış (Tersfinsky vd., 2013), böyle bir proje ile uzayda gıda depolama sorununun çözülmesi, astronotların dengeli bir şekilde kalori alımının sağlanması, profesyonel bir personele ihtiyaç duymadan 3D yazıcılar ile çok çeşitli ve istenilen özellikte gıdaların üretiminin sağlanması amaçlanmıştır (Lin, 2015; NASA, 2015). Bu teknoloji ile uzayda nispeten daha basit bir pişirme ve gıdaların yazdırılarak taze bir şekilde tüketilmesi planlanmıştır (Lin, 2015).

Disfaji (yutma ve çiğneme güçlüğü); Alzheimer, Parkinson, beyin felci, Amyotrofik Lateral Skleroz (ALS) gibi hastalıkların sonucu olarak ortaya

çıkan, bireylerin yaşam kalitesini etkileyen önemli bir sorundur (Ortega vd., 2017; Seo vd., 2019). Disfajiden muzdarip bireyler uygun kıvama sahip gıdalar tüketmelidirler. Aksi takdirde boğulma, nefes alamama, aspirasyon pnömonisi gibi sorunlar ortaya çıkabilmektedir (Kouzani vd., 2017). Ayrıca, özellikle yutma güçlüğü çeken yatan hastaların günlük diyetlerindeki protein ve kalori hedeflerine mümkün olan en kısa sürede ulaşılması gerekmektedir (Arsava vd., 2018). Et ve et ürünleri bu hastaların protein ihtiyacının karşılanması için en önemli kaynaklardır. Et doğası gereği sert bir yapıya sahip olmasına rağmen 3D baskısı için formülasyon bileşiminde yapısı modifiye edilebilmekte ve yutma güçlüğü çeken bireylerin tüketebileceği form sağlanabilmektedir (Dick vd., 2019). Günümüzde disfajiden muzdarip bireyler için piyasada kıvamı artırılmış içecekler, meyve ve sebze püreleri ile su katılarak yumuşatılmış gıdalar bulunmaktadır. Fakat, bu gıdaların görünüş, tekstür ve lezzet özellikleri bu bireylerde gıda tüketimi konusunda isteksizliğe neden olmaktadır. 3D baskı teknolojisi ile disfaji sorunu yaşayan kişiler için daha yumuşak tekstürlü, bireylerin ihtiyaç duyduğu besin içeriklerine sahip, görsel çekiciliği artırılmış, sürdürülebilir gıdalar hazırlanabilmektedir (Şekil 3). Böylece, bireylerin iştahsızlık sorunu azaltılıp, gıdaları zevkle tüketmeleri de sağlanacağından yaşam kalitesi artırılabilir (Kouzani vd., 2017). 3D yazıcılar bu amaçla yaşlı ve/veya özel tedavi gören hastaların bulunduğu bakım evlerinde rahatlıkla tercih edilebilecektir.

Çocuklar genellikle, meyve ve sebze yeme açısından çok istekli olmayıp, bu gıdaların şekil, tat, renk, koku ve tekstür özellikleri konusunda oldukça seçicidirler. Halbuki, meyve ve sebzeler vitamin, mineral, antioksidan, lif ve diğer gerekli besin öğelerini içerdikleri için çocukların gelişimi için oldukça değerli gıdalardır. 3D baskı teknolojisi, meyve ve sebzelere ek olarak, bu gıdalarda bulunmayan vücuda faydalı bileşenleri katmanlar arasına sıkıştırarak meyve ve sebze alımını sağlayacak albenili, yeni bir tekstüre sahip, eğlenceli ve/veya besleyici gıdalar üretebilen, çocuk dostu şekiller oluşturma yeteneğine sahip bir teknolojidir (Azam vd., 2018). Kelebek şeklindeki kurabiye üzerine yapılan süslemeler,

ekmek üzerine kuş şeklinde yapılmış çilek reçeli baskısı, kelebek şeklinde yazdırılmış buğday unu ve kültür mantarı içeren atıştırılabilirler, D vitamini ile zenginleştirilmiş ve çeşitli şekillerde yazdırılmış portakal suyu konsantresi gibi gıdalar bu teknoloji ile yazdırılabilmektedir (Azam vd., 2018; Sun vd., 2018; Zhao vd., 2018; Keerthana vd., 2020). Derossi vd. (2017) tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada, beyaz fasulye, kurutulmuş mantar, yağsız süt tozu, askorbik asit, limon suyu, muz ve

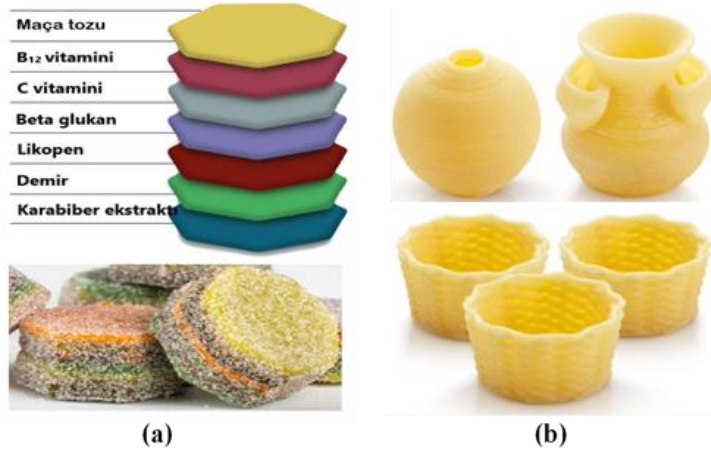
pektin solüsyonu kullanılarak hazırlanmış bir formülasyonun 3D baskısı gerçekleştirilerek çocuklar için demir, kalsiyum ve D vitamini yönünden zengin atıştırılabilir ürünler oluşturulmuştur. Bu teknoloji, et tüketicilerine (özellikle yaşlılar ve çocuklara) yönelik geliştirilmiş dokusu ile içeriği ayarlanarak yüksek kaliteli, fonksiyonel et tabanlı ürünler elde etmede yeni ve heyecan verici bir alternatif sağlamaktadır (Bulut vd., 2019a; Bulut vd., 2019b).



Şekil 3. Tekstürü modifiye edilmiş balık eti, domuz eti, havuç püresi örnekleri (Kouzani vd., 2017; Noort vd., 2017; Dick vd., 2020)

Günümüzde vücut direncini artırmak, saç ve deri onarımına yardımcı olmak, bağışıklık sistemini güçlendirmek, zihin gelişimini desteklemek gibi fonksiyonel işlevlere sahip farklı gıda bileşenleri kullanılarak kişiye özel gıdalar ticari olarak da üretilmeye başlanmıştır. İngiltere’de bulunan Nourished firması tarafından kişinin ihtiyaçları doğrultusunda pek çok alternatif gıda içerisinden seçilen maça turpu (*Lepidium meyenii*) tozu, B₁₂ ve C vitaminleri, beta glukan, likopen, demir ve

karabiber ekstraktı gibi bileşenler ile üretilen 3D yazdırılmış fonksiyonel ürünler Şekil 4(a)’da gösterilmiştir (Nourished, 2019). Benzer şekilde alerjik bünyeye sahip olan kişilerin ihtiyacına uygun olarak özel gıdalar da üretilebilmektedir. Barilla’nın da desteğiyle BluRhapsody firması tarafından ticari olarak üretilen estetik şekilli makarnalar (Şekil 4 (b)) internet sitesi üzerinden satışa sunulmuştur (Wolf, 2019).



Şekil 4. (a) Özel ihtiyaçlar için hazırlanmış, 3D yazdırılmış fonksiyonel gıda örneği (Nourished, 2019), (b) BluRhapsody firması tarafından üretilen makarnalar (BluRhapsody, 2019)

3D yazıcılarla şeker, hamur, çikolata, peynir vb. çeşitli gıdalar ile hem lezzetli hem de görsel olarak çekici şekerlemeler veya yiyecek süslemeleri yazdırılabilmektedir. Bu sistemler kullanılarak birbirine geçen tatlılar, çeşitli şeker heykelleri ve

bütün haldeki düğün pastaları gibi karmaşık yapılar oluşturulabilmektedir (Liu vd., 2017). Şekil 5'te 3D yazıcıda yazdırılmış çikolata, reçel, portakal suyu konsantresi ve makarna örnekleri verilmiştir (Noort vd., 2017).



Şekil 5. 3D yazdırılmış albenili ürünler (Noort vd., 2017; Azam vd., 2018; Zhao vd., 2018)

GELECEKTE 3D GIDA YAZICILARI

Profesyonel 3D yazıcılar, yeni gıda malzemeleri, tasarım ve 3D baskı süreçleri arasındaki entegrasyonla birlikte, 3D gıda baskı çalışmalarına olan eğilimin önümüzdeki yıllarda artarak devam etmesi beklenmektedir. FAO'nun yayınladığı verilere göre dünya nüfusunun 2050 yılına kadar 9.1 milyara ulaşacağı öngörülmektedir (FAO, 2019). Artan dünya nüfusu, iklim değişikliği, su kıtlığı ve gıda israfı gibi konular gıda güvenliği için ciddi bir tehdit oluşturmakta, gelecekte dünya nüfusunun nasıl besleneceği ile ilgili kaygılar da gündemden güne artmaktadır. 3D gıda baskı teknolojisi bu riskleri ve kaygıları azaltmada önemli bir rol oynama potansiyeline sahiptir.

İmalat sanayiini inşa ederken fiziksel altyapı, makine ve teçhizat masrafları, personel ihtiyaçları vb. giderleri karşılamaya ihtiyaç vardır. Bu masraflar gelişmekte olan ülkelerde imalat yapmak için çoğu zaman bir engel teşkil etmektedir. 3D baskı, sürdürülebilir kalkınma için alternatif bir yol sunabilir ve gelişmekte olan ülkelerin önemli fiziksel altyapı yatırımlarına ihtiyaç duymadan endüstriyel rekabet güçlerini geliştirmelerine yardımcı olabilir. 3D baskı teknolojisi, zaman

içerisinde bireysel serbest çalışanlara ve küçük ölçekli üreticilere de iş fırsatları sunacaktır (Fuldaer, 2019).

Hücre kültürü teknolojisi 3D baskı teknolojisine entegre edilerek lezzeti ve tekstürü hayvan etine benzeyen et ve et ürünleri oluşturulabilmektedir. Bu sayede, 3D gıda baskı teknolojisinin hayvan refahı korunarak, su israfı ve çevreye karbon salınımı olmadan dünya gıda krizinin çözümüne yardımcı olacağı, böylece çevreye verilen zararın azaltılacağı tahmin edilmektedir (Atlantic Council, 2011). Fonksiyonel gıdalar kapsamında 3D baskı teknolojisi ile yağ, tuz ve şeker içeriği azaltılmış ürünler üretilerek bireylerin yaşam kalitesi iyileştirilebilir. Gıdaların kişiselleştirilmesinin yanı sıra, yazıcının ilgili ayarları yapılarak bireyler için oluşturulacak gıdalarda porsiyon kontrolünün de sağlanabileceği düşünülmektedir (Rubio ve Hurtado, 2019; Caulier vd., 2020).

Otomat makineleri şeklinde olabilen 3D gıda yazıcıları okullar, kütüphaneler, huzurevleri, hastaneler, tren istasyonları, alışveriş merkezleri vb. yerlerde taze hazırlanmış, kişiselleştirilmiş gıdaların oluşturulabilmesine olanak sağlayacaktır.

Yakın gelecekte 3D yazıcılara internet üzerinden bağlı herhangi bir cihaz kullanılarak doğrudan kullanıcı hesabından sipariş vermek de mümkün olacaktır (Rubio ve Hurtado, 2019).

3D gıda baskısı, teknolojinin sunduğu birçok avantaja rağmen hem teknolojik hem de sosyal açıdan zorluklarla karşı karşıyadır. Teknolojik açıdan değerlendirildiğinde, gıda endüstrisinin dikkatini çeken, hızla gelişen bu teknolojinin endüstriye entegre edilebilir şekilde ölçeklendirilmesine ihtiyaç vardır. Ayrıca, 3D yazdırılan gıda formülasyonuna bağlı olarak, yazıcı besleme sistemlerinin ve baskı için sıcaklık sistemlerinin kontrollerinin yapılması, baskı platformunun ve yazıcı başlıklarının baskıya uygun şekilde ayarlanması gerekmektedir. Bunların yanı sıra, gıda baskısı gerçekleştirilirken mikrobiyel stabilitenin ve gıda güvenliğinin sağlanması da ele alınması gereken bir diğer konudur. Beslenme kalitesini, lezzetini ve güvenliğini iyileştirmek için gıdaların çoğunun baskı sonrası ayrı bir işlemden geçirilmesi gerekecektir. Sosyal açıdan bakıldığında ise tüm yeni teknolojilerde olduğu gibi, imalat işlerini azaltacak, bu dezavantaj özelliklerle, insan iş gücü maliyetinin düşük olduğu ülkelerin ekonomilerinde olumsuz bir etki yapacaktır (Akben, 2017). Sosyal açıdan bir diğer dezavantaj da tüketicilerin “3D baskı” terimine olan yaklaşımlarıdır. Lupton ve Turner (2017) tarafından yürütülen bir çalışmada, 3D yazdırılmış çeşitli gıdaların 30 panelist tarafından değerlendirilmesi istenmiş, tüketicilerin yazdırılan gıdalara karşı olan tutumları incelenmiştir. Bazı katılımcılar 3D yazdırılmış gıdaların bakteri yükünün çok yüksek olduğundan endişe duyarken, diğer bir grup katılımcı 3D gıda baskısında renkli mürekkepler, kimyasallar ve plastik gibi malzemelerin kullanıldığından endişe duyduklarını belirtmişlerdir. Manstan ve McSweeney (2020) tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada, 3D yazdırılmış kurabiye, pizza, köfte ve patates püresi ürünlerinin 329 tüketici tarafından kabul edilebilirliği test edilmiştir. İlk olarak tüketicilerin 3D gıda baskısı teknolojisi ve 3D yazdırılan ürünler karşısındaki tutumlarını belirlemek için anket yapılmış, bu anketten elde edilen yanıtlara göre üç grup belirlenmiştir. Birinci grupta, 3D gıda baskısı hakkında daha fazla bilgi edinmek

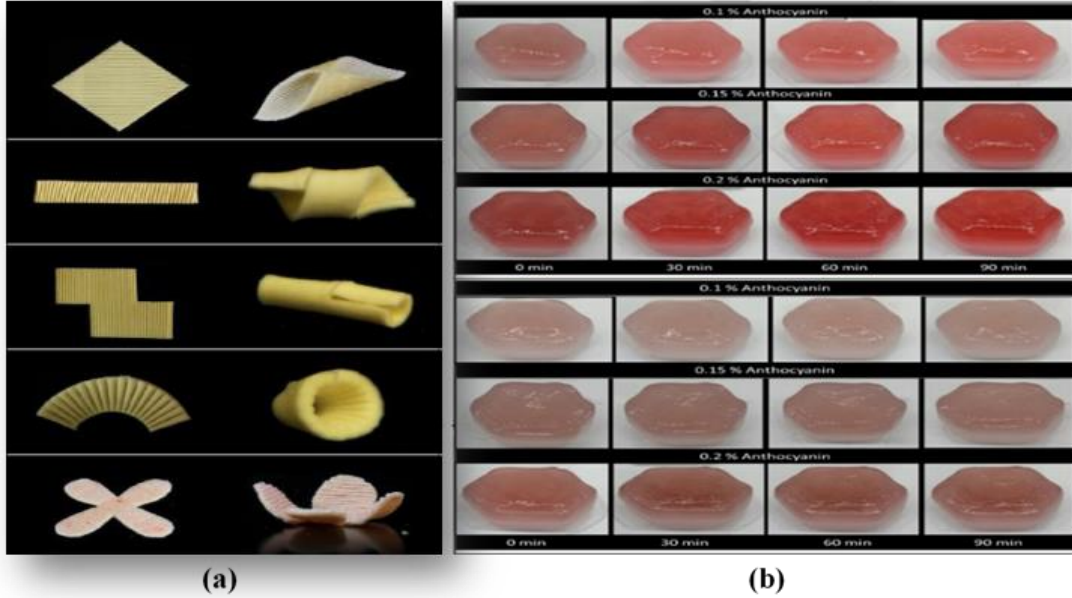
isteyen ve bu teknolojinin ürün maliyetini düşürebileceğine ve yararları arttırabileceğine inanan 140 katılımcı; ikinci grupta, 3D yazdırılmış gıdaları denemekten heyecan duymayan 98 katılımcı; üçüncü grupta ise, 3D yazdırılan ürünlerin kabul edilemez olduğuna ve bu gıdaların tüketmek için güvenilir olmadığına inanan 91 katılımcı yer almıştır. Mantihal vd. (2019) tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada, tekstürü modifiye edilerek 3D yazdırılmış çikolatanın tercih durumu ve tüketici algısı üzerine iki test gerçekleştirilmiştir. İlk testte, otuz yarı eğitimli panelistten sırasıyla %25, %50 ve %100 dolgu yüzdesine sahip bal peteği desenli olarak 3D yazdırılmış üç adet çikolata örneğinde görünüş ve sertlik özelliklerine bağlı tercihlerini belirtmeleri; ikinci testte ise aynı panelistlere %100 dolgu yüzdesine sahip 3D yazdırılmış ürün ile ticari çikolata örneği arasındaki tercihlerini ifade etmeleri istenmiştir. Sertlik için genel tercihlerde önemli bir fark olmadığı; ancak panelistlerin, %100 dolguya kıyasla %25 ve %50 dolgu yüzdesine sahip örneklerin görünüşünü daha çok tercih ettikleri görülmüştür. Ayrıca, ticari ve %100 dolgu örnekleri arasında tercih açısından önemli bir fark belirlenmemiştir.

Son yıllarda oldukça yoğun bir şekilde araştırılan 3D baskı teknolojisinin her yeni teknolojiye olduğu gibi geliştirilmeye ihtiyacı vardır. 3D baskı teknolojisinin eksik yönlerini tamamlamak amacıyla geliştirilen 4D baskı, ilk kez 2013 yılında ortaya atılmış yeni bir teknolojidir (Miao vd., 2017). 4D baskı teknolojisi, 3D baskının devamı niteliğinde bir teknoloji olup 3D baskıya çok benzer bir teknoloji kullanılmaktadır. Ancak nem, pH, sıcaklık gibi parametreler değiştirilerek yazdırılan materyallerin şekli, duyu özellikleri (renk, tat ve lezzet) ve işlevselliği istenildiği gibi değiştirilebilmektedir (Şekil 6). Bu değişim dördüncü boyut olarak nitelendirilmektedir (Javaid ve Haleem, 2019).

4D yazdırılan gıdaların özelliklerinin zaman içerisinde değişebilir olması özellikle iştahsız çocukların yemek deneyimlerini daha eğlenceli bir hale getirebilir. 4D kavramının temelleri giderek daha net hale geldikçe tıp, kimya, malzeme bilimi ve gıda gibi birçok alanda uygulaması artacaktır

(Truby ve Lewis, 2016; Miao vd., 2017). Kompozit malzemelerde 4D baskının kullanıldığı güncel çalışmalar bulunmaktadır (Hoa ve Cai, 2020; Oladapo vd., 2020; Shao vd., 2020). Bu

teknoloji mühendislerin, tasarımcıların hayal gücünü harekete geçirerek yeni ürünlerin geliştirilmesi ve yeni fikirlerin uygulanması için yardımcı olacaktır.



Şekil 6. 4D teknoloji kullanılarak oluşturulan örneklerde (a) sıcaklık etkisiyle şekilde, (b) süre ve antosiyanin konsantrasyonu etkisiyle renkte meydana gelen değişim (Ghazel vd., 2019; Tao vd., 2019)

SONUÇ

Yapılan araştırmalar doğrultusunda 3D gıda yazıcıları ile gerçekleştirilen çalışmaların hızla devam ettiği ve gelecekteki kullanım potansiyelinin oldukça yüksek olduğu görülmektedir. 3D gıda baskı teknolojisi, kişiye özel gıdaların üretimi, gıdaların raf ömrünü uzatma, yeni tekstür ve içeriğe sahip fonksiyonel ürünlerin üretimi gibi avantajlarından ötürü gıda teknolojisinde yeni ve ilgi çekici bir alternatif sağlamaktadır. Ham madde kayıplarının azaltılması ve atıkların fonksiyonel gıdaların üretimine dahil edilebilir olması, karbon ayak izini azaltması, prototip üretilirken kişi veya işletmelere zaman ve maliyet tasarrufu sağlanması gibi avantajları sebebiyle gelecek yıllarda gıda endüstrisinin daha çok ilgisini çekeceği ön görülmektedir. En yeni teknolojilerle birlikte 3D gıda yazıcılarının gelişmesi, yazdırılabilir gıda formülasyonlarının iyileştirilmesi, 4D baskı teknolojisinin ilerlemesi ve yazdırılacak ürün tasarımlarının çeşitlendirilmesi ile 3D gıda yazıcılarının kullanımında bir artış gözleneceği

aşıkârdır. İnsanların yaşam kalitesini artırmak ve sürdürülebilir kalkınmayı hızlandırmak için toplumların teknolojiyi kullanarak iş birliği içinde olmasının sağlanması amacıyla ortaya çıkan Toplum 5.0 kavramı içerisinde 3D gıda yazıcılarının gelecekte daha çok yer alacağı düşünülmektedir.

ÇIKAR ÇATIŞMASI BEYANI

Yazarların, başka kişiler ve/veya kurumlar ile çıkar çatışması bulunmamaktadır.

YAZAR KATKILARI

KC ve EGB makaleyi birlikte planlamış, yazım, inceleme ve düzenleme aşamalarında katkıda bulunarak, son halini okumuş ve onaylamışlardır.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma, Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) tarafından desteklenmiştir (Proje No: 218 O 017).

KAYNAKLAR

- Aday,S., Aday, M.S. (2020). 3 Boyutlu yazıcılann gıda endüstrisinde kullanımı. Türkiye 13. Gıda Kongresi, 21-23 Ekim 2020, Çanakkale, Türkiye, 444 s.
- Akben, İ. (2017). 3 Boyutlu yazıcılar ve tedarik zincirine etkileri. *JAVStudies*, 3(10): 20–35, doi: 10.23929/javs.170.
- Arlı, B., Demirbaş, Y.K. (2015). *Uygulamalarla 3 Boyutlu Yazıcı Yapımı ve Kullanımı*. Abaküs Kitap Yayınevi, Fatih, İstanbul, 272 s. ISBN-13 :978-6059129022.
- Arsava, E.M., Aydoğdu, İ., Güngör, L., Togay Işııkay, C., Yaka, E. (2018). İnme hastalarında nütrisyonel yaklaşım ve tedavi, Türkiye için uzman görüşü. *Türk Nöroloji Dergisi*, 24: 226-242. doi: 10.4274/tnd.92603.
- ArtıBoyut (2020). 3D Yazıcı-Basım yapılırken dikkat edilmesi gerekenler. <https://www.artiboyut.com./index.php/tr/bilgi-bankasi/48-3d-%20yazici-basimyapilirken-dikkat-edilmesi-gerekenler> (Erişim Tarihi: 09 Eylül 2020).
- Atlantic Council (2011). Strategic foresight report-Could 3D printing change the World? Technologies, potential, and implications of additive manufacturing. Washington DC, the USA.
- Azam, R.S.M., Zhang, M., Bhandari, B., Yang, C. (2018). Effect of different gums on features of 3D printed object based on vitamin-d enriched orange concentrate. *Food Biophys.*, 13(3): 250-262. doi: 10.1007/s11483-018-9531-x.
- Bakan, İ., Erşahan, B., Kefe, İ., Bayat, M. (2011). Kamu ve özel hastanelerde tedavi gören hastaların sağlıkta hizmet kalitesine ilişkin algılamaları. *KSÜ İİBF Dergisi*, 1(2): 1-16.
- Berman, B., Zarb, F.G., Hall, W. (2012). 3-D printing: the new industrial revolution. *Bus Horiz.*, 55(2): 155–162. doi: 10.1016/j.bushor.2011.11.003.
- BluRhapsody. (2019). Shop. <https://blurhapsody.com/shop-pasta-3d/> (Accessed: 28 October 2020).
- Boissonneault, T. (2019). Upprinting food transforms food waste into edible 3D printed snacks. <https://www.3dprintingmedia.network/upprinting-food-food-waste-edible-3d-printed-snacks/> (Accessed: 01 October 2020).
- Bulut, E.G. (2019). Üç Boyutlu (3D) Gıda Yazıcısı Kullanılarak Fonksiyonel Tavuk Eti Ürünü Üretimi. Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi, Ankara, Türkiye, 94 s.
- Bulut, E.G., van Bommel, K., Candoğan, K. (2019a). 3B yazıcı kullanılarak fonksiyonel tavuk eti ürünü üretimi. 5. Uluslararası Beyaz Et Kongresi, 24-28 Nisan, Manavgat, Türkiye, 95-99 s.
- Bulut, E.G., van Bommel, K., Candoğan, K. (2019b). Development of a fuctional chicken meat-based snack by 3D food printing: effects of starch addition and cooking methods. XVIII European Symposium on the Quality of Eggs and Egg Products and XXIV European Symposium on the Quality of Poultry Meat, 23-26 June, Book of Abstracts, Çeşme, Turkey, 153 p.
- Caulier, S., Doets, E., Noort, M. (2020). An exploratory consumer study of 3D printed food perception in a real-lifemilitary setting. *Food Qual Pref.*, 86: 104001. doi:10.1016/j.foodqual.2020.104001.
- Çelik, D. (2015). Üç Boyutlu Yazıcı Tasarımı, Prototipi ve Tersine Mühendislik Uygulamaları. Karabük Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Endüstriyel Tasarım Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi, Karabük, Türkiye, 220 s.
- Dankar, I., Haddarah, A., Omar, F.E.L., Sepulcre, F., Pujola, M. (2018). 3D printing technology: The new era for food customization and elaboration. *Trends Food Sci Technol.*, 75: 231-242. doi: 10.1016/j.tifs.2018.03.018.
- Derossi, A., Caporizzi, R., Azzollini, D., Severini, C. (2017). Application of 3D printing for customized food. A case on the development of a fruit-based snack for children. *J. Food Eng.*, 5(2): 65–75. doi: 10.1016/j.jfoodeng.2017.05.015.

- Desktop Machinery (2020). Wiiibox Sweetin. <https://www.desktopmachinery.com/product/wiiibox-sweetin/> (Accessed: 10 Eylül 2020).
- Dick, A., Bhandari, B., Prakash, S. (2019). 3D printing of meat. *Meat Sci.*, 153: 35-44. doi: 10.1016/j.meatsci.2019.03.005.
- Dick, A., Bhandari, B., Dong, X., Prakash, S. (2020). Feasibility study of hydrocolloid incorporated 3D printed pork as dysphagia food. *Food Hydrocoll.*, 107: 105940. doi: 10.1016/j.foodhyd.2020.105940.
- FAO (2009). How to Feed the World in 2050. http://www.fao.org/fileadmin/templates/wsfs/docs/expert_paper/How_to_Feed_the_World_in_2050.pdf (Accessed: 17 Eylül 2020).
- Feng, P., Mneg, X., Chen, J.F., Ye, L. (2015). Mechanical properties of structures 3D printed with cementitious powders. *Constr Build Mater.*, 93: 486-497. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2015.05.132.
- FoodBot (2020). Foodbot D2 multi ingredient dual head food 3D printer. <https://www.3dprintersonlinestore.com/foodbot-d2-food-3d-printer> (Accessed: 10 Eylül 2020).
- Fuldauer, E. 2019. 3D printing will boost sustainable development. <https://www.smartcitylab.com/blog/digital-transformation/3d-printing-will-boost-sustainable-development/> (Accessed: 11 Ekim 2020).
- Ghazel, A.F., Zhang, M., Liu, Z. (2019). Spontaneous color change of 3D printed healthy food product over time after printing as a novel application for 4D food printing. *Food Bioproc Tech.*, 12: 1627-1645. doi: 10.1007/s11947-019-02327-6.
- Godoi, F.C., Prakash, S., Bhandari, B.R. (2016). 3D printing technologies applied for food design: Status and prospects. *J Food Eng.*, 179: 44–54. doi: 10.1016/j.jfoodeng.2016.01.025.
- Godoi, F.C., Bhandari, B.R., Prakash, S., Zhang, M. (2019). An introduction to the principles of 3D food printing. In: *Fundamentals of 3D Food Printing and Applications*, Godoi, F.C. (ed.), Bhandari, B.R. (ed.), Prakash, S. (ed.), Zhang, M. (ed.), Academic Press, London, the UK, pp. 1-18. ISBN: 012814565X, 9780128145654.
- Hoa, S.V., Cai, X. (2020). Twisted composite structures made by 4D printing method. *Compos Struct.*, 238: 111883. doi: 10.1016/j.compstruct.2020.111883.
- Holland, S., Tuck, C., Foster, T. (2018). Selective recrystallization of cellulose composite powders and microstructure creation through 3D binder jetting. *Carbohydr Polym.*, 200: 229-238. doi: 10.1016/j.carbpol.2018.07.064.
- Huang, M., Zhang, M., Bhandari, B. (2019). Fabrication of gel-like emulsions with whey protein isolate using microfluidization: Rheological properties and 3D printing performance. *Food Bioproc Tech.*, 12: 1185-1196. doi: 10.1007/s11947-019-02344-5.
- Hull, CW.1984. Apparatus for production of three-dimensional objects by stereolithography. Google Patents. US4575330A.
- Izdebska, J., Zolek-Tryznowska, Z. (2016). 3D food printing – facts and future. *Agro Food Industry Hi Tech.*, 27(2): 33-36.
- Javaid, M., A. Haleem. (2019). 4D printing applications in medical field: A brief review. *Clin Epidemiol Glob Health.*, 7(3): 317–321. doi: 10.1016/j.cegh.2018.09.007.
- Keerthana, K., Anukiruthika, T., Moses, J.A., Anandharamakrishnan, C. (2020). Development of fiber-enriched 3D printed snacks from alternative foods: A study on button mushroom. *J Food Eng.*, 287: 110116. doi: 10.1016/j.jfoodeng.2020.110116.
- Kouzani, A.Z., Adams, S.J., Whyte, D., Oliver, R., Hemsley, B., Palmer, S., Balandin, S. (2017). 3D Printing of food for people with swallowing difficulties. The International Conference on Design and Technology, 05–08 December, Geelong, Australia, 23–29 p.
- Lin, C. (2015). 3D food printing: A taste of the future. *J Food Sci Educ.*, 14(3): 86–87. doi: 10.1111/1541-4329.12061.
- Liu, Z., Zhang, M., Bhandari, B., Wang, Y. (2017). 3D printing: Printing precision and application in

- food sector. *Trends Food Sci Technol.*, 69(A): 83-94. doi: 10.1016/j.tifs.2017.08.018.
- Liu Z, Bhandari B, Prakash S, Zhang M. (2018). Creation of internal structure of mashed potato construct by 3D printing and its textural properties. *Food Res Int.*, 111: 534-543. doi: 10.1016/j.foodres.2018.05.075.
- Liu, Y., Yu, Y., Liu, C., Regenstein, J.M., Liu, X., Zhou, P. (2019a). Rheological and mechanical behavior of milk protein composite gel for extrusion-based 3D food printing. *LWT-Food Sci Technol.*, 102: 338-346. doi: 10.1016/j.lwt.2018.12.053.
- Liu, Y., Zhang, W., Wang, K., Bao, Y., Renstein, J.M., Zhou, P. (2019b). Fabrication of gel-like emulsions with whey protein isolate using microfluidization: Rheological properties and 3D printing performance. *Food Bioproc Tech.*, 12: 1967-1979. doi: 10.1007/s11947-019-02344-5.
- Lopez Galdeano, J.A. (2015). 3D Printing Food: The Sustainable Future. Master Thesis, Kaunas University, Kaunas, Lithuania, 104 p.
- Lupton, D., Turner, B. (2017). Both fascinating and disturbing: Consumer responses to 3D food printing and implications for food activism, In: *Digital Food Activism*, Schneider, T. (ed.), Eli, K.(ed.), Dolan, C.(ed.), Ulijaszek, S. (ed.), Taylor & Francis Group, Routledge, the UK, pp. 150-167. doi: 10.4324/9781315109930.
- Manstan, T., McSweeney, M.B. (2020). Consumers' attitudes towards and acceptance of 3D printed foods in comparison with conventional food products. *J. Food Sci Technol.*, 55: 323-331. doi: 10.1111/ijfs.14292.
- Mantihal, S., Prakash, S., Bhandari, B. (2019). Texture-modified 3D printed dark chocolate: Sensory evaluation and consumer perception study. *J. Texture Stud.*, 50: 386-399. doi: 10.1111/jtxs.12472.
- Miao, S., Castro, N., Nowicki, M., Xia, L., Cui, H., Zhou, X., Zhu, W., Lee, S.J., Sarkar, K., Vozzi, G., Tabata, Y., Fisher, J., Zhang, L.G. (2017). 4D printing of polymeric materials for tissue and organ regeneration. *Mater Today*, 20(10): 577-591. doi: 10.1016/j.mattod.2017.06.005.
- Nachal, N., Moses, J. A., Karthik, P., Anandharamakrishnan, C. (2019). Applications of 3D printing in food processing. *Food Eng Rev.*, 11: 123-141. doi: 10.1007/s12393-019-09199-8.
- NASA (2015). 3D food printer in space. <https://open.nasa.gov/innovation-space/3d-food-printer-in-space/> (Accessed: 30 Eylül 2020).
- Noort, M. W. J., van Bommel, K., Renzetti, S. (2017). 3D-printed cereal foods. *Cereal Foods World*, 62(6): 272-277. doi: 10.1094/CFW-62-6-0272.
- Nourished (2019). Nourished lab. <https://get-nourished.com/pages/lab> (Accessed: 13 Haziran 2020).
- Oladapo, B.I., Oshin, E.A., Olawumi, A.M. (2020). Nanostructural computation of 4D printing carboxymethylcellulose (CMC) composite. *Nano-Struct. Nano-Objects*, 21: 100423. doi: 10.1016/j.nanoso.2020.100423.
- Ortega, O., Martin, A., Clave, P. (2017). Diagnosis and management of oropharyngeal dysphagia among older persons, state of the art. *J Am Med Dir Assoc.*, 18(7): 576-582. doi: 10.1016/j.jamda.2017.02.015.
- Ötleş, S. (2016). Gıda sektöründe üç boyutlu yazıcıların kullanım olanakları. *Dünya Gıda*, 2016(11): 110-114.
- Pallottino, F., Hakola, L., Costa, C., Antonucci, F., Figorilli, S., Seisto, A., Menesatti, P. (2016). Printing on food or food printing: A review. *Food Bioproc Tech.*, 9(5): 725-733. doi: 10.1007/s11947-016-1692-3.
- Prakash, S., Bhandari, B.R., Godoi, F.C., Zhang, M. (2019). Future outlook of 3D food printing. In: *Fundamentals of 3D Food Printing and Applications*, Godoi, F.C. (ed.), Bhandari, B.R. (ed.), Prakash, S. (ed.), Zhang, M. (ed.), Academic Press, London, the UK, pp. 373-381. ISBN: 012814565X, 9780128145654.
- Rubio, E., Hurtado, S. (2019). 3D food printing technology at home, domestic application, In: *Fundamentals of 3D Food Printing and Applications*, Godoi, F.C. (ed.), Bhandari, B.R. (ed.), Prakash, S. (ed.), Zhang, M. (ed.), Academic Press, London,

- the UK, pp. 289-329. ISBN: 012814565X, 9780128145654.
- Seo, H.G., Yi, Y.G., Choi, YA, Leigh, J., Yi, Y., Kim, K., Bang, M.S. (2019). Oropharyngeal dysphagia in adults with dyskinetic cerebral palsy and cervical dystonia: A preliminary study. *Arch Phys Med Rehabil.*, 100(3): 495-500. doi: 10.1016/j.apmr.2018.05.024.
- Sezer, D., Taş, T.K. (2012). Türkiye'de fonksiyonel gıdaların tüketim araştırmaları, ürün çeşitliliği ve yasal düzenlemeler. Türkiye 11. Gıda Kongresi, 18 Kasım 2012, Hatay, Türkiye, 41 s.
- Shao, LH., Zhao, B., Zhang, Q., Xing, Y., Zhang, K. (2020). 4D printing composite with electrically controlled local deformation. *Extreme Mech Lett.*, 39: 100793. doi: 10.1016/j.eml.2020.100793.
- Shellabear, M., Nyrhila, O. (2004). DMLS-Development history and state of the art. Proceedings of the Fourth Laser Assisted Net Shape Engineering (LANE), 21-24 September, Erlangen, Germany, 393-404 p.
- Southerland, D., Walters, P., Huson, D. (2011). Edible 3D printing. Proceeding of NIP & Digital Fabrication Conference (7th International), Society for Imaging Science and Technology, 2-6 October, Vol 2, Minneapolis, the USA, 819-822 p.
- Sun, J., Peng, Z., Zhou, W., Fuh, J.Y.H., Hong, G.S., Chiu, A. (2015a). A review on 3D printing for customized food fabrication. *Procedia Manuf.*, 1: 308-319. doi: 10.1016/j.promfg.2015.09.057.
- Sun, J., Zhou, W., Huang, D., Fuh, J.Y.H., Hong, G.S. (2015b). An overview of 3D printing technologies for food fabrication. *Food Bioproc Tech.*, 8(8): 1605-1615. doi: 10.1007/s11947-015-1528-6.
- Sun, J., Peng, Z., Yan, L., Fuh, J.Y.H., Hong, G.S. (2015c). 3D food printing-An innovative way of mass customization in food fabrication. *Int J. Bioprinting*, 1(1): 27-38. doi: 10.18063/IJB.2015.01.006.
- Sun, J., Zhou, W., Yan, L., Huang, D., Lin, LY. (2018). Extrusion-based food printing for digitalized food design and nutrition control. *J. Food Eng.*, 220: 1-11. doi: 10.1016/j.jfoodeng.2017.02.028.
- Tan, C., Yan Toh, W., Wong, G., Li, L. (2018). Extrusion-based 3D food printing – Materials and machines, *Int J. Bioprinting*, 4(2): 143. doi: 10.18063/ijb.v4i2.143.
- Tao, Y., Do, Y., Yang, H., Lee, YC., Wang, G., Mondoa, C., Cui, J., Wang, W. (2019). Morphlour: Personalized flour-based morphing food induced by dehydration or hydration method. Proceedings of the 32nd Annual ACM Symposium on User Interface Software and Technology, 20-23 October, Louisiana, the USA, 329-340 p.
- Terfansky, M., Thangavelu, M., Fritz, B., Khoshnevis, B. (2013). 3D printing of food for space missions. AIAA SPACE 2013 Conference and Exposition, 10-12 September, San Diego, the USA. doi: 10.2514/6.20135346.
- Truby, R.L., Lewis, J.A. (2016). Printing soft matter in three dimensions. *Nature*, 540: 371-378. doi: 10.1038/nature21003.
- Vancauwenberghe, V., Delele, M.A., Vanbiervliet, J., Aregawi, W., Verboven, P., Lammertyn, J., Nicolai, B. (2018). Model-based design and validation of food texture of 3D printed pectin-based food simulants. *J. Food Eng.*, 231: 72-82. doi: 10.1016/j.jfoodeng.2018.03.010.
- Wang, L., Zhang, M., Bhandari, Yang, C. (2018). Investigation on fish surimi gel as promising food material for 3D printing. *J. Food Eng.*, 220: 101-108. doi: 10.1016/j.jfoodeng.2017.02.029.
- Warner, E.L., Norton, L.T., Mills, T.B. (2019). Comparing the viscoelastic properties of gelatin and different concentrations of kappa-carrageenan mixtures for additive manufacturing applications. *J. Food Eng.*, 246: 58-66. doi: 10.1016/j.jfoodeng.2018.10.033.
- Whitaker, M. (2014). The history of 3D printing in healthcare. *Ann R Coll Surg Engl.*, 96(7): 228-229. doi: 10.1308/147363514X13990346756481.
- Wolf, M. (2019). Barilla-backed BluRhapsody to launch 3D pasta printing E-commerce service in 2019. <https://thespoon.tech/barilla-backed-blurhapsody-to-launch-3d-pasta-printing-e->

commerce-service-in-2019/ (Accessed: 02 October 2020).

Yang, F., Zhang, M., Bhandari, B. (2015). Recent development in 3D food printing. *Crit Rev Food Sci Nutr.*, 57(14): 3145–3153. doi: 10.1080/10408398.2015.1094732.

Zhao, H., Wang, J., Ren, X., Li, J., Yang, YL., Jin, X. (2018). Personalized food printing for portrait images. *Comput Graph.*, 70: 188-197. doi: 10.1016/j.cag.2017.07.012.

GELENEKSEL VE ULTRASONİK YÖNTEMLERLE VIŞNE POSASI ANTOSİYANİNLERİNİN EKSTRAKSİYONU

Aslıhan Demirdöven^{1*}, Kader Tokatlı², Yeter Korkmaz³

¹Tokat Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Tokat, Türkiye

²Tokat Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Fakültesi, Beslenme ve Diyetetik Bölümü, Tokat, Türkiye

³Tarım ve Orman Bakanlığı, Tokat İl Tarım ve Orman Müdürlüğü, Tokat, Türkiye

Geliş / Received: 16.10.2020; Kabul / Accepted: 23.12.2020; Online baskı / Published online: 05.01.2021

Demirdöven, A., Tokatlı, K., Korkmaz, Y. (2021). Geleneksel ve ultrasonik yöntemlerle vişne posası antosiyaninlerinin ekstraksiyonu. *GIDA* (2021) 46(1) 168-179 doi: 10.15237/gida. GD20119.

Demirdöven, A., Tokatlı, K., Korkmaz, Y. (2021). Extraction of sour cherry pomace anthocyanins by conventional and ultrasonic methods. *GIDA* (2021) 46(1) 168-179 doi: 10.15237/gida. GD20119.

ÖZ

Çalışmada, geleneksel ve ultrasonik ekstraksiyon uygulamalarıyla vişne posası antosiyanin ekstraktı üretimi amaçlanmıştır. İlk aşamada ekstraksiyon için uygun örnek ve solvent miktarları 'katı sıvı özütleme' yöntemi kullanılarak belirlenmiş ve denemeler 1:15; örnek:solvent (etanol) oranıyla yürütülmüştür. Ekstraksiyon işlem koşullarının belirlenmesinde üç farklı süre (20, 40, 60 dakika) ve üç farklı sıcaklıkta (40, 60, 80 °C) geleneksel ve ultrasonik ekstraksiyon yöntemleriyle denemeler gerçekleştirilmiştir. Uygun ekstraksiyon koşulları olarak belirlenen 40 °C sıcaklık 40 ve 60 dakikalık sürelerde, antosiyanin ekstraktları üretilmiş ve ekstraktlar toplam antosiyanin, toplam fenolik madde, antioksidan kapasite (ABTS), pH, toplam kuru madde, suda çözünür kuru madde, titrasyon asitliği ve renk açısından kıyaslanmıştır. Sonuç olarak, antosiyanin içerikleri açısından en yüksek antosiyanin içeriğine 40°C sıcaklık 40 dakika sürede ultrasonik yöntemle elde edilen ekstraktların sahip olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, antioksidan kapasite, toplam fenolik madde içeriği ve renk değerleri bakımından ultrasonik yöntemin üstün olduğu saptanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Vişne posası, Antosiyanin, Ekstraksiyon, Geleneksel, Ultrason.

EXTRACTION OF SOUR CHERRY POMACE ANTHOCYANINS BY CONVENTIONAL AND ULTRASONIC METHODS

ABSTRACT

In this study, production of sour cherry pomace anthocyanin extracts with conventional and ultrasonic methods were investigated. Firstly, the appropriate amount of sample and solvent was determined by using 'solid-liquid extraction method' and in trials the rate of 1:15; sample-solvent (ethanol) was used. In the determination of extraction process conditions, trials were carried out in three different durations (20, 40, 60 minutes) and three different temperatures (40, 60, 80°C). Appropriate extraction conditions were determined as, 40°C and 40, 60 minutes. In obtained extracts, total anthocyanin, total phenolic, antioxidant capacity (ABTS), pH, total dry material, water

* Yazışmalardan sorumlu yazar / Corresponding author

✉: aslihan.demirdoven@gop.edu.tr,

☎: (+90) 356 252 1616-2899

☎: (+90) 356 252 1729

Aslıhan DEMİRDÖVEN; ORCID no: 0000-0003-1246-9132

Kader TOKATLI; ORCID no: 0000-0002-3837-0248

Yeter KORKMAZ; ORCID no: 0000-0003-1434-3656

soluble mater, titratable acidity and color values were compared. Consequently, it was determined that in terms of anthocyanin contents, extracts which were produced with ultrasonic technique at 40°C and 40 minutes have the highest anthocyanin contents. Also, it was detected that ultrasonic technique is superior in terms of antioxidant capacity, phenolic content, and color rates.

Key words: Sour cherry pomace, Anthocyanin, Extraction, Conventional, Ultrasound.

GİRİŞ

Antosiyaninler, meyve, sebze ve çiçeklerin kendilerine özgü pembe, kırmızı, eflatun, mavi ve mor tonlarındaki çeşitli renklerinden sorumlu polifenolik bileşiklerdir (Cemeroğlu vd., 2001); en önemli fonksiyonları bitkisel ürün veya bitkilere renk verme yetenekleridir (Chen vd., 2007). Antosiyaninler gıda ve farmakoloji alanlarında doğal renklendirici olarak kullanılmaktadır. Doğal renklendirici olarak antosiyaninlerin en yaygın kaynakları üzüm, mürver meyvesi, kuş üzümü ve kara havuçtur (MAcDougall, 2002; Kırca, 2004; Yıldız ve Toprak, 2009). Gıda endüstrisinde sentetik renklendiricilerin yerine, doğal pigmentlerin kullanılması yönünde artan bir eğilim görülmektedir (Spears, 1988). Ayrıca antosiyaninlerin antimikrobiyal ve antioksidan etkilerinin yüksek olması nedeniyle de kullanım alanları mevcuttur. Bu gibi nedenlerle antosiyanin içeriği yüksek bitkisel kaynaklardan antosiyaninlerin ekstraksiyonu önem taşımaktadır.

Gıda işleminin değişik aşamalarında çeşitli katı veya sıvı atıklar açığa çıkmaktadır. Meyve işleme tesislerinde en fazla karşılaşılan atıklar ise kabuk, posa ve çekirdektir. Vişne sofralık olarak tüketilmekten çok meyve suyu, şurup, reçel, marmelat, komposto ve likör gibi ürünlere işlenerek değerlendirilmektedir. Vişne atıkları ise bu gibi ürünlerin üretimi sırasında oluşan bir yan üründür ve vişne meyvesinin %13.2'lik kısmını çekirdek, %5.8'lik kısmını sap, %10'luk kısmını ise posa oluşturmaktadır. Türkiye, yıllık 182165 ton üretim ile dünyanın en büyük vişne üreticilerindedir (TUİK, 2019). Üretimini yüksek olması vişne atığının da fazla olması sonucunu doğurmaktadır ve oluşan atıklar değerlendirilmediğinde çevresel olarak önemli bir problem oluşabilmektedir.

Antosiyaninlerin ekstraksiyonunda geleneksel yöntemlerin yanı sıra güncel teknikler de kullanılmaktadır. Bu tekniklerin öne çıkanları ultrason, mikrodalga destekli ekstraksiyon ve

süper kritik akışkan ekstraksiyonudur. Ekstraksiyon amaçlı kullanılan güncel tekniklerin en önemli özellikleri; ekstraksiyon süresini kısaltmaları, solvent kullanımını azaltmaları, ekstraksiyon veriminde artış sağlamaları ve ekstrakt kalitesini arttırmalarıdır (Wang ve Weller, 2006). Bu yöntemlerden biri olan ultrason tekniği, gıda işlemede hücre parçalanması ve ekstraksiyon amacıyla çok yönlü olarak kullanılan basit bir yöntemdir; ek olarak bu yöntem güvenli ve verimli bir gıda işleme yöntemi olarak kabul görmektedir. Ayrıca, ucuz ve basit olması, ekstraksiyon kinetiğinin hızlı olması ve ısıya duyarlı bileşiklerin ekstrakte edilebilir olması bu metodun avantajları olarak belirtilebilir. Ses dalgaları, farklı ortamlar içinde yayılan ve frekansları 20 kHz üstünde olan boyuna dalgalardır (Ghafoor vd., 2010). Ultrasonik ekstraksiyon mekanizması; mekanik, kavitasyon ve termal etki ile sonuçlanan, hücre duvarlarının parçalanması, partikül boyutunun küçülmesi ve hücre zarında gerçekleşen kütle transferi ile açıklanmaktadır (Pan vd., 2011). Çoğu durumda ultrason; işlemleri ve çalışma koşullarını kolaylaştırmaya ve fosil yakıt tüketim miktarını ve ihtiyacını düşürmeye fırsat veren bir yöntemdir (Virot vd., 2010). Son yıllarda yapılan ultrason destekli ekstraksiyon çalışmalarından bazıları ise *Delonix Regia* ağacı çiçeklerinden antosiyanin, flavonol ve fenolik asit (Adje vd., 2010); böğürtlenden antosiyanin (Chen vd., 2007); kırmızı üzüm kabuğundan flavonoid (Novak ve ark., 2008); nar kabuğundan antioksidan (Pan vd., 2011); üzüm sapı ve zeytin yaprağından antioksidan madde (Carcel vd., 2010); üzüm atıklarından fenolik bileşiklerin ekstraksiyonu (Casazza ve ark., 2010), domatesten likopen (Lianfu ve Zelong, 2008) ekstraksiyonunu ile kırmızı lahanadan antosiyanin (Demirdöven vd., 2015) ekstraksiyonunu kapsamaktadır.

Yukarıda sözü edilen nedenlerle gıda atıklarından katma değeri yüksek ürünlerin elde edilmesinde güncel tekniklerin kullanımı ve elde edilen ürünlerin gıda formülasyonlarında değerlendiril-

mesi ile kimyasal katkı ve koruyucu kullanımının azaltılmasına yönelik çalışmalara ihtiyaç duyulmaktadır. Bu çalışmada geleneksel ve ultrasonik ekstraksiyon uygulamalarıyla vişne posası antosiyanin ekstraktı üretimi ve elde edilen ekstraktların fiziksel ve kimyasal açıdan karşılaştırılması amaçlanmıştır.

MATERYAL ve YÖNTEM

Materyal

Çalışma kapsamında materyal olarak vişnelerin, meyve konsantresine işlenmeleri sırasında atık olarak ortaya çıkan vişne posaları kullanılmıştır. Vişne posaları, vişne işleme dönemine uygun olarak Tokat bölgesinde faaliyet gösteren Dimes Gıda San. ve Tic. A.Ş.'den temin edilmiştir. Vişne posaları Tokat Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü laboratuvarlarına getirilerek, çekirdek, sap ve diğer yabancı maddelerin ayrılmasından sonra, ekstraksiyon işlemine kadar -80°C'de muhafaza edilmiştir.

Yöntem

Araştırmada geleneksel ve ultrasonik ekstraksiyon yöntemleriyle elde edilen antosiyanin ekstraktlarının toplam antosiyanin, toplam fenolik madde, antioksidan kapasite (ABTS), suda çözünür ve toplam kuru madde, pH, titrasyon asitliği ve renk değerleri belirlenmiştir.

Ekstraksiyon ve işleme yöntemleri

Vişne posasından antosiyanin ekstraksiyonu katı-sıvı özütleme yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Antosiyaninler nötral ve alkali ortamlarda parçalandıkları için ekstraksiyonlarda asitlendirilmiş polar solventler kullanılmaktadır (Cemeroğlu, 2007). Bu nedenle ekstraksiyonlar sırasında ortamı asitlendirmek amacı ile formik asit kullanılmıştır. Ayrıca solvent ve örnek miktarının belirlenmesi amacı ile ön denemeler yapılmıştır. Tüm ekstraksiyon uygulamalarında solvent olarak metanole göre daha ucuz ve toksik etkisi bulunmayan etanol kullanılmıştır. Çalışmada kullanılan örnek ve solvent oranları ön denemelerle belirlenmiş olan 1:15 (örnek:solvent) oranı ekstraksiyon işlemleri için kullanılmıştır. Bunun için çekirdek parçacıkları ayıklanmış vişne posasından 5 g tartılmış ve üzerine 75 mL (1/15;

w/v) solvent karışımından ilave edilmiş, ardından karışım 1 dakika boyunca 11.200 rpm'de homojenize (IKA-T18 Basic Ultra-Turrax) edilmiştir. Hazırlanan homojenize karışım adı süzme ve vakum altında yaklaşık 10 dakika boyunca süzülerek partiküllerinden ayrılması sağlanmıştır. Antosiyaninlerin ekstraksiyonu geleneksel (G) ve ultrasonik (U) metodlarla gerçekleştirilmiştir. Geleneksel ekstraksiyon su banyosu (Mommert, WB 22) kullanılarak, ultrasonik ekstraksiyon ise ultrasonik su banyosu (37 kHz frekansta-Elmasonic, S100H) içerisinde karıştırma ve çalkalama yapılmadan, eşit su seviyesine, her dakikada bir sıcaklık kontrolü yapılarak gerçekleştirilmiştir. Ekstraksiyon işlem koşullarının belirlenmesinde uygun sıcaklık ve süre aralığının seçimi amacıyla üç farklı süre (20, 40, 60 dakika) ve üç farklı sıcaklıkta (40, 60, 80°C) geleneksel ve ultrasonik ekstraksiyon yöntemleriyle denemeler gerçekleştirilmiştir. Ön denemelerle belirlenmiş olan miktardaki vişne posası örneği (5 g), ekstraksiyon solventi (etanol/su/formik asit (40:59:1), 75 mL) ile karıştırılmış ve 11200 rpm'de 1 dakika boyunca homojenizasyon işlemine tabi tutulmuştur. Homojenizasyon işleminden sonra geleneksel ve ultrason destekli ekstraksiyonlar gerçekleştirilmiştir. Elde edilen karışım, adı süzme ve vakum altında yapılan süzme işleminden sonra partiküllerinden ayrılmış ve elde edilen ekstraksiyon solventi rotary evaporatörde (Buchi-461) 50°C sıcaklıkta suda çözünür kuru madde içeriği %12 oluncaya kadar vakum altında uçurulmuştur.

Ayrıca çalışma kapsamında ekstraksiyon işleminin kaç ekstraksiyon basamağında tamamlandığını belirlemek için birinci ekstraksiyon sonrasında atık olarak çıkan posa ikinci kez aynı koşullarda ekstraksiyona alınarak antosiyanin ekstraksiyonu yapılmıştır.

Analiz yöntemleri

Toplam antosiyanin tayini: Monomerik antosiyanin içeriği, Fuleki ve Francis (1968) tarafından geliştirilmiş bulunan pH-differansiyel metodu ile yürütülmüştür. Absorbans okumaları örnekteki antosiyaninlerin maksimum absorbans verdiği dalga boyunda, düşük düzeyde bulunan

bulanıklığın belirlenmesi için; 535 nm'de yapılmıştır (Giusti ve Wrolstad, 2001). Antosiyanin miktarı bütün örneklerde, siyanidin 3-glikozit cinsinden yöntemle uygun şekilde hesaplanmıştır (Alasalvar vd., 2005).

Toplam fenolik madde: Franke vd. (2004) tanımladığı spektrofotometrik yöntemle uygun şekilde yürütülmüştür. Kalibrasyon grafiği oluşturulmasında stok gallik asit çözeltisinin farklı konsantrasyonlarına Folin-Ciocalteu çözeltisi ve NaH_2CO_3 ilavesinden sonra standartlar 100 mL'ye tamamlanarak ve 2 saat karanlıkta bekletildikten sonra 750 nm dalga boyunda okunan absorbans değerlerine karşı konsantrasyonlarından standart kurve oluşturulmuştur. Örnek hazırlama aşamasında ise; 1 mL örnek üzerine 5 mL folin (%10'luk; v/v) ve 15 mL NaH_2CO_3 (%20'lik; w/v) ilave edilerek ve 100 mL'ye tamamlandıktan sonra süzülüp ve 2 saat karanlık ortamda bekledikten sonra 750 nm'de absorbans değerleri kaydedilerek standart grafikten absorbansa karşılık gelen konsantrasyon değeri seyreltmeler dikkate alınarak hesaplanmıştır.

Antioksidan kapasite: Elde edilen antosiyanin ekstraktlarının antioksidan kapasiteleri TEAC yöntemi ile belirlenmiştir. Re vd. (1999) tarafından geliştirilen spektrofotometrik yöntem kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Seyreltilmiş ABTS⁺ radikal çözeltisi ve PBS çözeltisi belli oranda karıştırılarak 734 nm'de 0.700 absorbans değeri verecek şekilde seyreltilmiş ve başlangıç absorbans değeri kaydedilmiştir. 10 µL ekstrakt ilave edilerek birer dakika arayla 6. dakikanın sonuna kadar absorbans değerleri kaydedilmiştir. 6. dakika sonundaki ve başlangıçtaki absorbans değerlerinden % inhibisyon oranı hesaplanmıştır. Aynı işlem 2 farklı (5, 10, 15 µL) örnek hacminde daha tekrarlanmıştır. Elde edilen veriler kullanılarak inhibisyon oranına karşılık gelen örnek miktarları grafiğe aktararak linear regresyon analizi uygulanarak oluşan eğriyi tanımlayan eşitliğe ulaşılmıştır. İşlem basamağında belirtilenler örnek yerine farklı konsantrasyonlardaki (5, 10, 15 µL) troloks standardının ilavesiyle gerçekleştirilmiş ve inhibisyon oranları hesaplanmıştır. Linear regresyon uygulanarak grafiğe yukarıdaki

bahsedildiği gibi aktarılmıştır. TEAC değeri örneğe ait yüzde inhibisyon eğrisinin eğiminin, troloks standart eğrisinin eğimine bölünmesi ile hesaplanmıştır. Örnekte yapılan seyreltmeler varsa seyreltme faktörü dikkate alınmıştır.

Toplam ve suda çözünür kuru madde: Önceden temizlenip kurutulmuş kuru madde kaplarına alınan 3 ile 5 g miktar aralığındaki örnek etüvde 105°C'de sabit tartıma gelinceye kadar tutulmuştur. İlk ve son tartımlar arası farktan örneğe ait toplam kuru madde içeriği yüzde olarak hesaplanmıştır. Antosiyanin ekstraktlarının suda çözünür kuru madde (SÇKM) içerikleri, sıcaklık düzeltilmesine sahip refraktometre kullanılarak belirlenmiştir (AOAC, 1990).

pH ve titrasyon asitliği: 20°C'deki antosiyanin ekstraktlarının pH değerleri; WTW-Inolab marka ve level-1 model pH metre kullanılarak belirlenmiştir (AOAC, 1990). Titrasyon asitliği ise AOAC (1990)' de belirtilen potansiyometrik yöntemle göre gerçekleştirilmiştir. Belli oranda suda çözündürülmüş 10 mL örnek pH 8.1 değerine kadar 0.1 N NaOH ile titre edilmiş ve malik asit cinsinden hesaplanmıştır.

Renk tayini: Chroma meter, CR-300 (Japan) model renk ölçüm cihazı kullanılarak ve sıvı örnekler için kullanılan ölçüm kabı içerisinde gerçekleştirilmiştir. Cihazın beyaz ve siyah standart levhaları kullanılarak kalibre edilmesinin ardından antosiyanin ekstraktları L* (parlaklık), a* (kırmızı-yeşil) ve b* (sarı-mavi) değerleri ölçülerek, renk değerlerindeki değişimler (L*, a*, b*, ΔE, ΔC, Hue açısı) belirlenmiştir. ΔE ve ΔC ve Hue açısı değerleri aşağıdaki formüller kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\Delta E = [(L^*)^2 + (a^*)^2 + (b^*)^2]^{1/2} \quad (1)$$

$$\Delta C = [(a^*)^2 + (b^*)^2]^{1/2} \quad (2)$$

$$\text{Hue angle} = \tan^{-1} (b^*/a^*) \quad (3)$$

İstatistiksel analiz: Antosiyanin ekstraktlarının fiziksel ve kimyasal farklılıklarının belirlenmesi SPSS paket programı kullanılarak Duncan testi ile %95 güven aralığında incelenmiştir.

BULGULAR ve TARTIŞMA

Antosiyenin Ekstraksiyon Koşullarının Belirlenmesi

Örneklere ait antosiyenin içerikleri (Çizelge.1) incelendiğinde, ekstraksiyonlarda uygulama sıcaklığı ($P < 0.01$) ve ekstraksiyon yöntemleri arasındaki farkın istatistiksel olarak önemli olduğu ($P < 0.05$) saptanmıştır. Ancak ekstraksiyon süreleri arasındaki fark ise istatistiksel olarak önemli değildir ($P > 0.05$). Ayrıca, süre*sıcaklık*ekstraksiyon yöntemi arasında interaksiyon bulunmadığı belirlenmiştir ($P > 0.05$). Ultrasonik yöntemle elde edilen ekstraktların antosiyenin içeriklerinin ortalama 37.53 mg/L; geleneksel yöntem ile elde edilen ekstraktların antosiyenin içeriklerinin ise ortalama 35.57 mg/L olduğu belirlenmiştir. 40, 60 ve 80°C sıcaklıklarda 20, 40 ve 60 dakikalık sürelerde yapılan ultrasonik ve geleneksel ekstraksiyonlar sonucunda elde edilen toplam antosiyenin içerikleri kıyaslandığında; ortalama sıcaklık verilerine ait antosiyenin içerikleri dikkate alındığında 40°C ve 60°C sıcaklıklar arasında istatistiksel olarak önemli bir fark olmadığı görülmüştür. Normal şartlar altındaki sıcaklık artışı, solvent içindeki analitlerin çözünürlüğünü artırmakta ve solventin örnek matrisin içine penetrasyonunu kolaylaştırmaktadır. Bu sayede elde edilen ekstrakt miktarı da artmaktadır. Ancak, yüksek sıcaklıklar antosiyeninlerin degradasyonuna neden olmaktadır (Palma ve Taylor, 1999). Ayrıca, antosiyeninler yüksek reaktivitelerinden ve sıcaklığa olan duyarlılıklarından dolayı renksiz ya da istenmeyen kahverengi bileşenlere degrade olmaktadır (Kırca vd., 2005). Bu nedenle ekstraksiyonun daha düşük sıcaklıklarda yapılması zorunluluğu ortaya çıkmıştır. Yapılan çalışmada, 60 ve 80°C sıcaklıkta antosiyeninlerin stabil olmadıkları, ekstraksiyon veriminin düştüğü ve 80°C'den daha yüksek sıcaklıkların endüstriyel üretimlerde kullanılmasının mümkün olmadığı görülmüştür. Bu sebeplerden dolayı, 60 ve 80°C sıcaklıkların ideal çalışma koşulları olamayacağı belirlenmiş ve çalışmanın bundan sonraki aşaması 40°C'deki sıcaklıklarda yürütülmüştür. Benzer şekilde Demirdöven vd. (2015) tarafından kırmızı lahanadan antosiyenin ekstraksiyonunu konu alan optimizasyon çalışmasında 40 °C optimum işlem sıcaklığı olarak belirlenmiştir. Ayrıca, vişne posası

antosiyeninlerinin ekstraksiyonunda ekstraksiyon süresinin de etkili olmaması nedeniyle ($P > 0.05$), çalışma başlangıcında seçilmiş olan ekstraksiyon sürelerinden 40 ve 60 dakikalık ekstraksiyon sürelerinde yapılan denemeler sonucunda belirlenen sıcaklıkta üretimler yapılmıştır. Bu veriler doğrultusunda; 40°C'de 40 ve 60 dakikada ultrasonik ve geleneksel yöntemlerle ekstraksiyonlar yapılarak, antosiyeninlerinin belirlenen koşullarda vişne posasından ekstraksiyonunun kaç ekstraksiyon basamağında tamamlandığı belirlenmeye çalışılmıştır. Çizelge.2'de 40°C sıcaklık 40 ve 60 dakikalardaki ultrasonik ve geleneksel ekstraksiyonlarla elde edilen ekstraktların ekstraksiyon basamaklarını içeren antosiyenin içerikleri verilmiştir. Analiz sonuçlarına göre iki basamaklı olarak gerçekleştirilen ekstraksiyonlarda örneklerin çoğunda ikinci ekstraksiyon sonunda elde edilen antosiyenin içerikleri birinci basamakta elde edilen antosiyenin içeriklerinde önemli bir fark belirlenmemiştir. Bunun nedeni de belirlenen sıcaklığın, vişne posaların tekrar ekstraksiyona alınmaları ile antosiyeninlerin degradasyona uğramasına neden olmasıdır. Bu nedenlerle ekstraksiyonların tek işlem basamağında tamamlanmasına karar verilmiştir.

Antosiyenin Ekstraktlarının Bazı Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Uygun ekstraksiyon koşulları olarak belirlenen 40°C sıcaklık 40 ve 60 dakikalık sürelerde, geleneksel ve ultrasonik yöntemlerle tek aşamalı olarak vişne posası antosiyenin ekstraktları üretilmiş ve ekstraktların bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri belirlenmiştir.

Toplam antosiyenin, toplam fenolik ve antioksidan kapasite

Vişne posası ekstraktlarının toplam antosiyenin içerikleri (Çizelge.3) incelendiğinde en düşük toplam antosiyenin içeriği 35.08 mg/L ile geleneksel yöntem 40°C sıcaklık 40 dakikada (G40) elde edilen örnekte bulunurken, en yüksek toplam antosiyenin içeriği 38.20 mg/L ile ultrasonik yöntem 40°C sıcaklık 40 dakikada (U40) elde edilen örnekte bulunmuştur. Geleneksel ve ultrasonik yöntemle yapılan 40°C 40 ve 60 dakikada (G60 ve U60) elde edilen

örneklerdeki toplam antosiyanin içerikleri arasındaki farkın istatistiksel olarak önemsiz ($P > 0.05$) olduğu, toplam antosiyanin içeriği açısından ekstraksiyon sıcaklığı, süresi ve yöntem arasında ise interaksiyon bulunmadığı belirlenmiştir. Literatürde vişne posasında bulunan antosiyaninlerin ultrasonik yöntemle ekstrakte edildiği çalışmalara rastlanmamıştır. Diğer araştırmacılar tarafından ultrasonik yöntemin kullanıldığı çalışmalar incelendiğinde ise tespit edilen antosiyanin miktarları değişiklik göstermektedir. Chen vd., (2007) tarafından yapılan çalışmada, 4:1 oranında solventle (240 mL 1.5 M HCl-%95 etanol; 15:85) 100 g kırmızı ahududundan geleneksel yöntemle 71°C'de 35.1 mg/100g, ultrasonik yöntemle ise yaklaşık 40°C'de 34.5 mg/100g antosiyanin elde edildiği belirlenmiştir. Yapılan bu çalışmada, ultrasonik yöntemde yüksek miktarda antosiyanin elde edilebilmesi için gereken süre geleneksele göre

daha kısadır. Bunun sebebi, biyoaktif yapının zarar görmemesi sonucu antosiyaninlerin daha az degradasyona uğramış olmasıdır. Corrales vd., (2009) tarafından yapılan çalışmada, solvent olarak etanol ve su karışımı (50:50, v/v) kullanılmış ve katı/sıvı oranı 1:20 olarak seçilmiş ve ekstraksiyon 70°C'deki çalkalamalı su banyosunda 2.5 saat tutulduktan sonra 30 dakika ultrasonik banyoda (35 kHz) tutularak gerçekleştirilmiştir. %100 etanol konsantrasyonu, 50°C sıcaklık ve 600 MPa'da yapılan ekstraksiyon sonucunda üzüm kabuğunda bulunan antosiyanin içeriği $32.8 \pm 7.6 \text{ mg}_{\text{Cy3gl}} \text{ equ. g}^{-1}_{\text{DM}}$ olarak bulunmuştur. Vieira vd., (2013) tarafından yapılan çalışmada, jussara pulpu su içinde %50 etanol (v/v), solvent/gıda oranı 20 mL/g, 25°C 20 dakika sürede yapılan ekstraksiyonda 29.97-38.12 g ekstrakt/100g kuru pulp için bulunan antosiyanin içeriği 7.12-15.72 mg antosiyanin/g kuru pulp olarak belirlenmiştir.

Çizelge 1. Vişne posası ekstraktlarının antosiyanin içerikleri (mg/L)
Table 1. Anthocyanin contents of sour cherry pomace extracts (mg/L)

Yöntem (Method)	Süre (dk) Time (min)	Sıcaklık (°C) Temperature (°C)			OrtSüre Mean _{time}	P _{Süre} P _{time}	OrtYöntem Mean _{method}	P _{Yöntem} P _{Method}
		40	60	80				
Geleneksel (Conventional)	20	36.63±1.03	35.49±0.78	32.24±3.94	34.78	Öne msiz (Insig nifica nt)	35.57 ^a	*
	40	38.05±0.23	35.15±0.37	33.46±0.43	35.55			
	60	31.95±1.04	41.62±4.05	35.52±0.55	36.36			
Ultrasonik (Ultrasonic)	20	37.83±0.46	39.05±0.23	34.25±6.31	37.04	Öne msiz (Insig nifica nt)	37.53 ^b	*
	40	42.90±1.58	36.40±0.22	34.10±6.07	37.80			
	60	36.38±0.40	40.48±0.14	36.43±1.75	37.76			
OrtSıcaklık (Mean _{temperature})		37.29 ^b	38.03 ^b	34.33 ^a	36.55			
P _{Sıcaklık} (P _{temperature})			**					

Önemsiz = $P > 0.05$; * = $P < 0.05$; ** = $P < 0.01$; \pm standart sapma (Insignificant = $P > 0.05$; * = $P < 0.05$; ** = $P < 0.01$; \pm standard deviations)

^{abc} = Aynı sütunda farklı harflerle gösterilen değerler istatistiksel farklılıkları göstermektedir (^{abc} = different letters indicate statistical differences at the same column)

Çizelge 2. Ekstraksiyon sayısının antosiyanin içeriğine (mg/L) etkisi
Table 2. Effect of extraction stage on anthocyanin contents (mg/L)

Sıcaklık (°C) Temperature (°C)	Süre (dk) Time (min)	Geleneksel ekstraksiyon (Conventional extraction)		İki aşamalı Geleneksel ekstraksiyon sonrası (After two stage conventional extraction)	Ultrasonik ekstraksiyon (Ultrasonic extraction)		İki aşamalı Ultrasonik ekstraksiyon sonrası (After two stage ultrasonic extraction)
		1.basamak (Stage 1)	2. basamak (Stage 2)		1.basamak (Stage 1)	2. basamak (Stage 2)	
40	40	38.5±2.3	37.4±0.18	37.95±0.77 ^a	42.9±1.58	40±0.23	41.45 ^b
	60	31.9±1.09	36.3±0.5	34.1±3.11 ^a	36.38±0.39	36±0.23	36.19 ^a

Önemsiz= $P>0.05$; \pm standart sapma; (Insignificant = $P>0.05$; \pm standard deviations)

= $P<0.05$; ^{ab}= Aynı sütunda farklı harflerle gösterilen değerler istatistiksel farklılıkları göstermektedir (= $P<0.05$; ^{ab}= different letters indicate statistical differences at the same column)

Çizelge 3. Vişne posası antosiyanin ekstraktlarının toplam antosiyanin, toplam fenolik madde ve antioksidan kapasite değerleri

Table 3. Total anthocyanin, total phenolic and antioxidant capacity values of sour cherry pomace extracts

Örnek Kodu (Sample Code)	Toplam Antosiyanin (Total Anthocyanin) (mg/L)	Toplam Fenolik Madde (Total Phenolic) (mg/L)	Antioksidan Kapasite (Antioxidant Capacity) (mM troloks/mL)
G40	35.08±1.06 ^a	453.27±3.188 ^a	59.61±3.00 ^a
G60	36.01±2.38 ^a	493.09±3.188 ^b	95.55±2.00 ^b
U40	38.20±1.20 ^a	493.84±9.56 ^b	105.87±0.50 ^c
U60	36.90±0.87 ^a	488.21±1.59 ^b	106.80±0.30 ^d
Ortalama (Mean)	36.55	482.10	91.95
P	Önemsiz (Insignificant)	**	**

Önemsiz= $P>0.05$; *= $P<0.05$; **= $P<0.01$; \pm standart sapma (Insignificant= $P>0.05$; *= $P<0.05$; **= $P<0.01$; \pm standard deviations)

^{abc}= Aynı sütunda farklı harflerle gösterilen değerler istatistiksel farklılıkları göstermektedir (different letters indicate statistical differences at the same column)

Vişne posası antosiyanin ekstraktlarının toplam fenolik madde içeriklerinin verildiği Çizelge.3 incelendiğinde, en düşük toplam fenolik madde içeriği 453.27 mg/L ile geleneksel G40 örneğinde bulunurken, en yüksek toplam fenolik madde içeriği 493.84 mg/L ile U40 örneğinde belirlenmiştir. Geleneksel ve ultrasonik yöntemle yapılan 40°C 40 ve 60 dakikada elde edilen ekstraktlardaki fenolik madde içerikleri arasındaki istatistiksel farkın önemli ($P < 0.01$) olduğu tespit edilmiş olup; G60, U40 ve U60 örneklerindeki toplam fenolik madde içerikleri G40 örneğine göre yüksekken, toplam fenolik madde içeriği

üzerine süre ve ekstraksiyon yöntemin önemli olduğu belirlenmiştir. Virot vd. (2010) tarafından yapılan çalışmada, elma posasında ultrasonik yöntemle 40°C, 45 dakikada koşullarındaki fenolik madde içeriği 49.37 mg/100 g elma posası olarak bulunmuştur. Özcan (2006) tarafından yapılan çalışmada ise, en yüksek fenolik madde içeriği %30 sulu etanolle 45°C'de 47.2 mg gallik asit/g üzüm cibresi olarak bulunmuştur. Genel olarak, fenolik madde içerikleri 25.5-47.2 mg GAE/g üzüm cibresi aralığında belirlenmiştir. Mevcut çalışmada elde edilen sonuçlarla arasındaki farklılığı oluşturan ana etkenin örnek

matrikslerindeki farklılık ve ultrason uygulamasının çalkalamalı su banyosunda yapılması ve fenolik maddelerin katı örnekten sıvı faza difüzyonunda temas süresinin daha uzun olması olduğu düşünülmektedir.

Vişne posası antosiyanin ekstraktlarının antioksidan kapasite değerleri kıyaslandığında (Çizelge.3), en düşük antioksidan kapasite değeri 59.61 mM troluks/mL ile G40 örneğinde bulunurken, en yüksek antioksidan kapasite değeri 106.80 mM troluks/mL ile U60 örneğinde saptanmıştır. Ayrıca, geleneksel ve ultrasonik yöntemle yapılan 40°C 40 ve 60 dakikada elde edilen örneklerdeki antioksidan kapasite değerleri arasındaki farkın istatistiksel olarak önemli ($P < 0.01$) olduğu ve ultrasonik yöntemle elde edilen antosiyanin ekstraktlarının antioksidan kapasite değerlerinin geleneksel ekstraksiyonla elde edilen örneklerden daha yüksek olduğu saptanmıştır. Corrales vd. (2009) tarafından üzüm posası kullanılarak yapılan çalışmada, 600 MPa, 70°C, %50 etanol konsantrasyonunda 30, 60 ve 90 dakika sürelerde yapılan ekstraksiyon sonrası elde edilen ekstraktların antioksidan kapasite değerleri sırası ile 286.08 ± 52.68 , 548.49 ± 39.17 ve 716.67 ± 65.42 $\mu\text{mol Troluks eşdeğeri (TE)}g^{-1}\text{DM}$; %80 konsantrasyonda ise $306.61 \mu\text{molTE }g^{-1}\text{DM}$ olarak bulunmuştur. Vieira ve ark. (2013) tarafından yapılan çalışmada, 20 mL/g sulu etanol %50 (v/v) ile 25°C sıcaklık ve 20 dakika sürede yapılan ekstraksiyon sonrası elde edilen *Enterpe edulis* ekstraktında, FRAP yöntemine göre yapılan antioksidan kapasite tayininde; $405.87-786.30 \mu\text{mol TE/g}$ kuru pulp ve DPPH yönteminde ise; $104.35-144.17 \mu\text{mol TE/g}$ kuru pulp sonuçları elde edilmiştir. Bu çalışmada, antioksidan kapasitenin solvent/gıda oranının artmasıyla artmış olabileceği ileri sürülmüştür.

Suda çözünür kuru madde, toplam kuru madde, pH ve titrasyon asitliği

Geleneksel ve ultrasonik ekstraksiyon yöntemleriyle 40°C sıcaklık 40 ve 60 dakikalarda yapılan ekstraksiyonlar sonucunda elde edilen ekstraktların suda çözünür kuru madde içerikleri (SÇKM) %14.61-15.94 aralığında bulunmuştur (Çizelge.4). Ekstraktların SÇKM içerikleri (%) incelendiğinde en düşük SÇKM içeriği %14.61 ile

U40, en yüksek ise %15.94 ile G60 örneğinde belirlenmiştir. Ekstraktlara ait SÇKM (%) içeriklerinde yapılan istatistiksel değerlendirmede ekstraksiyon süresinin önemli bir faktör olduğu, aynı sıcaklıkta uygulanan ultrasonik ve geleneksel ekstraksiyon yöntemlerinde süre arttıkça SÇKM içeriklerinde de artış olduğu belirlenmiştir. Ekstraktların toplam kuru madde (%) değerleri (Çizelge.4) incelendiğinde, en düşük toplam kuru madde içeriği U60 örneğinde bulunurken, en yüksek G40 örneğinde bulunmuştur. Bütün örnekler için ortalama toplam kuru madde içeriği %40.04 olarak belirlenmiştir. Ayrıca geleneksel ve ultrasonik yöntemle yapılan 40°C sıcaklık 40 ve 60 dakika sürede elde edilen örneklerdeki toplam kuru madde miktarları arasındaki fark ($P < 0.01$) istatistiksel olarak önemli belirlenmiştir. Vişne posası ekstraktlarının titrasyon asitliği değerleri (%), pH değerlerine ait veriler (Çizelge.4) incelendiğinde, en düşük titrasyon asitliği %6.06 ile G40 örneğinde bulunurken; en yüksek %8.80 ile U60 örneğinde bulunmuştur. Bütün örnekler için ortalama titrasyon asitliği değeri ise %7.50 olarak belirlenmiştir. Ayrıca, geleneksel ve ultrasonik yöntemle yapılan 40°C 40 ve 60 dakikada elde edilen örneklerdeki titrasyon asitliği değerleri (%) arasındaki fark ($P < 0.01$) istatistiksel olarak önemli bulunmuştur. Örneklere ait pH değerleri ise en düşük pH değeri 2.37 ± 0.007 ile U40 örneğinde bulunurken; en yüksek değer 2.44 ± 0.007 ile G40 örneğinde ölçülmüştür. Bütün örnekler için ortalama pH değeri 2.41 olarak belirlenmiştir. Ayrıca, geleneksel ve ultrasonik yöntemle yapılan 40°C 40 ve 60 dakikada elde edilen örneklerdeki pH değerleri arasındaki fark ($P < 0.01$) istatistiksel olarak önemli bulunmuştur. Yapılan çalışmada vişne posası ekstraktlarının asitlikleri yüksek; pH değerleri ise düşüktür, bu sayede vişne posası ekstraktlarının ilave edildiği ürünlerde asidik ortam oluşturarak antimikrobiyal etki sağlayacakları düşünülmektedir.

Renk Değerleri

Ekstraksiyonlar sonucunda elde edilen örneklere ait renk değerleri (L^* değeri parlaklık/aydınlık ($L^*=100$ için beyaz ve $L^*=0$ için siyah arasındaki renkleri), a^* değeri + ise kırmızı, - ise yeşil; b^* ise + ise sarı, - ise mavi) Çizelge.5'de verilmiştir. Sonuçlara göre 12.63 ± 0.09 ile en yüksek L^*

değerine sahip olan U40 örneği en parlak renkli örnek olarak bulunurken, 5.59 ± 0.23 ile en düşük L^* değerine G60 örneğinin sahip olduğu bulunmuştur. Ekstraktların $+a^*$ değerlerine ait sonuçlar incelendiğinde, en yüksek a^* değeri 24.71 ± 0.38 ve 24.71 ± 0.30 olarak sırası ile G60 ve U60 örneklerinde ölçülmüştür, en düşük 19.42 ± 0.96 ile G40 örneğinde bulunmuştur. 40°C 'de yapılan geleneksel ve ultrasonik

ekstraksiyonlarda 60 dakikalık ekstraksiyon süresinin yüksek $+a^*$ değeri (kırmızılık) elde edilmesinde daha etkili olduğu belirlenmiştir. $+b^*$ değeri için, en yüksek değer 21.71 ± 0.15 ile U40 örneğinde, en düşük 9.64 ± 0.39 ile G60 örneğinde bulunmuştur. Örneklere ait L^* , a^* ve b^* değerleri incelendiğinde üç analize ait verilerin istatistiksel olarak önemli olduğu saptanmıştır ($P < 0.01$).

Çizelge 4. Ekstraktların toplam kuru madde, suda çözünür kuru madde (%), titrasyon asitliği (%) ve pH değerleri

Örnek Kodu (Sample Code)	Toplam kuru madde (Total dry material) (%)	Suda çözünür kuru madde (Water soluble dry mater) (%)	Titrasyon asitliği (Titratable acidity) (%)	pH
G40	41.01 ± 0.06^a	14.94 ± 2.42^a	6.06 ± 0.026^a	2.44 ± 0.007^c
G60	39.80 ± 0.24^b	15.94 ± 1.07^a	7.68 ± 0.061^c	2.43 ± 0.00^c
U40	40.27 ± 0.22^b	14.61 ± 1.47^a	7.45 ± 0.023^b	2.37 ± 0.007^a
U60	39.09 ± 0.33^c	15.44 ± 2.27^a	8.80 ± 0.049^d	2.41 ± 0.007^b
Ortalama (Mean)	40.04	15.23	7.50	2.41
P	**	Önemsiz (Insignificant)	**	**

Önemsiz= $P > 0.05$; *= $P < 0.05$; **= $P < 0.01$; \pm standart sapma (Insignificant= $P > 0.05$; *= $P < 0.05$; **= $P < 0.01$; \pm standard deviations)

^{abc}= Aynı sütunda farklı harflerle gösterilen değerler istatistiki farklılıkları göstermektedir (different letters indicate statistical differences at the same column)

Çizelge.5. Vişne posası örneklerinin renk (L^* , a^* , b^* , ΔE , ΔC , hue açısı) değerleri

Örnek Kodu (Sample Code)	Renk Değerleri (Color Values)					Hue açısı (Hue angle)
	L^*	a^*	b^*	ΔE	ΔC	
G40	9.27 ± 0.16^b	19.42 ± 0.96^a	15.95 ± 0.25^b	26.80 ± 0.48^a	25.14 ± 0.58^a	0.93 ± 0.01^b
G60	5.59 ± 0.23^a	24.71 ± 0.38^c	9.64 ± 0.39^a	27.11 ± 0.17^a	26.53 ± 0.22^b	2.44 ± 0.15^d
U40	12.63 ± 0.09^c	22.51 ± 0.49^b	21.71 ± 0.15^c	33.73 ± 0.19^c	31.28 ± 0.24^d	0.69 ± 0.04^a
U60	9.43 ± 0.12^b	24.39 ± 0.86^c	16.23 ± 0.20^b	30.78 ± 0.54^b	29.30 ± 0.60^c	1.27 ± 0.08^c
Ortalama (Mean)	9.23	22.76	15.88	29.60	28.06	1.33
P	**	**	**	**	**	**

Önemsiz= $P > 0.05$; *= $P < 0.05$; **= $P < 0.01$; \pm standart sapma (Insignificant= $P > 0.05$; *= $P < 0.05$; **= $P < 0.01$; \pm standard deviations)

^{abc}= Aynı sütunda farklı harflerle gösterilen değerler istatistiki farklılıkları göstermektedir (different letters indicate statistical differences at the same column)

En yüksek ΔE (toplam renk farkı) değeri 33.73 ± 0.19 ile ultrasonik U40, en düşük değer 26.80 ± 0.48 ile G40 örneğinde bulunmuştur. ΔE

değerlerinin ultrasonik yöntemle elde edilen ekstraktlarda daha yüksek olduğu belirlenmiştir; ultrasonik yöntemle daha çok renk maddesinin

ekstrakte edildiği düşünülmektedir. En yüksek ΔC (doygunluk) değeri 31.28 ± 0.24 ile U40, en düşük değer ise 25.14 ± 0.58 ile G40 örneğinde bulunmuştur. ΔC değeri yüksek çıkan ultrasonik yöntemle elde edilen örneklerle ait renklerin daha doygun olduğu söylenebilmektedir. Hue açısı (renk tonu) verileri incelendiğinde ise en yüksek değer 2.44 ± 0.15 ile G60 örneğinde bulunurken, en düşük değer 0.69 ± 0.04 ile U40 örneğinde bulunmuştur. Ayrıca, geleneksel ve ultrasonik yöntemle yapılan $40^\circ C$ 40 ve 60 dakikada elde edilen örneklerdeki ΔE , ΔC ve Hue açısı değerleri arasındaki fark istatistiki olarak önemli bulunmuştur ($P < 0.01$).

SONUÇ

Yapılan çalışma ile vişne posasından antosiyanin ekstraksiyonunda tek basamakta ve $40^\circ C$ 'de yapılan ekstraksiyon uygulamasının hem ultrasonik hem de geleneksel yöntemde etkin sonuç verdiği belirlenmiştir. Ancak, $40^\circ C$ 'de 40 dakika süreyle yapılan ultrasonik ekstraksiyon uygulaması ile elde edilen örneklerin toplam fenolik madde ve antioksidan kapasite, L^* , ΔE , ΔC değerleri bakımından diğer örneklerden üstün olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, ekonomik ve pratik bir yöntem olan ultrasonik yöntem kullanılarak gıda endüstrisi atıklarının değerlendirilmesi mümkündür. Vişne posası antosiyaninlerinin hem renklendirici hem de doğal koruyucu özellikleriyle özellikle asidik gıdalarda kullanılacakları düşünülmektedir. Ancak, depolama koşullarında oluşabilecek değişimler ve duyuşal değerlendirmelerle de ilgili olarak kapsamlı çalışmaların yapılması gerekmektedir. Bilindiği üzere, ultrasonik ekstraksiyon yöntemleri işlem süresini kısaltmaları, ekstrakt veriminde artış sağlamaları ve solvent kullanım miktarını azaltmaları nedeniyle tercih edilmektedir. Bu farklılıkları vurgulayacak ve ortaya koyacak bir optimizasyon çalışmasına ihtiyaç duyulmaktadır. Bu ekstraktların gıda formülasyonlarında kullanılmalardan önce ısıl stabiliteleri başta olmak üzere ışık dayanımları ve depolama süresince gıdada oluşabilecek değişimlerin de belirlenmesi gerekmektedir. Bununla beraber, yapılan çalışmada belirlenen antioksidan kapasite değerlerindeki farklılıkların ve antimikrobiyal

etkilerinin incelendiği çalışmalarla desteklenmesi gerekmektedir.

ÇIKAR ÇATIŞMASI BEYANI

Bu makale ile ilgili makale yazarları arasında ve başka kişi veya kurumlar arasında çıkar çatışması bulunmamaktadır.

YAZAR KATKILARI

AD ve KT araştırmanın yürütülmesi, değerlendirilmesi ve yazımını gerçekleştirmiştir. YK, analizlerin planlanması, yürütülmesini gerçekleştirmiştir.

KAYNAKLAR

- Adjé, F., Lozano, Y.F., Lozano, P., Adima, A., Chemat, F., Gaydou, E. M. (2010) Optimization of anthocyanin, flavonol and phenolic acid extractions from *Delonix regia* tree flowers using ultrasound-assisted water extraction. *Ind Crops Prod*, 32, 439-44.
- Alasalvar, C., Al-Farsi M., Quantick P.C., Shahidi F., Wiktorowicz R. (2005) Effect of chill storage and modified atmosphere packaging (MAP) on antioxidant activity, anthocyanins, carotenoids, phenolics and sensory quality of ready-to-eat shredded orange and purple carrots. *Food Chem*, 89(1): 69-76.
- AOAC (1990) Official methods of analysis, association of official analytical chemists. 15th Edition, Arlington, VA.
- Carcel, J. A., García-Pérez, J. V., Muleta, A., Rodríguez, L., Rierab, E. (2010) Ultrasonically assisted antioxidant extraction from grape stalks and olive leaves. *Phys Procedia*, 3, 147-52.
- Casazza, A. A., Aliakbarian, B., Mantegna, S., Cravotto, G., Perego, P. (2010) Extraction of phenolics from *vitis vinifera* wastes using non-conventional techniques. *J Food Eng*, 100, 50-5.
- Cemeroğlu, B., Yemencioğlu A. ve Özkan M. (2001) *Meyve ve sebzelerin bileşimi soğukta depolanmaları*. Gıda Teknolojisi Derneği Yayınları, (No: 24), Ankara, 328s.
- Cemeroğlu, B., 2007. *Gıda analizleri*. Gıda Teknolojisi Derneği Yayınları, (No: 34), Ankara, 530s.

- Chen, F., Sun Y., Zhao G., Liao X., Hu X., Wu J., Wang Z. (2007) Optimization of ultrasound-assisted extraction of anthocyanins in red raspberries and identification of anthocyanins in extract using high-performance liquid chromatography–mass spectrometry. *Ultrasonics Sonochem*, 14(6): 767-78.
- Corrales, M., Garcia A.F., Butz P. ve Tauscher B., (2009) Extraction of anthocyanins from grape skins assisted by high hydrostatic pressure. *J Food Eng*, 90(4): 415–421.
- Demirdöven, A., Özdoğan, K., Erdoğan-Tokatlı, K. (2015) Extraction of anthocyanins from red cabbage by ultrasonic and conventional methods: optimization & evaluation, *J Food Biochem*, 39:491-500.
- Franke, S. I. R., Chless K., Silveria J. D., Robensa G. (2004) Study of antioxidant and mutagenic activity of different orange juices. *Food Chem*, 88(1): 45–55.
- Fuleki, T., Francis F. J. (1968) Qualitative methods for anthocyanins, extraction and determination of total anthocyanins in cranberries. *J Food Sci*, 33:72-77.
- Ghafoor, K., Park J., Choi Y.-H. (2010) Optimization of supercritical fluid extraction of bioactive compounds from grape (*Vitis labrusca* B.) peel by using response surface methodology. *Innovative Food Sci Emerg Technol*, 11(3): 485–490.
- Giusti, M. M. ve Wrolstad R. E. (2001) *Anthocyanins, characterization and measurement with UV visible spectroscopy*. Current Protocols in Food Analytical Chemistry, ed: Wrolstad, R. E. New York: Wiley, Unit F1.2.1-13.
- Kırca, A. (2004) Siyah havuç antosiyaninlerinin bazı meyve ürünlerinde ısıl stabilitesi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı Doktora Tezi Ankara, Türkiye, 121 s.
- Kırca, A., Özkan M., Cemeroğlu B. (2005) Stability of black carrot anthocyanins in various fruit juices and nectars. *Food Chem*, 97(4): 598-605.
- Lianfu, Z., Zelong, L. (2008) Optimization and comparison of ultrasound/microwave assisted extraction (UMAE) and ultrasonic assisted extraction (UAE) of lycopene from tomatoes. *Ultrasonics Sonochem*, 15, 731-737.
- MACDougall, D.B. (2002) *Color in food improving quality*. Woodhead Publishing Limited, Cambridge, England, 179-221p.
- Novak, I., Janeiro, P., Seruga, M., Oliveira-Brett, A.M. (2008) Ultrasound extracted flavonoids from four varieties of Portuguese red grape skins determined by reverse-phase, high-performance liquid chromatography with electrochemical detection. *Anal Chim Acta*, 630, 107-15.
- Özcan, E. (2006) Ultrasound assisted extraction of phenolics from grape pomace. (Y.Lisans Tezi), Ortadoğu Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi Ankara, Türkiye, 89p.
- Palma, M. ve Taylor L.T. (1999) Extraction of polyphenolic compounds from grape seeds with near critical carbon dioxide. *J Chromatogr A*, 849(1): 117-124.
- Pan, Z., Qu W., Ma H., Atungulu G.G., McHugh T.H. (2011) Continuous and pulsed ultrasound assisted extractions of antioxidants from pomegranate peel. *Ultrasonics Sonochem*, 19(2): 365-372.
- Re, R., Pellegrini N., Proteggente A., Pannala A., Yang M., Rice-Evans C. (1999) Antioxidant activity applying an improved ABTS radical cation decolorization assay. *Free Radic Biol Med*, 26(9-10): 1231–1237.
- Spears, K. (1988) Developments in food colourings: the natural alternatives. *Trends Biotechnol*, 6(11): 283-288.
- TUİK, (2019) Tarım ve Orman Bakanlığı Bitkisel Üretim İstatistikleri, http://www.tuik.gov.tr/PreTablo.do?alt_id=1001, (Erişim tarihi: 23.09.2020).
- Vieira, G.S., Cavalcanti R.N., Meireles M.A.A. ve Hubinger M.D. (2013) Chemical and economic evaluation of natural antioxidant extracts obtained by ultrasound-assisted and agitated bed extraction from jussara pulp (*Euterpe edulis*). *J Food Eng*, 119(2): 196–204.

Viot, M., Tomao V., Bourvellec C.L., Renard C. M.C.G. ve Chemat F. (2010) Towards the industrial production of antioxidants from food processing by-products with ultrasound-assisted extraction. *Ultrasonics Sonochem*,17(6): 1066–1074.

Wang, L., Weller C.L. (2006) Recent advances in extraction of nutraceuticals from plants. *Trends Food Sci Technol*, 17(6): 300–312.

Yıldız, H. ve Toprak E. (2009) Meyve ve Sebzelerden Doğal Renk Maddelerinin Ekstraksiyonu. *Akademik Gıda*, 7(4): 28-34.



CHİA (*Salvia hispanica* L.) İLAVESİNİN DONDURMANIN FİZİKOKİMYASAL VE DUYUSAL ÖZELLİKLERİNE ETKİSİ

Bayram Ürkek^{1*}, Hüseyin Ender Gürmeriç¹, Mustafa Şengül²

¹ Gümüşhane Üniversitesi, Şiran Mustafa Beyaz Meslek Yüksekokulu, Gıda İşleme Bölümü, 29700 Şiran, Gümüşhane, Türkiye

² Atatürk Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, 25100 Erzurum, Türkiye

Geliş / Received: 26.10.2020; Kabul / Accepted: 24.12.2020; Online baskı / Published online: 05.01.2021

Ürkek, B., Gürmeriç, H.E., Şengül, M. (2021). Chia (*Salvia hispanica* L.) ilavesinin dondurmanın fizikokimyasal ve duyusal özelliklerine etkisi. *GIDA* (2021) 46(1)180-189 doi: 10.15237/gida. GD20125.

Ürkek, B., Gürmeriç, H.E., Şengül, M. (2021). Effect of addition of chia seed (*Salvia hispanica* L.) on physicochemical and sensory properties of ice cream. *GIDA* (2021) 46(1)180-189 doi: 10.15237/gida. GD20125.

ÖZ

Bu çalışmada, %5, %10, %15 ve %20 oranlarında Chia tohumu (*Salvia hispanica* L.) ilave edilerek üretilen dondurma örneklerinin fizikokimyasal ve duyusal özellikleri araştırılmıştır. Araştırma sonucunda, dondurma örneklerinin %kuru madde, %kül, %protein ve ilk damlama zamanı değerleri chia tohumu konsantrasyonundaki artışa bağlı olarak yükselirken, %yağ, pH ve erime oranı değerlerinin düştüğü belirlenmiştir. Dondurma örneklerinin viskozite değerleri artan chia tohumu oranına bağlı olarak yükselmiştir. Chia tohumu ilavesi dondurma örneklerinin kolorimetrik özellikleri üzerinde önemli değişikliklere neden olduğu ve L^* ve beyazlık indeksi değerlerinin yükselen chia tohumu konsantrasyonu ile düştüğü tespit edilmiştir. Panelistler tarafından en yüksek duyusal puanlar kontrol örneğine verilmiştir. %5 chia tohumu ilaveli örnekler renk ve görünüş, sakımsız yapı ve genel kabul edilebilirlik bakımından istatistiksel olarak diğer chia içeren örneklerden daha yüksek puanlara sahip olduğu ortaya konulmuştur. Sonuç olarak, %5 oranında chia tohumu ilavesinin dondurmanın fizikokimyasal özelliklerini iyileştirmek ve aynı zamanda besleyici değerini artırmak için doğal bir kaynak olarak kullanılabilmesi sonucuna varılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Dondurma, chia tohumu, fizikokimyasal özellikler, duyusal özellikler

EFFECT OF ADDITION OF CHIA SEED (*Salvia hispanica* L.) ON PHYSICOCHEMICAL AND SENSORY PROPERTIES OF ICE CREAM

ABSTRACT

In this study, physicochemical and sensory features of ice cream that the addition of chia seed at 5%, 10%, 15% and 20% were investigated. Total solid, ash, protein and first dripping time values of ice cream samples increased depending upon chia seed concentration, while fat, pH and melting rate values decreased. Viscosity values of ice cream samples increased based on the increment of chia seed concentration. The addition of chia seed caused significantly changes on colorimetric parameters of ice cream samples, and L^* and white index values decreased with the increment of chia seed concentration. The highest sensory scores were given to control sample by panelists. 5% chia seed added samples had statistically higher scores comparing with other chia containing samples in terms

* Yazışmalardan sorumlu yazar / Corresponding author

✉: bayramurkek@gumushane.edu.tr,

☎: (+90) 456 233 1032

☎: (+90) 456 233 1009

Bayram Ürkek; ORCID no: 0000-0002-7909-7364

Hüseyin Ender Gürmeriç; ORCID no: 0000-0001-8636-1031

Mustafa Şengül; ORCID no: 0000-0001-8447-2256

of color and appearance, gumming and general acceptability. As a result, it suggests that the addition of 5% chia seed as a natural source could use to improve physicochemical properties and to enrich nutritional value on ice cream.

Keywords: Ice cream, chia seed, physicochemical properties, sensory properties.

GİRİŞ

Dondurma her yaştaki tüketici tarafından beğenilerek tüketilen bir süt ürünüdür (Goff, 2002). Bazı kaynaklarda dondurma dondurulmuş süt tatlısı olarak ifade edilmektedir (Balthazar vd., 2017). Kaliteli ve sağlıklı gıdalara olan talep son zamanlarda giderek artmaktadır. Tüketicilerin genellikle doğal gıdaları tercih etmesinin sebebi doğal bileşenleri içermesi ve sağlık üzerine olumlu etkilerinden kaynaklanmaktadır. Gıda üreticileri tüketici isteklerini karşılamak için her geçen gün yeni bir ürün geliştirmektedirler (Sikora vd., 2013). Dondurma endüstrisinde yeni ürün geliştirme çabaları son yıllarda artmaktadır (Soukoulis vd., 2014). Dondurma besinsel ve kalori değeri yüksek olmasına karşın doğal antioksidan maddeler, bazı mineraller ve diyet lif bakımında yetersizdir. Bu yüzden dondurma üreticilerinin doğal ve yeni bir dondurma üretme eğilimi hızla artmaktadır (Erkaya vd., 2012). Yeni ve fonksiyonel dondurmalar geliştirmek amacıyla birçok araştırma gerçekleştirilmiştir (Erkaya vd., 2012; Soukoulis vd., 2009; Yangılar, 2016; Yangılar, 2015).

Chia, farklı şekillerde ve amaçlar ile süt ve süt ürünleri üretiminde kullanılmaktadır (Attalla ve El-Hussieny, 2017; Campos vd., 2016; Chavan vd., 2017; Ullah vd., 2017). Chia (*Sabia hispanica* L.) *Lamiaceae* familyasına ait subtropikal bir bitki olup (Zettel ve Hitzmann, 2016), chia tohumları yüksek diyet lif (%35), protein (%24.6) ve yağ (%32.2) (Coorey vd., 2014) α -linoleik ve linolenik asit içeriğine sahiptir (Coorey vd., 2014; Ramos vd., 2017). Bunun yanında %18 ile %60 arasında diyet lif içeren chia tohumlarının besinsel değeri de oldukça yüksektir (Zettel ve Hitzmann, 2016). Chia; doğal antioksidanlar ile B vitamini ve mineral maddeler bakımında da zengindir (Dick vd., 2015; Muñoz vd., 2013; Ramos vd., 2017). Chia, yüksek oranda diyet lif içermekte olup, (Muñoz vd., 2013; Ramos vd., 2017) diyet lifin dondurmanın yapısını iyileştirdiği ve yeniden kristalizasyonu azaltarak raf ömrünü uzattığı bildirilmektedir. Aynı zamanda, yüksek hacim

artışı sağladığı, viskozitesini arttırdığı, buz kristalleri üzerinde olumsuz bir etkiye neden olmadığı ve daha homojen bir hava kabarcığı oluşumunu sağladığı ifade edilmektedir (Dervisoglu ve Yazici, 2006).

Bu çalışmada %5, %10, %15 ve %20 oranlarında dondurmalar chia tohumu ilavesiyle;

- Chia tohumunun dondurma üretiminde değerlendirilmesi
- İlave edilecek en uygun chia tohumu oranının belirlenmesi
- Fonksiyonel bir dondurma üretilmesi
- Chia tohumu ilavesinin dondurmaların fizikokimyasal ve duyuşal özellikleri üzerine etkisinin incelenmesi amaçlanmıştır.

MATERYAL VE METOT

Materyal

Dondurma üretiminde kullanılan çiğ inek sütü ve tereyağı Şiran Süt Ürünleri A.Ş.'den temin edilmiştir. Yağsız süttozu Aynes Gıda Sanayi Ticaret A.Ş.'den, salep, şeker ve emülgatör (mono-digliserit) ve Chia tohumu (Yayla Agro Gıda Sanayi ve Nakliyat A.Ş) marketlerden temin edilmiştir.

Dondurma üretimi

Dondurmalar Şiran Mustafa Beyaz Meslek Yüksekokulu Laboratuvarında üretilmiştir. Dondurma yapımında kullanılan sütün kuru madde oranı %11.58, kül oranı %0.68, yağ oranı %3.1, pH 6.66, asitliği %0.149, somatik hücre sayısı 57000 adet/mL olarak tespit edilmiştir. Chia tohumunun bazı özellikleri ise; kuru madde %91.66, kül %3.94, yağ %11.90, protein %15.97 olarak belirlenmiştir. Dondurma mikslерinin yağ oranı kahvaltılık tereyağı (%82 yağ içeren) ile %6'ya standardize edilmiştir. Mikslere %15 şeker, %0.5 salep ve %0.2 emülgatör ilave edilmiştir. Mikslер 85°C'de 25 sn pastörize edilmiş ve 5 eşit parçaya bölünmüştür. Pastörize edilen mikslер hızlıca 4°C'ye soğutulmuş ve buzdolabı sıcaklığında (4°C) 24 saat olgunlaştırılmıştır. Daha sonra, kontrol örneği (K) hariç olgunlaştırılmış

mikslere %5 (CD5), %10 (CD10), %15 (CD15) ve %20 (CD20) oranlarında chia tohumu ilave edilmiştir. Miksler Breville BCI600 (Sage BSS., Australia) dondurma makinesinde dondurulmuş, -22°C’de bir gün sertleştirildikten sonra -18 °C’de depolanmıştır.

Metot

Fizikokimyasal analizler

Dondurma örneklerinin kuru madde (%), kül (%), yağ (%), protein (%), titrasyon asitliği (% laktik asit), pH değerleri AOAC (2005) tarafından belirtilen yöntemlerle belirlenmiştir. Kuru madde ve kül değerleri gravimetrik yöntemle, yağ değerleri Gerber yöntemi ile, protein değerleri ise makro kjeldahl yöntemi kullanılarak tespit edilmiştir. Titrasyon asitliğinin belirlenmesinde örnekler 0.1 N NaOH çözeltisi ile titre edilerek belirlenmiştir. pH değerlerinin belirlenmesinde pH metre (WTW 3110, Weilheim, Germany) kullanılmıştır. Hacim artışı oranının belirlenmesinde Muse and Hartel (2004) tarafından tanımlanan yöntem kullanılmıştır.

İlk damlama zamanı ve tam erime süreleri Güven ve Karaca (2002) tarafından belirlenen yöntemle göre hesaplanmıştır. Erime oranının belirlenmesinde Muse and Hartel (2004) tarafından tanımlanan yöntem kullanılmıştır. Dondurma örneklerinin viskozite değerleri Brookfield Viskozimetre, Model DV-II (Brookfield Engineering Laboratories, Stoughton, MA, USA) kullanılarak ölçülmüştür. Ölçümler 5 nolu başlıkla 50 ve 100 rpm’lerde yapılmıştır.

Renk Parametrelerinin Belirlenmesi

Örneklerin renk parametreleri kolorimetre (CR-200 Minolta Camera Co., Osaka, Japan) kullanılarak belirlenmiştir. Standart beyaz porselen ile kalibre edilen kolorimetre ile örneklerin parlak (L^* : 0-siyah, 100-beyaz), kırmızılık/yeşillik (a^* : +/-), sarılık/mavilik (b^* : +/-) ölçümleri yapılmıştır. Hue derecesi (H°) McLellan vd. (1995) tarafından tanımlanan yöntemle, renk doygunluğunu gösteren saturasyon (C^*) ve iki renk arasındaki farklılık (ΔE^*) ise Cecchini vd. (2011) tarafından belirtilen yöntemle belirlenmiştir.

$$\Delta E^* = \sqrt{\Delta L^* + \Delta a^* + \Delta b^*}$$

Burada $\Delta L^* = L^*$ (kontrol örneği) - L^* (chia tohumu ilaveli örnek); $\Delta a^* = a^*$ (kontrol örneği) - a^* (chia tohumu ilaveli örnek); $\Delta b^* = b^*$ (kontrol örneği) - b^* (chia tohumu ilaveli örnek) şeklinde hesaplanmıştır. Beyazlık indeksi (BI) Kurt ve Atalar (2018)’in kullandığı yöntemle tespit edilmiştir.

Duyusal Analiz

Chia tohumu ilaveli dondurma örnekleri renk ve görünüş, sakızsız yapı, lezzet, ağızda erime, erimeye dayanıklılık ve genel kabul edilebilirlik duyusal kalite karakteristikleri bakımından yaşları 25-40 arasında değişen 10 panelist tarafından değerlendirilmiştir. Panelistler Şiran Mustafa Beyaz Meslek Yüksekokulu akademik personellerinden ve Gıda Mühendisliği alanında lisansüstü eğitim alan kişiler arasından seçilmiştir. Panelistler örnekleri hedonik skalaya göre 1: Hiç beğenmedim, 2: Beğenmedim, 3: Orta düzeyde beğenmedim, 4: Hafif beğenmedim, 5: Ne beğendim ne beğenmedim, 6: Orta düzeyde beğendim, 7: Beğendim, 8: Pek çok beğendim 9: Mükemmel olarak puanlamışlardır (Meilgaard vd., 1999).

İstatistiksel Analiz

Çalışmadan elde edilen verilerin istatistiksel olarak değerlendirilmesinde SPSS 17 (SPSS 17 Corp. Inc.) paket programı kullanılmıştır. Verilere one-way ANOVA Tek Yönlü Varyans Analizi uygulanmış, önemli çıkan farklılıklar için Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi kullanılmıştır. İstatistiksel farklılıklar ($P < 0.05$) harflerle gösterilmiştir.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Fizikokimyasal Özellikler

Dondurma örneklerinin kuru madde, kül, protein ve erime oranı değerleri chia tohumu ilavesinden $P < 0.01$ düzeyinde, pH, yağ, hacim artışı ve ilk damla değerleri $P < 0.05$ düzeyinde etkilenmiştir. Asitlik değerlerinin ise chia tohumu ilavesinden istatistiksel olarak etkilenmediği ($P > 0.05$) belirlenmiştir.

Dondurma örneklerinin kuru madde ve kül değerleri artan chia tohum oranına bağlı olarak yükselmiştir (Çizelge 1). En yüksek kuru madde

değeri %36.56 ile CD20 kodlu örnekte, en düşük ise %22.36 ile kontrol örneğinde belirlenmiştir. CD15 ve CD20 kodlu örneklerin kül oranlarının diğer örneklerden daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Qayyum vd. (2017), karpuz çekirdeği tozu ilave ettiği dondurma örneklerinin kuru madde ve kül oranlarının ilave edilen orana bağlı olarak yükseldiğini belirlemişlerdir. Qayyum vd. (2017) tarafında verilen sonuçlar, bizim çalışmamızda bulduğumuz sonuçlar ile benzerlik gösterdiği tespit edilmiştir. Chavan vd. (2017), farklı oranlarda chia jeli kullanarak ürettikleri

dondurmaların kuru madde oranlarını %35.77-36.81 arasında, kül oranlarını %0.50-0.85 arasında bulmuşlardır. Yangılar (2015), yeşil muz unu ilave edilen dondurmalarda %2 muz pulpu ilaveli dondurmaların kuru madde ve kül değerlerinin kontrol örneğine göre daha yüksek olduğunu belirlemişlerdir. Bu çalışmadaki kuru madde ve kül oranlarındaki farklılık chia tohumlarının yüksek kuru madde ve kül oranına sahip olmasından kaynaklanmış olabileceği düşünülmektedir.

Çizelge 1. Dondurma örneklerinin fiziksel, kimyasal ve viskozite özellikleri üzerine chia tohumunun etkisi

Table 1. Effect of chia seed on physical, chemical and viscosity properties of ice cream samples

Parameters	K	CD5	CD10	CD15	CD20
Kuru madde (%)	22.36±1.61a	29.14±0.39b	31.69±1.55bc	34.15±0.18cd	36.56±0.36d
Total solid (%)					
Kül (%)	0.70±0.01a	0.83±0.03ab	0.96±0.07b	1.13±0.10c	1.18±0.03c
Asb (%)					
Yağ (%)	3.10±0.14b	2.50±0.14a	2.40±0.00a	2.40±0.28a	2.20±0.00a
Fat (%)					
Protein (%)	3.50±0.12a	4.50±0.10b	5.98±0.06c	6.27±0.13d	6.49±0.04d
Protein (%)					
Asitlik (%)	0.176±0.006a	0.180±0.012a	0.187±0.013a	0.188±0.010a	0.190±0.011a
Acidity (%)					
pH	6.64±.01c	6.58±0.02bc	6.54±0.05ab	6.52±0.02ab	6.48±0.03a
Hacim artışı(%)	71.97±1.56b	80.03±1.15c	63.74±4.70a	72.90±2.15bc	71.36±3.02b
Overrun (%)					
İlk damlama (s)	1830±212a	1800±169a	2370.00±42b	2190±127b	2850±42c
First dripping (s)					
Erime oranı (g/dak)	0.80±0.04d	0.62±0.08c	0.36±0.04b	0.13±0.02a	0.06±0.04a
Melting rate (g/min)					
Viskozite 50 rpm (cP)	652.50±84.15a	1366.02±56.99b	2647.77±562.34c	7839.63±151.69d	9450.88±85.03e
Viscosity 50 rpm(cP)					
Viskozite 100 rpm (cP)	404.67±8.25a	1143.20±181.77b	1872.67±440.01c	2910.46±78.03d	3686.75±375.12e
Viscosity 100 rpm(cP)					

a,b,c Aynı satırdaki farklı harfler istatistiksel önemi göstermektedir ($P < 0.05$). K: chia tohumu içermez, CD5: %5 chia tohumu içerir, CD10: %10 chia tohumu içerir, CD15: %15 chia tohumu içerir, CD20: %20 chia tohumu içerir. a,b,c Different letters on same row indicate statistically significant difference ($P < 0.05$). C: without chia seed, CD5: containing 5% chia seed, CD10: containing 10% chia seed, CD15: containing 15% chia seed, CD20: containign 20% chia seed

Çizelge 1'de görüldüğü üzere kontrol örneğinin yağ değerinin diğer örneklerden yüksek olduğu ($P < 0.05$), chia tohumu içeren örnekler arasında ise istatistiksel olarak önemli bir farkın olmadığı ($P > 0.05$) bulunmuştur. Qayyum vd. (2017), farklı oranlarda (%5, %10 ve %15) karpuz çekirdeği tozu ilave ettikleri dondurmaların yağ oranlarının kontrol örneğinde diğer örneklerle göre daha düşük olduğunu bulmuşlardır. Qayyum vd. (2017) tarafından bulunan sonuçların bu çalışmada elde

edilen sonuçlardan farklı olduğu tespit edilmiştir. Yangılar (2015) tarafından yapılan çalışmada, %1 ve %2 muz kabuğu ve aynı oranlarda muz pulpu unu ilave edilerek dondurma üretmiştir. %2 pulp unu ilave edilen dondurma örneği dışındaki örneklerin yağ değerlerinin kontrol örneğinden daha düşük olduğunu tespit etmişlerdir. Yangılar (2015) tarafından bulunan sonuçlar, bizim çalışmamızdaki ile benzerlik gösterdiği belirlenmiştir.

Protein oranlarına ait değerler Çizelge 1'de gösterilmiştir. Dondurma örneklerindeki protein değerlerindeki yükseliş dondurma örneklerine ilave edilen chia tohumu oranı ile paralellik gösterdiği belirlenmiştir. En düşük protein oranı %3.50 ile kontrol örneğinde, en yüksek ise CD15 ve CD20 kodlu örneklerde sırası ile %6.27 ve %6.49 olarak tespit edilmiştir. Qayyum vd. (2017) karpuz çekirdeği tozu ilave ettikleri (%5, %10 ve %15) dondurmaların protein oranlarının ilave edilen orana bağlı olarak yükseldiğini bulmuşlardır. Erkaya vd. (2012) yaptıkları çalışmada, altın çilek ilaveli (%5, %10 ve %15) dondurmalarda ilave edilen altın çilek oranına bağlı olarak protein oranının düştüğünü tespit etmişlerdir. Bu çalışmada bulunan sonuçlar Qayyum vd. (2017) tarafından bulunan sonuçlar ile benzerlik gösterdiği, Erkaya vd. (2012) tarafından bildirilen sonuçlar ile uyumlu olmadığı belirlenmiştir. Bizim çalışmamızda ilave edilen chia tohumu oranına bağlı olarak protein oranının artması chia tohumunun yüksek protein oranına sahip olmasından (%15.97) kaynaklandığı düşünülmektedir.

Dondurma örneklerinin asitlik değerleri ilave edilen chia tohumu oranına bağlı olarak yükseldiği, fakat bu farklılıkların istatistiksel olarak önemli olmadığı belirlenmiştir ($P > 0.05$). Örneklerin pH değerlerinin artan chia tohumu oranına bağlı olarak düştüğü tespit edilmiştir (Çizelge 1). En yüksek pH değeri kontrol örneğinde (6.64), en düşük ise %20 chia tohumu içeren CD20 kodlu örnekte (6.48) bulunmuştur. Chavan vd. (2017) yapmış oldukları çalışmada, chia tohumu jelini kullandıkları dondurmaların asitlik ve pH değerlerinin ilave edilen jelin oranı arttıkça yükseldiğini, asitlik değerlerinin %0.16-0.24 arasında, pH değerlerinin 6.09-6.20 arasında değiştiğini tespit etmişlerdir. Chavan vd. (2017) tarafından bulunan titrasyon asitliği sonuçlarının, bizim çalışmamız ile benzerlik gösterdiği, pH değerlerinin ise bizim çalışmamız ile uyumlu olmadığı belirlenmiştir. Bu çalışmada elde edilen sonuçlardaki farklılıkların chia tohumunun kimyasal içeriğindeki asidik (kuersetin, yağ asitleri, klorejjenik asit, flavonoidler) maddelerden (Marineli vd., 2014) kaynaklandığı düşünülmektedir.

Örneklerin hacim artışı oranları %63.74 ile %80.03 arasında değiştiği tespit edilmiştir (Çizelge 1). Dondurmaların hacim artış oranlarının düzensiz bir değişim gösterdiği ve bu değişimlerin istatistiksel olarak önemli olduğu belirlenmiştir. En düşük hacim artış oranı (%63.74) CD10 kodlu %10 chia tohumu ilave edilen örnekte, en yüksek ise (%80.03) CD5 kodlu %5 chia tohumu ilave edilen örneklerde bulunmuştur. El-Aziz vd. (2015), dondurma üretiminde farklı oranlarda tere ve chia tohumu müsilağı ile guar gam kullandıkları dondurmaların hacim artışı oranlarının %40.33 ile %60.63 arasında değiştiğini belirlemişlerdir. Chia müsilağı ilaveli dondurmaların hacim artışı oranlarının artan oranla birlikte düştüğünü, fakat kontrol örneğine göre daha yüksek olduğunu bildirmişlerdir. El-Aziz vd. (2015) tarafından bulunan değerlerin, bu çalışmada bulunan değerlerden daha düşük olduğu tespit edilmiştir. Yüksek polisakkarit oranı, dondurma bileşimindeki diğer bileşenler ve miktarlarının dondurmanın hacim artışını etkileyebileceği bildirilmiştir (El-Aziz vd., 2015).

İlk damlama süreleri Çizelge 1'de gösterilmiştir. Kontrol ve CD5 örneğinin ilk damlama süreleri istatistiksel olarak benzer bulunurken, diğer örnekler için daha düşük ($P < 0.05$) olduğu belirlenmiştir. En yüksek ilk damlama süresi en yüksek chia tohumu içeren CD20 kodlu örnekte 2850 s olarak tespit edilmiştir. Javidi ve Razavi (2018) yapmış oldukları çalışmada, dondurmada farklı oranlarda guar gam ve fesleğen tohumu gamı ile bu ikisinin karışımını kullanmışlardır. Araştırma sonucunda dondurmalarda artan fesleğen tohumu gamına bağlı olarak ilk damlama sürelerinin arttığını ve erime oranlarının düştüğünü belirlemişlerdir. Araştırmacıların tespit ettiği bu sonuçlar bu çalışmada elde edilen sonuçlar ile benzerlik göstermektedir.

Dondurma örneklerinin erime oranları 0.06 g/dak ile 0.80 g/dak arasında değiştiği belirlenmiştir (Çizelge 1). Erime oranlarının artan chia tohumu miktarına bağlı olarak düştüğü, CD15 ve CD20 kodlu örneklerin erime oranları değerleri arasında istatistiksel olarak önemli bir farkın olmadığı ($P > 0.05$), diğer örneklerden ise daha yüksek olduğu belirlenmiştir. En yüksek erime oranı ise chia

tohumu ilave edilmeyen kontrol örneğinde bulunmuştur. Chavan vd. (2017), chia tohumundan elde ettiği jelleri dondurma üretiminde kullanmış, örneklerin erime oranlarının 1.49 mL/dak ile 1.72 mL/dak arasında değiştiğini bulmuşlardır. En yüksek erime oranını %0.2 chia jeli ilave ettiği örnekte, en düşük ise %0.4 jel ilave ettiği örnekte belirlemişlerdir. Yüksek lif içeriği ürünlerin su tutma kapasitesini artırmaktadır (Dervisoglu ve Yazici, 2006; Soukoulis vd., 2009). Chia oldukça yüksek lif içeriğine sahip olup (Muñoz vd., 2013; Ramos vd., 2017), artan chia oranına bağlı olarak dondurmaların ilk damlama sürelerinin ve erime oranlarının yükselmesinin yüksek lif içeriğinden kaynaklanabileceği düşünülmektedir. Ayrıca kompleks polisakarit yapıları, bu yapıların su bağlama kapasitelerine bağlı olarak da dondurmaların erimeye dirençlerinin artabileceği ve ilk damlama sürelerinin yükselebileceği bildirilmiştir (Javidi ve Razavi, 2018).

Viskozite Özellikleri

Dondurma örneklerinin viskozite değerleri (50 ve 100 rpm) üzerinde chia tohumunun etkisinin istatistiksel olarak önemli olduğu belirlenmiştir ($P < 0.01$). Dondurma örneklerinin viskozite değerlerinin (50 ve 100 rpm) ilave edilen chia tohumu konsantrasyonuna bağlı olarak yükseldiği tespit edilmiştir. En yüksek viskozite değeri %20 chia tohumu ilave edilen örnekte 50 ve 100 rpm'de sırası ile 9450.88 cP ve 3686.75 cP olarak,

en düşük ise kontrol örneğinde sırası ile 652.50 cP ve 404.67 cP olarak bulunmuştur (Çizelge 1). Bahramparvar ve Goff (2013), farklı oranlarda fesleğen tohumu jeli ve karboksimetil selüloz kullandıkları dondurmaların viskozitelerinin kontrol örneğine göre daha yüksek olduğunu tespit etmişlerdir. Bahramparvar ve Goff (2013) tarafından bulunan sonuçların, bu çalışmada elde edilen sonuçlar ile benzerlik gösterdiği belirlenmiştir. Dondurma örneklerinde chia tohumu oranına paralel olarak viskozite değerlerindeki artışın chia tohumunun yüksek lif içeriği ve jel oluşturma özelliğinden (Javidi ve Razavi, 2018; Muñoz vd., 2013) kaynaklanmış olabilir.

Örneklerin Renk Özellikleri

Dondurma örneklerinin L^* , a^* , b^* , H^o , C^* , BI ($P < 0.01$) ve ΔE^* ($P < 0.05$) değerleri üzerine chia tohumu ilavesinin istatistiksel olarak önemli olduğu belirlenmiştir. Artan chia tohumu miktarı ile dondurma örneklerinin L^* , b^* ve BI değerlerinin düştüğü, a^* değerlerinin yükseldiği ($P < 0.05$) tespit edilmiştir (Çizelge 2). H^o değerlerinin ise düzensiz bir değişim gösterdiği, bu değişimlerin bazılarının istatistiksel olarak önemli olduğu bulunmuştur ($P < 0.05$). En yüksek L^* ve BI değerleri sırası ile 80.30 ve 78.96 olarak kontrol örneğinde, en düşük ise sırası ile 58.98 ve 58.94 olarak %20 chia tohumu ilave edilen örneklerde tespit edilmiştir.

Çizelge 2. Dondurma örneklerinin renk parametreleri üzerine chia tohumunun etkisi

Table 2. Effect of chia seed on color parameters of ice cream samples

Parameters	K	CD5	CD10	CD15	CD20
L^*	80.30±0.07c	69.36±3.51b	67.63±2.55b	64.27±0.85b	58.98±0.46a
a^*	-2.86±0.01a	-1.05±0.57b	-0.44±0.45b	0.55±0.36c	1.54±0.01d
b^*	6.81±0.01c	2.50±1.29b	2.13±0.83ab	0.40±0.11a	0.31±0.17a
H^o	112.84±0.04a	112.18±1.17a	100.08±7.69a	217.53±9.60c	191.27±6.17b
C^*	7.38±0.00b	2.71±1.40a	2.18±0.91a	0.71±0.33a	1.58±0.02a
ΔE^*	.	11.80±3.13	13.56±2.05	17.44±0.11	22.37±0.43
BI	78.96±0.07c	69.21±3.37b	67.54±2.48b	64.26±0.86b	58.94±0.46a
WI					

a,b,c Aynı satırdaki farklı harfler istatistiksel önemi göstermektedir ($P < 0.05$). BI: Bezyalık indeksi K: chia tohumu içermez, CD5: %5 chia tohumu içerir, CD10: %10 chia tohumu içerir, CD15: %15 chia tohumu içerir, CD20: %20 chia tohumu içerir.

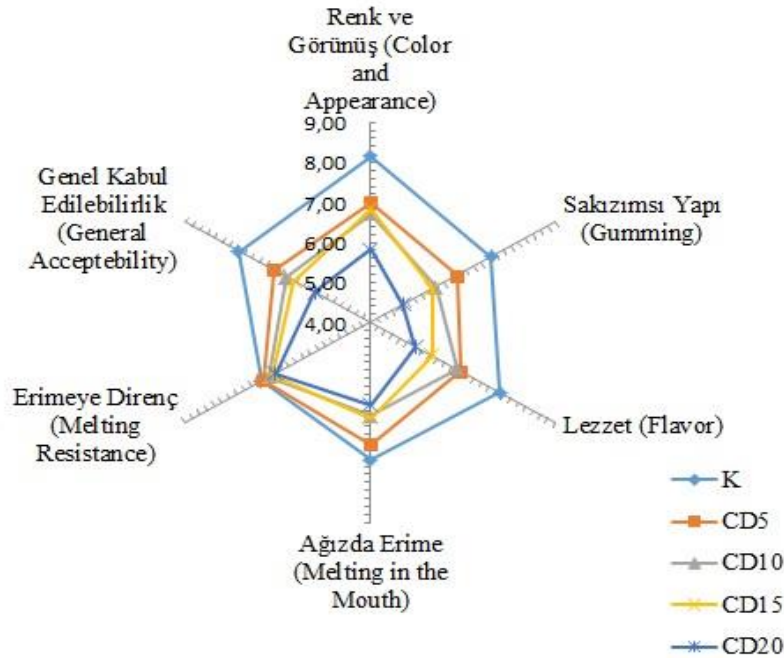
a,b,c Different letters on same row indicate statistically significant difference ($P < 0.05$). WI: white index, C: without chia seed, CD5: containing 5% chia seed, CD10: containing 10% chia seed, CD15: containing 15% chia seed, CD20: containing 20% chia seed

ΔE^* değeri iki renk arasındaki farklılığı değerlendirmek için kullanılmaktadır. Buna göre renk farklılıkları $\Delta E^* < 1$ ise algılanamaz, $1 < \Delta E^* < 2$ ise minimal, $2 < \Delta E^* < 3$ ise henüz algılanabilir, $3 < \Delta E^* < 5$ ise algılanabilir, $5 < \Delta E^* < 12$ ise güçlü farklılık olduğunu, $\Delta E^* \geq 12$ ise tamamen farklı renkler olduğunu göstermektedir (Cecchini vd., 2011). Örneklerin ΔE^* değerlerinin 11.80 ile 22.37 arasında değiştiği belirlenmiştir. CD5 kodlu hariç diğer örneklerin ΔE^* değerleri $\Delta E^* \geq 12$ ifadesine uymakta ve kontrol örneğine göre farklı renklere sahip olduğunu göstermektedir. Yapılan birçok çalışmada araştırmacılar farklı maddeler ilave edilen dondurmaların renk değerlerinin değişim gösterdiğini belirlemişlerdir. Bu renk değişikliklerinin ilave edilen maddelerdeki renk bileşiklerinden kaynaklandığını bildirmişlerdir (Dervisoglu ve Yazici, 2006; Karaman ve Kayacier, 2012; Ürkek vd., 2019).

Duyusal Özellikler

Dondurma örneklerinin lezzet ($P < 0.01$), renk ve görünüş, sakızimsı yapı ve genel kabul edilebilirlik

özelliklerinin chia tohumu ilavesinden istatistiksel olarak etkilendiği ($P < 0.05$), ağızda erime ve erimeye dayanıklılık puanları üzerinde ise etkisinin önemsiz olduğu ($P > 0.05$) belirlenmiştir. Dondurma örneklerinin panelistlerden aldıkları puanlar radar plot grafiği ile Şekil 1’de gösterilmiştir. Kontrol örneğinin renk ve görünüş, sakızimsı yapı, lezzet ve genel kabul edilebilirlik bakımından diğer örneklerden daha yüksek puanlar aldığı tespit edilmiştir (Şekil 1). Ağızda erime ve erimeye dayanıklılık puanları açısından örnekler arasında önemli bir fark ($P > 0.05$) bulunmamıştır. Örneklerin genel kabul edilebilirlik puanlarının ise 5.50 ile 7.55 arasında değiştiği belirlenmiştir. Chia tohumu ilaveli dondurma örnekleri arasında %5 chia tohumu ilave edilen örneklerin panelistlerden aldıkları renk ve görünüş, sakızimsı yapı ve genel kabul edilebilirlik puanlarının diğer chia ilaveli örneklerden daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Genel olarak, ilave edilen chia tohumu oranı arttıkça örneklerin panelistlerden aldıkları puanların düştüğü belirlenmiştir.



Şekil 1. Dondurma örneklerinin duyu özellikleri (K: chia tohumu içermez, CD5: %5 chia tohumu, CD10: %10 chia tohumu, CD15: %15 chia tohumu, CD20: %20 chia tohumu içerir.)

Figure 1. Sensory properties of ice cream samples (C: without chia seed, CD5: containing 5% chia seed, CD10: containing 10% chia seed, CD15: containing 15% chia seed, CD20: containing 20% chia seed.)

SONUÇ

Chia tohumu ilavesinin dondurmanın kuru madde, kül, protein ve erime oranı ($P < 0.01$), pH, yağ, hacim artışı ve ilk damla değerleri ($P < 0.05$) üzerinde istatistiksel olarak etkili olduğu belirlenmiştir. Sadece asitlik değerlerinin chia tohumu ilavesinden istatistiksel olarak etkilenmediği ($P > 0.05$) tespit edilmiştir. Dondurmaların viskozite değerleri (50 ve 100 rpm) üzerinde chia tohumu ilavesinin etkisinin istatistiksel olarak önemli ($P < 0.05$) olduğu, en düşük viskozite değerleri kontrol örneğinde belirlenmiştir. Chia tohumunun dondurma örneklerinin tüm renk parametreleri (L^* , a^* , b^* , H° , C^* , BI; $P < 0.01$ ve ΔE^* ; $P < 0.05$) üzerinde istatistiksel olarak önemli etkiye sahip olduğu bulunmuştur. Chia tohumu ilaveli dondurma örnekleri ağızda erime ve erimeye dayanıklılık dışındaki diğer duyuşal özellikler bakımından kontrol örneğine göre daha düşük puan almışlardır. %5 chia tohumu içeren örneğin renk ve görünüş, sakızımı yapı, lezzet ve genel kabul edilebilirlik puanlarının %15 ve %20 chia tohumu içeren örneklerden daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. %5 chia tohumu kullanılan örneğin kuru madde, kül, protein, hacim artışı, erime oranı ve viskozite (50 ve 100 rpm) değerleri kontrol örneğinden yüksek, duyuşal değerlendirme puanları diğer chia ilave örneklerden daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Sonuç olarak, %5 oranında chia tohumu ilavesinin dondurmanın fizikokimyasal özelliklerinde iyileşme sağladığı ve aynı zamanda besleyici değerini artırmak için doğal bir kaynak olarak kullanılabileceği sonucuna varılmıştır.

ÇIKAR ÇATIŞMASI BEYANI

Yazarlar, bu makale ile ilgili başka kişi veya kurumlar ile çıkar çatışması olmadığını beyan eder.

YAZAR KATKILARI

Makalenin tasarlanması, yazılması ve yayınlanmasında tüm yazarlar eşit düzeyde katkı sağlamışlardır. Yazarlar makalenin son halini okumuş ve onaylamışlardır.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma Gümüşhane Üniversitesi, Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'nce desteklenmiştir. Proje No: 19.B0430.02.01

KAYNAKLAR

- AOAC. (2005). Official Methods of Analysis AOAC INTERNATIONAL. 15th Edition, Washington DC, the USA.
- Attalla, N.R., El-Hussieny, E.A. (2017). Characteristics of nutraceutical yoghurt mousse fortified with chia seeds. *International Journal of Environment, Agriculture and Biotechnology*, 2(4), 2033–2046.
- Bahramparvar, M., Goff, H.D. (2013). Basil seed gum as a novel stabilizer for structure formation and reduction of ice recrystallization in ice cream. *Dairy Science and Technology*, 93(3), 273–285. <https://doi.org/10.1007/s13594-013-0122-9>
- Balthazar, C.F., Silva, H.L.A., Cavalcanti, R.N., Esmerino, E.A., Cappato, L.P., Abud, Y.K.D., ... Cruz, A. G. (2017). Prebiotics addition in sheep milk ice cream: A rheological, microstructural and sensory study. *Journal of Functional Foods*, 35, 564–573. <https://doi.org/10.1016/j.jff.2017.06.004>
- Campos, B.E., Dias Ruivo, T., da Silva Scapim, M.R., Madrona, G.S., de C. Bergamasco, R. (2016). Optimization of the mucilage extraction process from chia seeds and application in ice cream as a stabilizer and emulsifier. *LWT-Food Sci Technol*, 65, 874–883. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2015.09.021>
- Cecchini, M., Contini, M., Massantini, R., Monarca, D., Moschetti, R. (2011). Effects of controlled atmospheres and low temperature on storability of chestnuts manually and mechanically harvested. *Postharvest Biology and Technology*, 61(2–3), 131–136. <https://doi.org/10.1016/j.postharvbio.2011.03.001>
- Chavan, V.R., Gadhe, K.S., Dipak, S., Hingade, S.T. (2017). Studies on extraction and utilization of chia seed gel in ice cream as a stabilizer. *Journal of Pharmacognosy and Phytochemistry*, 6(5), 1367–1370.
- Coorey, R., Tjoe, A., Jayasena, V. (2014). Gelling properties of chia seed and flour. *J Food Sci*, 79(5), 859–866. <https://doi.org/10.1111/1750-3841.12444>

- Dervisoglu, M., Yazici, F. (2006). Note. The effect of citrus fibre on the physical, chemical and sensory properties of ice cream. *Food Sci Technol Int*, 12(2), 159–164. <https://doi.org/10.1177/1082013206064005>
- Dick, M., Costa, T.M.H., Gomaa, A., Subirade, M., Rios, A.D.O., Flôres, S.H. (2015). Edible film production from chia seed mucilage: Effect of glycerol concentration on its physicochemical and mechanical properties. *Carbohydr Polym*, 130, 198–205. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.05.040>
- El-Aziz, M.A., Haggag, H.F., Kaluoubi, M. M., Hassan, L. K., El-Sayed, M. M., Sayed, A. F. (2015). Physical properties of ice cream containing cress seed and flaxseed mucilages compared with commercial guar gum. *International Journal of Dairy Science*, 10(4), 160–172. <https://doi.org/10.3923/ijds.2015.160.172>
- Erkaya, T., Dağdemir, E., Sengül, M. (2012). Influence of Cape gooseberry (*Physalis peruviana* L.) addition on the chemical and sensory characteristics and mineral concentrations of ice cream. *Food Res Int*, 45(1), 331–335. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2011.09.013>
- Goff, H.D. (2002). Formation and stabilisation of structure in ice-cream and related products. *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, 7(5–6), 432–437. [https://doi.org/10.1016/S1359-0294\(02\)00076-6](https://doi.org/10.1016/S1359-0294(02)00076-6)
- Güven, M., Karaca, O.B. (2002). The effects of varying sugar content and fruit concentration on the physical properties of vanilla and fruit ice-cream-type frozen yogurts. *Int J Dairy Technol*, 55(1), 27–31. <https://doi.org/10.1046/j.1471-0307.2002.00034.x>
- Javidi, F., Razavi, S.M.A. (2018). Rheological, physical and sensory characteristics of light ice cream as affected by selected fat replacers. *Journal of Food Measurement and Characterization*, 12(3), 1872–1884. <https://doi.org/10.1007/s11694-018-9801-9>
- Karaman, S., Kayacier, A. (2012). Rheology of ice cream mix flavored with black tea or herbal teas and effect of flavoring on the sensory properties of ice cream. *Food and Bioprocess Technology*, 5(8), 3159–3169. <https://doi.org/10.1007/s11947-011-0713-5>
- Kurt, A., Atalar, I. (2018). Effects of quince seed on the rheological, structural and sensory characteristics of ice cream. *Food Hydrocoll*, 82, 186–195. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2018.04.011>
- Marineli, R. da S., Moraes, É.A., Lenquiste, S.A., Godoy, A.T., Eberlin, M.N., Maróstica, M.R. (2014). Chemical characterization and antioxidant potential of Chilean chia seeds and oil (*Salvia hispanica* L.). *LWT-Food Sci Technol*, 59(2P2), 1304–1310. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2014.04.014>
- McLellan, M.R., Lind, L.R., Kime, R.W. (1995). Hue angle determinations and statistical analysis for multiquadrant Hunter L, a, b data. *Journal of Food Quality*, 18(3), 235–240.
- Meilgaard, M. C., Carr, B. T., Civille, G. V. (1999). *Sensory Evaluation Techniques*. Boca Raton, FL: CRC Pres, Inc. (3rd ed.). <https://doi.org/10.1017/S1431927611002686>
- Muñoz, L.A., Cobos, A., Diaz, O., Aguilera, J.M. (2013). Chia seed (*Salvia hispanica*): An ancient grain and a new functional food. *Food Rev Int*, 29(4), 394–408. <https://doi.org/10.1080/87559129.2013.818014>
- Muse, M.R., Hartel, R.W. (2004). Ice cream structural elements that affect melting rate and hardness. *J Dairy Sci*, 87(1), 1–10. [https://doi.org/10.3168/jds.S0022-0302\(04\)73135-5](https://doi.org/10.3168/jds.S0022-0302(04)73135-5)
- Qayyum, A., Huma, N., Sameen, A., Siddiq, A., Munir, M. (2017). Impact of watermelon seed flour on the physico-chemical and sensory characteristics of ice cream. *Journal of Food Processing and Preservation*, 41(6), 1–8. <https://doi.org/10.1111/jfpp.13297>
- Ramos, S., Fradinho, P., Mata, P., Raymundo, A. (2017). Assessing gelling properties of chia (*Salvia hispanica* L.) flour through rheological characterization. *J Sci Food Agric*, 97(6), 1753–1760. <https://doi.org/10.1002/jsfa.7971>
- Sikora, E., Bieniek, M. I., Barbara, B. (2013). Composition and antioxidant properties of fresh and frozen stored blackthorn fruits (*Prunus spinosa*

- L.). *Acta Scientiarum Polonorum, Technologia Alimentaria*, 12(4), 365–372.
- Soukoulis, C., Fisk, I.D., Bohn, T. (2014). Ice cream as a vehicle for incorporating health-promoting ingredients: Conceptualization and overview of quality and storage stability. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 13(4), 627–655. <https://doi.org/10.1111/1541-4337.12083>
- Soukoulis, C., Lebesi, D., Tzia, C. (2009). Enrichment of ice cream with dietary fibre: Effects on rheological properties, ice crystallisation and glass transition phenomena. *Food Chem*, 115(2), 665–671. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2008.12.070>
- Ullah, R., Nadeem, M., Imran, M. (2017). Omega-3 fatty acids and oxidative stability of ice cream supplemented with olein fraction of chia (*Salvia hispanica* L.) oil. *Lipids in Health and Disease*, 16(1), 34. <https://doi.org/10.1186/s12944-017-0420-y>
- Ürkek, B., Şengül, M., Akgül, H.I., Kotan-Erkaya, T. (2019). Antioxidant activity, physiochemical and sensory characteristics of ice cream incorporated with sloe berry (*Prunus spinosa* L.). *International Journal of Food Engineering*, 15(11–12), 1–9. <https://doi.org/10.1515/ijfe-2018-0029>
- Yangilar, F. (2016). Production and evaluation of mineral and nutrient contents, chemical composition, and sensory properties of ice creams fortified with laboratory-prepared peach fibre. *Food and Nutrition Research*, 60(1), 31882. <https://doi.org/10.3402/fnr.v60.31882>
- Yangilar, F. (2015). Effects of green banana flour on the physical, chemical and sensory properties of ice cream. *Food Technol Biotechnol*, 53(3), 315–323.
- Zettel, V., Hitzmann, B. (2016). Chia (*Salvia hispanica* L.) as fat replacer in sweet pan breads. *International Journal of Food Science and Technology*, 51(6), 1425–1432. <https://doi.org/10.1111/ijfs.13110>



COMPARISON OF SOME CHEMICAL, TEXTURAL AND SENSORIAL PROPERTIES OF COMMERCIAL HAZELNUT-CACAO SPREADS

Suleyman Polat*

Department of Food Engineering, Faculty of Agriculture, Cukurova University, Balcalı, 01330, Adana, Turkey

Received / Geliş: 23.11.2020; Accepted / Kabul: 24.12.2020 Published online / Online baskı: 06.01.2021

Polat, S. (2021). Comparison of some chemical, textural and sensorial properties of commercial hazelnut-cacao spreads. *GIDA* (2021) 46 (1) 190-200 doi: 10.15237/gida.GD20132

Polat, S. (2021). Kakaolu-fındık kremalarının bazı kimyasal, tekstürel ve duyuşal özelliklerinin karşılaştırılması. *GIDA* (2021) 46 (1) 190-200 doi: 10.15237/gida.GD20132

ABSTRACT

The lack of standard regulations for the formulation of hazelnut-cacao spreads makes them susceptible to food fraud. The present study examines the chemical, rheological and sensory characteristics of six different commercial hazelnut-cacao spreads coded as A, B, C, D, E and F. The color values for L*, chroma and hue angle were detected between 32.68-38.11, 13.76-17.18, 50.83-54.61, respectively. Sucrose was the only sugar type detected in the samples and its concentration was found between 53.63-57.60 g/100g spread. For textural analysis sample F was found firmer and stickier than other samples. Aldehyde, pyrazine, terpene, phenol, ketone, furan and acid compounds were detected as volatile aroma compounds and their relative concentrations showed significant difference between each other. The total phenolic content of the samples was detected between 346.81-643.09 mgGAE/kgDFW. Catechin (21.13-35.79 mg/kgDFW) and epicatechin (44.62-108 mg/kgDFW) were the major phenolic compounds of the tested spreads. Sensorial results showed that the samples B and D are the most preferred ones.

Keywords: Hazelnut-cacao cream, textural properties, sugar analysis, aroma compounds, phenolics

KAKAOLU-FINDIK KREMALARININ BAZI KİMYASAL, TEKSTÜREL VE DUYUSAL ÖZELLİKLERİNİN KARŞILAŞTIRILMASI

ÖZ

Kakaolu fındık kreması formülasyonu için herhangi bir standartın bulunmaması ürünü taşıyış ve taklitle açık hale getirmektedir. Bu çalışmada piyasadan temin edilen altı farklı kakaolu-fındık kremasının (A, B, C, D, E ve F olarak kodlanmıştır) kimyasal, tekstürel ve duyuşal özellikleri incelenmiştir. L*, chroma ve hue açısı için renk değerleri sırasıyla 32.68-38.11, 13.76-17.18, 50.83-54.61 arasında tespit edilmiştir. Örneklerde şekerlerden yalnızca sakkaroz tespit edilmiş olup, miktarları 53.63-57.60 g/100 g krema arasında bulunmuştur. Örneklerin tekstürel farklılıkları enstrümantal olarak uygulanan sürülebilirlik testleri ile belirlenmiş ve F örneği, diğer numunelere göre daha sert ve yapışkan bulunmuştur. Uçuşu aroma bileşikleri olarak aldehit, pirazin, terpen, fenol, keton, furan ve asit bileşikleri tespit edilmiş ve bağıl konsantrasyonları birbirleri arasında anlamlı farklılık göstermiştir. Örneklerin toplam fenolik madde içeriği 346.81-643.09 mg GAE/kg DFW arasında, kateşin (21.13-35.79 mg/kg DFW) ve epikateşin (44.62-108 mg/kg DFW) baskın fenolik bileşikler olarak belirlenmiştir. Duyusal analiz sonuçları, B ve D numunelerinin en çok tercih edilenler olduğunu göstermiştir.

Anahtar kelimeler: Kakaolu fındık kreması, tekstür özellikleri, aroma bileşikleri, fenolikler

* Corresponding author / Yazışmalardan sorumlu yazar;

✉ polats@cu.edu.tr,

☎: (+90) 322 338 6173-108

☎: (+90) 322 338 66 14

Suleyman Polat; ORCID no: 0000-0002-2112-3136

INTRODUCTION

Confectionery spreadable creams are on a continuous development, due to its high nutritive value and pleasant taste. Hazelnut-cocoa cream is one of the spreadable confectionery products that is mainly consumed in everyday breakfast or directly as snack or desert. During the production of hazelnut spread with cacao, firstly hazelnuts are roasted and brought to paste. According to formulation, the obtained hazelnut paste is mixed with additives such as sugar, milk powder, vegetable oils, cocoa and artificial flavorings. The formulation and amount of ingredients have an effect on quality parameters of hazelnut-cocoa spread, as well as its consumers' acceptance (Čížková et al., 2013).

The formulations of the hazelnut-cocoa spreads varied according to preference of market and brand. The hazelnut is basic raw material of the spreads and it can be consumed as a snack food or incorporated into confectionery food products due to its organoleptic characteristics. It mainly consist of protein, oil (monounsaturated and polyunsaturated fatty acids), vitamin and minerals that leads to high nutritional value. According to FAO statistics, approximately 742175 tons of hazelnut were grown worldwide in 2016. The five largest hazelnut producers in the world are Turkey (56.6% of world production, 420000 tons), Italy (16.2%, 120572 tons), United States (4.6%, 34473 million tons), Azerbaijan (4.6%, 33941 tons) and Georgia (4.0%, 29500 tons). The hazelnut paste contributes to the specific flavour, the rich taste and the creamier mouth feeling (by lowering the spreads' melting point) of the spreads (Bonvehi & Coll, 2009; Čížková et al., 2013). The spreadable hazelnut-cocoa creams generally contain cacao powder and cheap vegetable fats or oils (to improve spreadability). Lecithin is also used in the spread formulation, in order to provide a smooth texture and emulsifier properties (Lončarević et al. 2016). The sugar represents major compound of the spread formulation. The properties of sugars not only make them useful as sweeteners but also for processing and the structural (rheological and textural) development of the spreads (Kokkinidou et al., 2018). Milk powder such as roller-dried and spray-dried whole milk

powders, high-fat powders, buttermilk powders, whey powders, and skim milk powder, represents another ingredient of the hazelnut-cocoa spread. The type of milk powder significantly effects physical and organoleptic properties of the final product (Liang and Hartel, 2004).

There is no standard or regulation for production of hazelnut-cocoa spreads, they can be produced according to different formulations. It is a delicious product for children in the developing age, sportsmen, workers who need to work hard due to its high content of sugar. It is produced in many countries and economically important product for many companies. Although there are many studies on physicochemical and sensory properties of cacao, cacao powder and hazelnut, there is no comprehensive study on the hazelnut-cocoa spreads especially on the identification of the volatile compounds, phenolics and textural properties. Therefore, the aim of the present study was to characterize textural and sensorial properties, identify aroma compounds and to determine main polyphenols in six commercial hazelnut-cocoa spreads.

MATERIAL AND METHODS

Six different hazelnut-cocoa creams (sample A, B, C, D, E and F) were purchased from the supermarket. During the purchasing, it was considered that production date of samples which are produced from different companies, was in same month. All samples were 400 g and packaged with glass jar. For each brand two jars which had different production dates (there was 1 month between each production) were purchased. Samples' contents declared on label were given in Table 1. Acetonitrile and formic acid that are HPLC-grade were purchased from Merck and used after filtration through a 0.45- μ m pore size membrane filter. Phenolic acids (gallic, protocatechuic and chlorogenic acids), flavanoids (catechin and epicatechin) and sucrose were purchased from Sigma–Aldrich.

Color analysis

Color analyses were carried out using a colorimeter (CR-400, Konica Minolta, Japan) equipped with illuminant D₆₅. The colorimeter

was calibrated on before each measurement using a reference white ceramic tile. The color was determined in terms of CIE L*, a* and b* color scale from 3 different parts of the cacao-hazelnut samples. Hue angle (1) and chroma (2) were

calculated from these values according to equations 1-2.

$$(1) \text{HueAngle} = 180 / \pi \times \arctan(b^* / a^*)$$

$$(2) \text{Chroma} = (\sqrt{a^{*2} + b^{*2}})$$

Table 1. The ingredients which declared on packaging label of hazelnut-cacao spreads

Sample	Ingredients
A	Sugar, vegetable (palm, sunflower, canola) oil, whey powder, cacao powder 7%, hazelnut 4%, milk powder 4%, emulsifier (soy lecithin, polyglycerol polyricinoleate), flavorings, salt.
B	Sugar, vegetable oil (palm), hazelnut 13%, skim milk powder %8.7, fat reduced cacao powder 7.4%, emulsifier (soy lecithin, sunflower lecithin), vanillin
C	Sugar, vegetable (palm) oil, hazelnut 13.5%, cacao powder 8%, demineralized whey powder, emulsifier (sunflower lecithin), salt, aroma
D	Sugar, vegetable oil (sunflower, shea, coconut), hazelnut 13%, skim milk powder, cacao powder 7%, whey powder, lactose, emulsifier (sunflower lecithin), natural flavoring (vanillin).
E	Sugar, vegetable oil (varying amounts of hazelnut, sunflower, cotton), hazelnut 16%, cacao powder 7%, skimmed milk powder, whey powder, lactose, emulsifier (soya lecithin), flavoring (vanillin)
F	Sugar, vegetable (cotton, sunflower) oil, hazelnut puree 13%, skim milk powder, cacao powder 7%, whey powder, lactose, cacao mass 0.8%, emulsifier (soya lecithin), flavorings (vanillin, hazelnut, chocolate)

Sugar analysis

Sugar analysis was performed using a LC-10A HPLC (Shimadzu, Kyoto, Japan) system with a refractive index detector (RID-10A) and an HPX-87H column (300 mm x 7.8 mm) (Bio-Rad, UK) kept at 35 °C. The analytical conditions used were as follows: flow rate 0.5 mL/min, eluent 3 mM H₂SO₄ +7% acetonitrile. After comparison of retention time with the standard, the peak was identified. The amount of sugar in the hazelnut-cacao samples was quantified using calibration curves obtained from different concentrations of sucrose. The extraction procedure of sugar was given below.

Extraction procedure

The samples were defatted before extraction of the sugar as described by Hu et al. (2016) with some modifications. Briefly, 2 g of hazelnut-cocoa cream sample was mixed with 10 mL of n-hexane in the PTFE tube, extracted for two times by shaking with Promax 1020 (Heidolph, Germany) at 22 °C, 150 rpm for 30 min. After each extraction, the mixtures were centrifuged for 10 min at 4000 rpm, and the supernatant discarded.

After the second extraction, samples were dried in a vacuum dryer for 24 h at 22 °C. The defatting samples were diluted with water, and centrifuged to remove solid particles from supernatant. Then 125 µL sample was treated with 875 µL perchloric acid (3.25% v/v) to precipitated protein fragments for 10 min at 4 °C. After incubation, the mixture was centrifuged at 13000 rpm for 5 min at 4 °C to pick up the supernatant (900 µL). The supernatant was neutralized with 90 µL 5 M KOH then vortexed and incubated 5 min at 4 °C. The resulted mixture was centrifuged at 4 °C for 2 min at 13000 rpm. Then 800 µL of supernatant phase was treated with 200 µL 2.25% perchloric acid at 4 °C for 5 min. The amount of sugar lost during the defatting process was calculated too.

Texture analysis

The spreadability test was applied on samples using with TA.XT texture analyzer to evaluate the textural properties. The test conditions were fixed 22±1 °C and 50±2 % relative humidity and the samples allowed to equilibrium of specified temperature before testing. The samples were put into the female cone and pressed it down carefully

to eliminate air pockets. Excessive sample was removed with a knife, to leave a flat test area and excessive work was not applied into the product. The test speed and post-test speed were 3 mm/s and 10 mm/s, respectively. The data was analyzed using Texture expert Version Software to measure the firmness, shear work, stickiness and work of adhesion (cohesiveness) in the samples.

Volatile aroma composition

The volatile compounds in the samples were determined using GC-MS (Agilent 7010 Triple Quad GC/MS) combined with solid-phase microextraction (SPME). For this purpose, 3 g of hazelnut-cacao sample was transferred into a 20 mL headspace vial and incubated at 50 °C for 10 min, then at 50 °C for 30 min while agitation at 250 rpm. After, a fiber [Divinylbenzene/Carboxen/Polydimethylsiloxane (DVB/CAR/PDMS)] was used to absorb the volatile compounds for 10 min. Following this, the volatiles were desorbed at 250 °C for 5 min in an injection port.

Elution conditions: a nonpolar HP-5MS 30m x 0.25mm ID, 0.25µm film column was used. The column temperature was programmed; first increased from 40 °C to 200 °C at a rate of 5 °C/min (held at 2 min.), then to 280 °C at the rate of 10 °C/min (held at 5 min). Helium was used as carrier gas and flow rate was 1.4 mL/min. The volatile compounds were identified using the mass spectral libraries of NIST 14 and Florvar 2. Their retention indexes were also confirmed by comparing with an online library.

Determination of phenolic compounds

Before the extraction of phenolic compounds, the fats were removed from hazelnut-cacao creams as described in sugar analysis. The phenolics were extracted with 80% methanol acidified with HCl from the defatted samples. Total phenolic content of the hazelnut-cacao creams was determined following the procedures performed by Singleton et. al. (1999). The chromatographic conditions were as described previously (Hu et. al., 2016) and it used with some modifications for the detection of phenolic

compounds. The phenolic compounds were identified by comparing their UV-visible spectra and retention times with that of corresponding standards. Each extract was injected two times and the average results are expressed as mg/kg defatted spreads (mg/kg DFW).

Sensory analysis

The sensory evaluation of hazelnut-cacao samples was performed using the scoring and ranking tests. The scoring test was performed on a scale of 10 points, indicating color, odor, spreadability liking, firmness, adhesiveness and taste. Also, panelists subsequently graded the most preferred sample through to the least preferred using the ranking test. The samples were put carefully to standard glass jar and coded by 3-digit numbers to prevent panelists from being influenced by the brand. Sensory analysis was performed by 12 panelists who consume hazelnut-cacao cream and chocolates regularly, including three master students, three PhD candidate and six academic staff. An experimental setup was performed in sensory analysis laboratory at 22 °C and 50±2 % RH consisting of water cups, unsalted twice-baked breads, meal knives and napkins (Meilgaard et al., 1999).

Statistical analysis

The findings of this study were subjected to analysis of variance using the SPSS 22 software programme (SPSS Inc., Chicago, Illinois, USA), and significant differences were determined by Duncan's multiple range test. However for ranking test that applied in sensory evaluation, Friedman T test and LSD rank was applied to find the most preferred samples.

RESULT AND DISCUSSION

Color and sugar content

Color is one of the most important properties of foodstuffs that affects consumer prefer decision. Typically, the hazelnut-cacao spreads have a dark color, because they contain cacao powder at different ratio. According to label information, the cocoa contents of samples used in this study were between 7 and 8%, (Samples A, D, E and F contain 7%, B contains 7.4%, C contains 8%). A

low value (0-50) on the L* scale indicates a dark color, and the chroma value defines the saturation of the color, in other words, its wilt or vividness and generally using for the quality of a color's purity, intensity or saturation. The L*, chroma and hue angle values of the samples were ranged between 32.68-38.11, 13.76-17.86 and 50.83-54.61 respectively. The lowest L* (32.68) and chroma (13.76) value were detected in the C sample that contains highest cacao powder (Table 2). However, statistically significant differences were detected in samples which contain same amount of cacao powder. This difference can be explained, either by the different temperatures used during the production of the samples, or the

use of different quality of cocoa powders (affected by roasting temperature). The fermentation and roasting are the main operations that lead to the development of the characteristic brown color and produce compounds responsible for the distinctive aroma and flavor, during production process of cocoa powder. Time and temperature of the roasting process substantially affect the character of chemical changes such as Maillard reactions, caramelization, lipid oxidation, and oxidative degradation of phenolic compounds in addition to the physical changes occurring in cocoa beans (Żyżelewicz et al., 2016; Sacchetti et al., 2016).

Table 2. Color values and sugar content of hazelnut-cacao spreads.

Sample	L*	Chroma	Hue°	Sucrose (g/100g)
A	35.52 ± 1.17 ^b	16.49 ± 0.57 ^b	54.29 ± 0.57 ^a	57.60 ± 1.51 ^a
B	38.06 ± 1.35 ^a	17.86 ± 1.02 ^a	50.83 ± 1.46 ^c	53.63 ± 0.92 ^c
C	32.68 ± 2.61 ^c	13.76 ± 0.69 ^c	52.41 ± 0.67 ^b	55.96 ± 1.80 ^{ab}
D	34.41 ± 2.46 ^{bc}	13.85 ± 0.60 ^c	52.35 ± 0.34 ^b	54.50 ± 0.44 ^{bc}
E	36.59 ± 1.23 ^{ab}	16.52 ± 0.77 ^b	54.08 ± 0.56 ^a	54.17 ± 1.49 ^{bc}
F	38.11 ± 1.56 ^a	17.18 ± 0.48 ^{ab}	54.61 ± 0.36 ^a	55.51 ± 0.71 ^{bc}

Values followed by different letters are significantly different ($P < 0.05$) (Duncan's multiple range test).

Values are mean ± standard deviation

The sugar content analysis of the samples showed that all samples have high sugar content and sucrose was the only detected free sugar in the samples. The amount of the sucrose in samples ranged from 53.63 to 57.60 g/100 g which represents more than 50% of their total composition. The concentration of the sucrose demonstrated statistically significant differences between samples (Table 2). Indeed, the highest amount of sucrose was found in the sample C (57.60 g/100 g spread).

Textural properties

The hazelnut-cacao spreads have ideally features such as good spreadability, a rich creamy taste, and smooth homogeneous structure with no phase separation. The results of the spreadability tests for the samples are shown in Table 3. The firmness, shear work, stickiness and work of adhesion values of the samples were ranged from 1464.39-2492.78 g, 1094.88-2042.95 g s, -2048.90 – -3199.48 g and -357.90 – -712.05 g s respectively.

Table 3. Spreadability properties of the samples.

Sample	Firmness (g)	Shear work (g.s)	Stickiness (g)	Work of Adhesion (g.s)
A	1771.77 ± 178.22 ^b	1403.18 ± 147.59 ^b	-2617.37 ± 186.29 ^{ab}	-441.59 ± 36.37 ^b
B	1587.32 ± 141.09 ^{bc}	1094.88 ± 138.50 ^b	-2386.23 ± 187.84 ^b	-399.78 ± 37.88 ^b
C	1750.45 ± 422.51 ^{bc}	1188.65 ± 422.79 ^b	-2801.24 ± 335.47 ^{ab}	-467.41 ± 92.73 ^b
D	2229.00 ± 259.87 ^a	1785.11 ± 287.58 ^a	-2413.95 ± 128.84 ^b	-485.88 ± 184.94 ^b
E	1464.39 ± 77.97 ^c	1102.89 ± 85.75 ^b	-2048.90 ± 150.69 ^b	-357.90 ± 26.57 ^b
F	2492.78 ± 138.10 ^a	2042.75 ± 183.86 ^a	-3199.48 ± 302.85 ^a	-712.05 ± 117.41 ^a

Values followed by different letters are significantly different ($P < 0.05$) (Duncan's multiple range test).

Values are mean ± standard deviation

As seen in the Table 3, the lowest firmness value was obtained for the sample E, while the highest firmness value was obtained for the sample F. The firmness values of A, B and E were not statistically significant from each other ($P > 0.05$). F sample has the most stickiness value due to a greater force required to remove the probe and yielding a larger negative area. The results of the spread test revealed F as the firmest and the stickiest sample, thus more difficult to spread it. The spreadability differences between the samples can be explained by the different composition of the samples. The samples C and D contain sunflower lecithin while the samples E and F contain soya lecithin as emulsifier. The amount of fat and its type are other factors can affect the rheological properties of food. Lončarević et al (2016) studied the rheological properties of the spreadable cocoa creams containing lecithin from different origins (sunflower, rapeseed and soy lecithin). They reported that sunflower lecithin has lower viscosity than soy and rapeseed lecithin. The spreadability tests also revealed that, the samples C and D have higher standard deviation values for the textural identifier values (firmness, shear work, stickiness etc.) than other samples. The higher standard deviations can be explained by the lack of standard production. The spreadability test results may be helpful in the design of the optimal processing parameters for spread production.

Aroma compounds

The relative concentrations of volatile aroma compounds identified on the analyzed samples are presented on Tables 4. A total of 23 aroma compounds in the B and D samples, 22 aroma compounds in the E, 20 for F, 18 for the A and C samples were identified. It was observed that there were statistically significant differences between the samples with regard to the relative concentration of aroma compounds (Table 4).

An extensive diversity of aroma compounds was detected in the samples, including 9 aldehydes, 9 pyrazines, 4 terpenes, 3 phenol; 2 ketones; 2 furans and 1 acid. The concentration of the total aldehydes was strongly altered by the manufacturer. The total aldehyde concentration

was detected higher in the samples D, E and F (18.89-15.07%), when compared to the samples A, B and C (3.29-5.40 %). Benzaldehyde was available with the greatest amount of total aldehyde and followed by nonanal and hexanal in the samples (Table 4).

In fact, numerous researchers also evidenced that benzaldehyde was the main predominant volatile compound of cacao powder (Krings et al., 2006; Li et al, 2012) and being responsible for almond, green aroma notes and bitter attribute. It was also detected in roasted hazelnut samples (Alasalvar et al., 2003). The nonanal was detected both in natural and roasted hazelnuts, and in cocoa powders which were alkalized or glucose added ones (Li et. al, 2012). The hexanal was reported as the most abundant odorant in the raw hazelnuts, and also detected in roasted hazelnut paste (Freitag and Schieberle 2012). Moreover it was detected in commercial cacao powders (Krings et al., 2006).

The pyrazines were important contributors to the cocoa aroma and they were characterized as the most odor-active compounds in a commercial cocoa mass and reported to be formed by Maillard reaction through Strecker degradation from various nitrogen sources such as amino acids (Frauendorfer and Schieberle, 2006). An involvement of Maillard sugaramine-type reactions could be claimed in connection with the formulation of hazelnut-cacao creams. The total pyrazines concentration was detected higher in the samples D, E (15.55-10.60%) compared to the samples A, B, C and F. The relative concentration of the total pyrazines was strongly altered by the manufacturer. Alasalvar et al. (2003) reported that the pyrazines contribute to desirable nutty, roasty (especially 2-ethyl-3,5-dimethylpyrazine), and sweet odors of roasted hazelnuts and their types and amounts were increased by roasted process. Most of the pyrazine compound detected in present study already detected or identified in roasted hazelnut or commercial cacao powders except the 2-methoxy-3-methyl pyrazine and acetyl pyrazine.

Table 4. Relative concentrations of the aroma compounds detected in hazelnut-cacao spreads (%)

No	RT	LRI Compound	Samples					
			A	B	C	D	E	F
<i>Aldehydes</i>								
1	1.42	595 Butanal	0.10 ± 0.07 ^b	0.07 ± 0.03 ^b	0.08 ± 0.03 ^b	0.25 ± 0.10 ^a	0.16 ± 0.08 ^{ab}	0.13 ± 0.06 ^b
2	1.92	669 3-methyl-Butanal	0.39 ± 0.10 ^{bcd}	0.61 ± 0.25 ^{bc}	0.12 ± 0.03 ^d	1.89 ± 0.52 ^a	0.74 ± 0.27 ^b	0.27 ± 0.11 ^{cd}
3	1.99	698 Pentanal	0.23 ± 0.21 ^{bc}	0.32 ± 0.12 ^b	0.09 ± 0.04 ^c	0.87 ± 0.17 ^a	0.42 ± 0.12 ^b	0.22 ± 0.12 ^{bc}
4	4.32	801 Hexanal	0.47 ± 0.17 ^b	0.87 ± 0.39 ^b	0.22 ± 0.08 ^b	4.01 ± 1.33 ^a	3.30 ± 1.02 ^a	1.07 ± 0.22 ^b
5	5.39	848 Furfural	1.35 ± 0.19 ^a	0.76 ± 0.19 ^{bc}	0.95 ± 0.58 ^{abc}	0.73 ± 0.20 ^{bc}	1.16 ± 0.51 ^{ab}	0.44 ± 0.07 ^c
6	8.04	902 Heptanal	0.17 ± 0.08 ^c	0.15 ± 0.05 ^c	0.05 ± 0.03 ^c	0.79 ± 0.35 ^a	0.52 ± 0.15 ^b	0.12 ± 0.04 ^c
7	10.51	966 Benzaldehyde	0.88 ± 0.14 ^c	1.67 ± 0.35 ^c	1.18 ± 0.39 ^c	6.01 ± 0.29 ^b	4.37 ± 0.32 ^b	13.97 ± 2.00 ^a
8	10.82	977 5-methyl-2-Furancarboxaldehyde	0.38 ± 0.06	ND	0.15 ± 0.03	ND	ND	ND
9	17.61	1108 Nonanal	0.31 ± 0.12 ^b	0.95 ± 0.19 ^b	0.45 ± 0.26 ^b	4.34 ± 0.83 ^a	4.40 ± 1.00 ^a	0.48 ± 0.15 ^b
Total			4.28	5.40	3.29	18.89	15.07	16.7
<i>Pyrazines</i>								
10	8.38	913 2,5-dimethyl pyrazine	ND	0.71 ± 0.40 ^a	ND	1.11 ± 0.24 ^a	1.89 ± 1.79 ^a	1.35 ± 0.39 ^a
11	8.58	916 2,6-dimethyl pyrazine	ND	0.18 ± 0.14	ND	0.35 ± 0.78	ND	ND
12	5.10	826 2-Methyl pyrazine	0.73 ± 0.22 ^c	0.59 ± 0.17 ^{cd}	0.23 ± 0.08 ^d	2.53 ± 0.48 ^a	1.46 ± 0.26 ^b	0.61 ± 0.17 ^{cd}
13	11.14	985 2-methoxy-3-methyl pyrazine	1.48 ± 0.42	ND	0.18 ± 0.08	ND	ND	ND
14	12.55	1004 2-ethyl-5-methyl pyrazine	ND	0.37 ± 0.06 ^{bc}	ND	1.29 ± 0.32 ^b	3.80 ± 1.24 ^a	0.19 ± 0.09 ^c
15	12.64	1005 2,3,5-trimethyl pyrazine	4.00 ± 1.18 ^a	0.21 ± 0.08 ^d	0.72 ± 0.36 ^{cd}	2.25 ± 0.63 ^b	1.43 ± 0.25 ^{bc}	0.73 ± 0.28 ^{cd}
16	13.46	1025 Acetyl pyrazine	1.73 ± 0.36	ND	ND	ND	ND	ND
17	16.36	1085 2-ethyl-3,5-dimethyl pyrazine	ND	0.21 ± 0.01 ^b	ND	0.90 ± 0.27 ^a	1.02 ± 0.02 ^a	ND
18	16.66	1090 Tetramethyl pyrazine	0.52 ± 0.27 ^b	1.01 ± 0.20 ^b	ND	7.12 ± 2.49 ^a	1.00 ± 0.15 ^b	ND
Total			8.46	3.28	1.13	15.55	10.60	2.88
<i>Terpenes</i>								
19	9.27	939 α -Pinene	ND	0.98 ± 0.49 ^a	ND	0.88 ± 0.35 ^a	0.36 ± 0.16 ^b	0.07 ± 0.04 ^b
20	12.85	1007 3-Carene	ND	0.25 ± 0.13 ^a	ND	0.31 ± 0.11 ^a	0.35 ± 0.09 ^a	ND
21	13.77	1030 D-Limonene	0.34 ± 0.09 ^{bc}	0.24 ± 0.09 ^{bc}	0.04 ± 0.03 ^c	0.62 ± 0.20 ^{bc}	0.80 ± 0.12 ^{ab}	1.40 ± 0.94 ^a
22	17.13	1105 2,8-p-menthadien-1-ol	ND	0.24 ± 0.12 ^b	ND	1.18 ± 0.67 ^a	1.25 ± 0.19 ^a	ND
Total			0.34	1.71	0.04	2.99	2.76	1.47
<i>Phenols</i>								
23	29.51	1394 Vanillin	23.16 ± 2.66 ^b	72.74 ± 3.10 ^a	73.43 ± 17.55 ^a	0.98 ± 0.42 ^c	3.74 ± 0.92 ^c	62.11 ± 3.19 ^a
24	31.39	1453 Ethyl Vanillin	31.91 ± 3.40	ND	ND	ND	ND	ND
25	33.67	1517 4-methylphenol	ND	ND	2.32 ± 0.15	ND	ND	4.17 ± 3.62
Total			55.07	72.74	75.75	0.98	3.74	66.28
<i>Ketones</i>								
26	13.99	1057 2-Acetyl pyridine	13.77 ± 2.91	ND	14.36 ± 13.29	ND	24.57 ± 7.30	ND
27	15.56	1065 Acetophenone	ND	ND	ND	ND	ND	5.69 ± 0.37
Total			13.77	-	14.36	-	24.57	5.69
<i>Furans</i>								
28	6.24	875 2-Furanmethanol	0.43 ± 0.09 ^a	0.19 ± 0.14 ^a	ND	0.17 ± 0.20 ^a	ND	0.11 ± 0.05 ^a
29	12.15	996 2-Pentyl furan	0.16 ± 0.04 ^c	0.61 ± 0.21 ^b	0.15 ± 0.08 ^c	2.46 ± 0.48 ^a	2.24 ± 0.18 ^a	0.46 ± 0.20 ^{bc}
Total			0.59	0.80	0.15	2.63	2.24	0.57
<i>Acid</i>								
30	1.62	602 Acetic acid	17.48 ± 3.55 ^c	16.08 ± 1.80 ^c	5.27 ± 2.52 ^d	58.93 ± 9.82 ^a	41.02 ± 3.68 ^b	6.41 ± 0.94 ^d

Values followed by different letters are significantly different ($p < 0.05$) (Duncan's multiple range test).

Values are mean ± standard deviation

Terpenes; α -pinene, 3-carene, d-limonene, 2,8-menthadien-1-ol were detected in the samples B, D, and E, while only d-limonene was detected in the samples A and C. The total terpenes were detected relatively at lower concentrations (2.99-0.04%) than other aroma compounds. Among the terpene compounds, the 3-carene was detected previously at different cacao beans (Qin et al. 2017) and roasted hazelnut (Alasalvar et al. 2003), the d-limonene in cacao powders (Li et al. 2012) and the α -pinene in roasted hazelnuts.

The vanillin was detected in all samples as a phenolic compound. It was already declared on labels of the samples B, D, E, and F as a flavor enhancer. 4-methylphenol was detected in the samples C and F. Previously, Burdack-Freitag and Schieberle (2012) have reported that the 4-methylphenol can be found in raw and roasted hazelnuts.

The 2-Acetyl pyridine was detected in the samples E (24.57%), C (14.36%) and A (13.77%). It was associated with fatty, dusty and nutty notes, and produced by the Maillard reaction and by nixtamalization process. The acetophenone was detected only in the samples F. It gives almond, floral, sweetish flavor to the products and has been detected in the sunflower spreadable cream containing cocoa (Rocalte et al. 2014). It has not been reported in studies based on cacao powders and hazelnuts, so possibly arises from sunflower oil content. The acetic acid was detected in all samples, especially as a predominant peak in the D (58.93%) and E samples (41.02 %).

Total phenolic content and composition of the samples

Table 6 lists the results of phenolic profile and total phenolic amounts of the samples. It was detected that there are statistically significant differences in the samples with regard to the total phenolic content. The highest total phenol content was determined for the samples B (643.09 mgGA/kg DFW) and D (632.35 mgGA/kg DFW) while the lowest total phenol content was determined in the sample F (346.81 mgGA/kg DFW).

The cacao powder and hazelnut represent the main sources of the bioactive compounds in hazelnut-cacao spreads. Polyphenols are categorized in different classes as phenolic acids, flavonoids, lignans, and stilbenes. The catechin and epicatechin which belong to the group of flavonoids called flavan-3-ols were detected as predominant phenolic compounds in the samples. The catechin, epicatechin, protocatechuic acid and chlorogenic acid concentrations of the samples were statistically different from each other. The highest catechin values were determined in the sample B (35.79 mg/kgDFW), while lowest values were determined in the sample F (21.13 mg/kgDFW). The epicatechin content changed between 44.62 and 108.0 mg/kg DFW in the spreads. The protocatechuic acid contents changed between 17.68 and 7.07 mg/kgDFW, where the highest values belonged to the sample E. According to samples' label, the E has the highest hazelnut content (16%). The protocatechuic acid was identified previously in hazelnuts and being reported as the most dominant phenolic acid in hazelnut skin (Shahidi et. al., 2007). Also, it was reported that its concentration increases with roasting because of the polymerized polyphenols degradation (Tas and Gokmen, 2017). The sample B showed the highest chlorogenic acid contents (20.49 mg/kgDFW), followed by the sample E (4.10 mg/kgDFW) where the F exhibited the lowest content as 0.99 mg/kgDFW. The phenolic content difference between samples can be explained by the samples' different formulation, variability of the cacao or hazelnut cultivars used in the creams, as well as different processing and storage parameters applied by manufacturers to raw materials. According to literature, the chemical composition of cacao powder changed depending on factors such as cultivar, growing region, maturity, storage conditions and processing (Oracz et. al., 2015). Moreover, varieties (Tas and Gokmen, 2017), roasting (Pelvan et. al., 2012) and removal of skin (Arcan and Yemenicioğlu, 2009) affect phenolic profile of hazelnut.

Sensory properties

The samples were evaluated in terms of color, smell, spreadability, firmness, stickiness, taste and

the results are given in Figure 1. The panelist were asked to rate the sample color, smell, then to spread the sample on a unsalted bread and rate the spreadability liking, firmness, stickiness and finally to taste of the samples. There were no significant differences between the samples in the color attributes, while the highest score was given to the sample C. In terms of odor, the sample B had the highest score, although there was no significant difference between samples. The spreadability is an important property of semi-solid food texture and it is mostly defined to how easy a sample is uniformly distributed over a surface. The significant difference was detected between samples' sensorial spreadability attributes where the sample B holds the best score. The taste scores of samples also showed significant difference and sample B had the highest score

while sample A had the lowest score (Figure 2). No significant differences were detected between the samples in the stickiness and firmness attributes in sensory evolution test. The ranking test results showed statistically significant difference ($27.05 > 12.60$) between samples where the observed order of preference was as B, E, C, D, A, and F ranked from the best to the worst. According to the result of the analysis (LSD), samples B and D were preferred more than other samples. Also panelist mentioned that taste and spreadability properties of the samples greatly influenced their choices. Based on sensory evaluation, the samples B and D properties can be used to provide further information about acceptability of new products which would be developed.

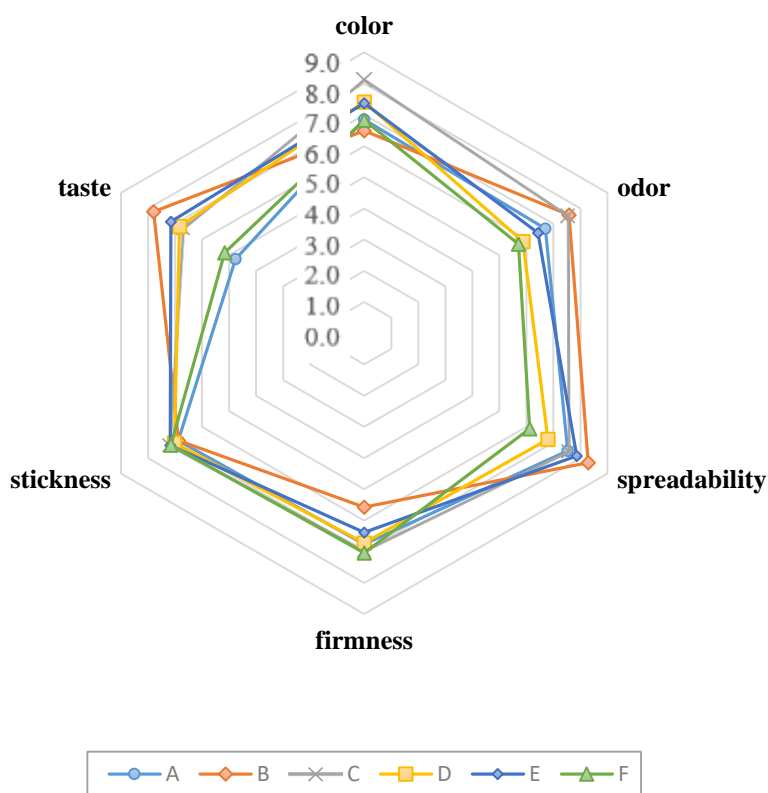


Figure 1: The results of sensory analysis as a spider web diagram.

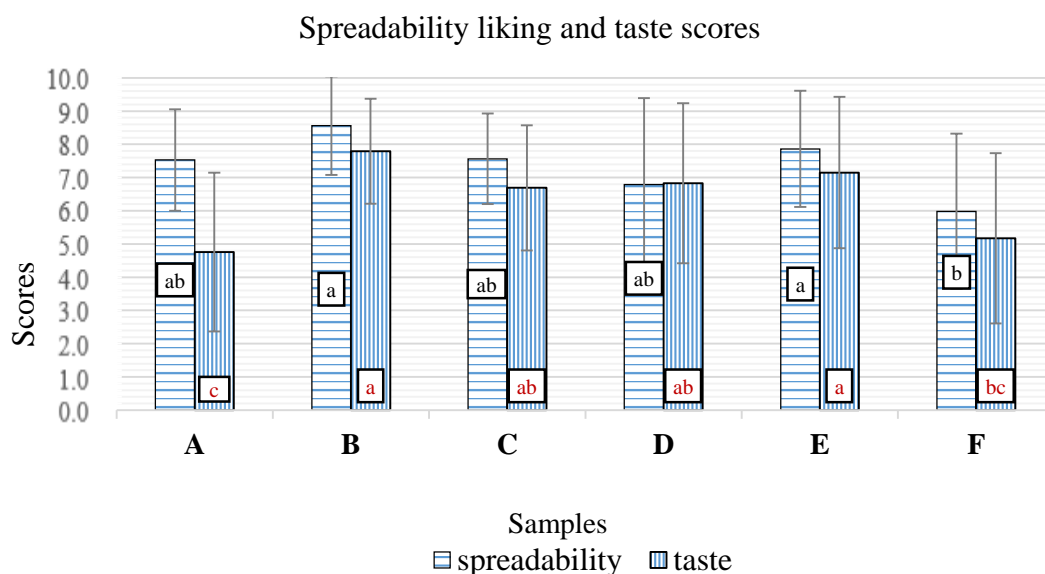


Figure 2. Spreadability liking and taste scores of the hazelnut-cacao spreads.

CONCLUSION

The absence of standard regulations in the field of hazelnut-cacao spread production affects the final product quality which may reduce the nutritional properties of the product, and if the formulation was not optimized and its ingredient concentrations were not controlled, it may make the consumer health at risk too. Textural properties of the samples showed significant difference between each other. The cacao powder and hazelnut are the important raw materials for the hazelnut-cacao spreads due to their bioactive contents. Catechin and epicatechin were detected as dominant phenolic compounds in all samples. Additionally, protocatechuic acid and chlorogenic acid were identified in the samples. From all aroma compounds discovered in the samples, vanillin was the most predominant aroma compound for the samples B, C and F, while it was acetic acid for the samples D and E. According to sensorial analysis, sample B got higher scores by panelists for spreadability liking and taste. The results of this study can be used for further development of hazelnut-cacao spreads and prevent the cheating in this field. For future investigations, it can be suggested to study quantitatively the aroma and aroma active compounds of hazelnut-cacao spreads, since

these parameters could give better results for the characterization of products.

ACKNOWLEDGEMENTS

I wish to thank Specialist Onur Sevindik from Cukurova University for his outstanding help to aroma compound analysis.

REFERENCES

- Alasalvar, C., Shahidi, F., Cadwallader, K. R. (2003). Comparison of natural and roasted Turkish tumbled hazelnut (*Corylus avellana* L.) volatiles and flavor by DHA/GC/MS and descriptive sensory analysis. *J Agric Food Chem*, 51(17): 5067-5072.
- Arcan, I., Yemenicioğlu, A. (2009). Antioxidant activity and phenolic content of fresh and dry nuts with or without the seed coat. *J Food Compos Anal*, (3): 184-188.
- Bonvehi, J. S., Francese, V. C. (2009). Detecting vegetable oil adulteration in hazelnut paste (*Corylus avellana* L.). *Int J Food Sci Technol*, 44(3): 456-466.
- Burdack-Freitag, A., Schieberle, P. (2012). Characterization of the key odorants in raw Italian hazelnuts (*Corylus avellana* L. var. Tonda Romana) and roasted hazelnut paste by means of

- molecular sensory science. *J Agric Food Chem*, 60(20): 5057-5064.
- Čížková, H., Rajchl, A., Šnebergrová, J., Voldřich, M. (2013). Filbertone as a marker for the assessment of hazelnut spread quality. *Czech J Food Sci*, 31(1): 81-87.
- Fraudendorfer, F., Schieberle, P. (2006). Identification of the key aroma compounds in cocoa powder based on molecular sensory correlations. *J Agric Food Chem*, 54(15): 5521-5529.
- Haylock, S. (1995). Dried dairy ingredients for confectionery. *Manuf. Confect.* 75: 65-73.
- Hu, Y., Pan, Z. J., Liao, W., Li, J., Gruget, P., Kitts, D. D., Lu, X. (2016). Determination of antioxidant capacity and phenolic content of chocolate by attenuated total reflectance-Fourier transformed-infrared spectroscopy. *Food Chem*, 202: 254-261.
- Kokkinidou, S., Peterson, D., Bloch, T., Bronston, A. (2018). The important role of carbohydrates in the flavor, function, and formulation of oral nutritional supplements. *Nutrients*, 10(6): 742.
- Krings, U., Zelena, K., Wu, S., Berger, R. G. (2006): Thin-layer high-vacuum distillation to isolate volatile flavour compounds of cocoa powder. *Eur Food Res Technol*, 223(5): 675.
- Li, Y., Feng, Y., Zhu, S., Luo, C., Ma, J., Zhong, F. (2012). The effect of alkalization on the bioactive and flavor related components in commercial cocoa powder. *J Food Compos Anal*, 25(1): 17-23.
- Liang, B., Hartel, R. W. (2004). Effects of milk powders in milk chocolate. *J Dairy Sci*, 87(1): 20-31.
- Lončarević, I., Pajin, B., Petrović, J., Zarić, D., Sakač, M., Torbica, A., Omorjan, R. (2016). The impact of sunflower and rapeseed lecithin on the rheological properties of spreadable cocoa cream. *J Food Eng*, 171: 67-77.
- Meilgaard, M. C., Carr, B. T., Civille, G. V. (1999). *Sensory evaluation techniques*, CRC press.
- Oracz, J., Zyzelewicz, D., Nebesny, E. (2015). The content of polyphenolic compounds in cocoa beans (*Theobroma cacao* L.), depending on variety, growing region, and processing operations: a review. *Crit Rev Food Sci*, 55(9): 1176-1192.
- Pelvan, E., Alasalvar, C., Uzman, S. (2012). Effects of roasting on the antioxidant status and phenolic profiles of commercial Turkish hazelnut varieties (*Corylus avellana* L.). *J Agric Food Chem*, 60(5): 1218-1223.
- Qin, X. W., Lai, J. X., Tan, L. H., Hao, C. Y., Li, F. P., He, S. Z., Song, Y. H. (2017). Characterization of volatile compounds in Criollo, Forastero, and Trinitario cocoa seeds (*Theobroma cacao* L.) in China. *Int J Food Prop*, 20(10): 2261-2275.
- Racolta, E., Tofana, M., Muresan, C. C., Socaci, S., Florin, G. G., Vlad, M. (2014). Volatile compounds and sensory evaluation of spreadable creams based on roasted sunflower kernels and cocoa or carob powder. *Bull UASVM Food Sci Technol*, 71: 107-113.
- Sacchetti, G., Ioannone, F., De Gregorio, M., Di Mattia, C., Serafini, M., Mastrocola, D. (2016). Non enzymatic browning during cocoa roasting as affected by processing time and temperature. *J Food Eng*, 169: 44-52.
- Shahidi, F., Alasalvar, C., Liyana-Pathirana, C. M. (2007). Antioxidant phytochemicals in hazelnut kernel (*Corylus avellana* L.) and hazelnut byproducts. *J Agric Food Chem*, 55(4): 1212-1220.
- Singleton, V. L., Orthofer, R., Lamuela-Raventós, R. M. (1999). [14] Analysis of total phenols and other oxidation substrates and antioxidants by means of folin-ciocalteu reagent. In *Methods in enzymology* 299, 152-178. Academic press.
- Taş, N. G., Gökmen, V. (2017). Phenolic compounds in natural and roasted nuts and their skins: a brief review. *Curr Opin Food Sci*, 14: 103-109.
- Żyzelewicz, D., Krysia, W., Oracz, J., Sosnowska, D., Budryn, G., Nebesny, E. (2016). The influence of the roasting process conditions on the polyphenol content in cocoa beans, nibs and chocolates. *Food Res Int*, 89: 918-929.



GLUTENSİZ NUGGETLARDA LİPOLİTİK DEĞİŞİMLER ÜZERİNE DONMUŞ DEPOLAMANIN ETKİSİ

Esra Selin Davarcıoğlu, Eda Demirok Soncu*

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

Geliş / Received: 23.11.2020; Kabul / Accepted: 24.12.2020 Online baskı / Published online: 12.01.2021

Davarcıoğlu, E. S., Demirok Soncu, E. (2021). Gluteniz nuggetlarda lipolitik değışimler üzerine donmuş depolamanın etkisi. *GIDA* (2021) 46 (1) 201-215 doi: 10.15237/gida.GD20100

Davarcıoğlu, E. S., Demirok Soncu, E. (2021). Effect of frozen storage on lipolytic changes in gluten-free nuggets. GIDA (2021) 46 (1) 201-215 doi: 10.15237/gida.GD20100

ÖZ

Çölyak hastalığı, yaşam boyu süren ve gluten intolerasına sahip bireylerde buğday, arpa ve çavdar tüketimi sonucu bağırsaklarda gelişen iltihaplanma nedeniyle malabsorbsiyonla sonuçlanan bir hastalıktır. Tedavisi bir ömür glutensiz diyet olan bu hastalığa sahip bireylerin yaşamını kolaylaştırmak ve hayat kalitesini artırmak için ürün çeşitliliğinin de artırılması ve raf ömrüne ilişkin kalite çalışmalarının yapılması önemlidir. Bu noktadan hareketle, çalışma kapsamında sıvı sos kaplamasında farklı oranlarda pirinç unu, mısır unu ve mısır nişastası kullanılarak üretilen ve donuk depolanan (-18°C, 6 ay) glutensiz nuggetlarda lipitlerde meydana gelen değışimler incelenmiştir. Donmuş depolama süresince serbest yağ asitliği (SYA) ve tiyobarbitürik asit reaktif madde (TBARM) değerlerinin arttığı, konjuge dien ve konjuge trien değerlerinin ise azalış gösterdiği tespit edilmiştir ($P < 0.05$). Depolamanın başlangıcında en yüksek değerine ulaşan hekzanal miktarı ise sonrasında azalış göstermiş ve depolamanın son günlerinde tekrar artışa geçmiştir. Farklı bileşimde sıvı sos kullanımının ise incelenen parametreler üzerine etkisi bulunamamıştır ($P > 0.05$). Sonuçlar, donuk olarak depolanan glutensiz nuggetların 6 ay süresince güvenle tüketilebileceğini göstermiştir.

Anahtar kelimeler:Kaplamalı piliç ürünleri, lipoliz, lipit oksidasyonu, pirinç unu, mısır unu, mısır nişastası, sıvı sos

EFFECT OF FROZEN STORAGE ON LIPOLYTIC CHANGES IN GLUTEN-FREE NUGGETS

ABSTRACT

Celiac disease, a lifelong disorder, is induced by the intake of gluten proteins present in wheat, barley and rye and results in malabsorption due to inflammation of intestine in gluten intolerant individuals. The treatment is lifelong adherence to a gluten-free diet. Therefore, enhancing variety of gluten-free food products and performing quality analysis regarding shelf life is crucial to increase life quality and to make easy the life for individuals with celiac. From this point of view, lipolytic changes were investigated in frozen stored (-18°C for 6 months) gluten-free chicken nuggets coated with batter, which was produced by using different ratio of rice flour, corn flour and corn starch. Free fatty acids (FFAs) and thiobarbituric acid reactive substance (TBARS) values increased whereas conjugated dien and conjugated trien values decreased with increasing storage time ($P < 0.05$). Hexanal amount reached to the maximum level at the beginning of storage followed by a decrease in the middle of

*Yazışmalardan sorumlu yazar / Corresponding author

✉ edemirok@eng.ankara.edu.tr

☎: (+90) 312 203 3639

☎: (+90) 312 317 8711

Esra Selin Davarcıoğlu; ORCID no: 0000-0001-9500-5354

Eda Demirok Soncu; ORCID no: 0000-0003-0997-5835

storage and then an increase at the end of storage. The use of batter with different formula did not affect parameters evaluated ($P > 0.05$). Results demonstrated that gluten-free chicken nuggets should be consumed within 6 months under frozen storage conditions.

Keywords: Coated chicken meat products, lipolysis, lipid oxidation, rice flour, corn flour, corn starch, batter

GİRİŞ

Çölyak hastalığı, en basit ifadeyle genetik yatkınlığı olan ve gluten intoleransına sahip bireylerde buğday, arpa ve çavdar gibi gluten içeren tahılların tüketimi sonucu ortaya çıkan ve yaşam boyu süren bağışıklık sistemi hastalığıdır (Catassi ve Fasano, 2008; Niewinski, 2008). Buğdayın depo proteini olarak bilinen gluten proteininin alkolde çözünen fraksiyonu gliadin, çölyaklı bireyler için toksiktir. Benzer şekilde arpada hordein, çavdarda ise sekalin çölyaklı bireyler için toksik olan prolaminlerdir (Niewinski, 2008; Özugur ve Hayta, 2011). Çölyaklı bireylerde, gluten tüketimine bağlı bağırsak mukozasında ortaya çıkan iltihaplanma nedeniyle ince bağırsak zarında yer alan villuslar hasar görerek küçülür ve zamanla kaybolurlar. Aynı zamanda besin öğelerinin de emiliminden sorumlu olan villuslarda ortaya çıkan bu tahribat zamanla bağırsak yüzey alanının azalması, demir ve kalsiyum gibi mineraller ile A, D, E, K vitaminleri ve folik asitin emilememesine neden olur (Niewinski, 2008; Jnawali vd., 2016). Çölyak hastalığının klinik belirtileri kişiden kişiye değişmekle birlikte genellikle karında şişlik ile birlikte kramp şeklinde gelen ağrı, gastroözofajiyal reflü, diyare ya da kabızlık, kilo kaybı, kemiklerde gelişen hastalıklar, kansızlık ve zayıflıktır (Rodrigo, 2006). Uzun vadede ise çölyak hastalığının kemik erimesi, kısırlık ve kanser gibi hastalıklara zemin hazırladığı bilinmektedir (Catassi ve Fasano, 2008).

Avrupa ve ABD’de yapılan çalışmalar, çölyaklı bireylerin toplam popülasyonun %1’ini oluşturduğunu göstermiştir (Niewinski, 2008). T.C. Sağlık Bakanlığı Halk Sağlığı verilerine göre ülkemizde çölyak görülme sıklığı 0.3-%1 arasında değişmektedir. 2019 yılında tanı konmuş hasta sayısı 68123 olup çölyaklı bireylerin ancak %10’una tanı konulabildiği öngörülmektedir (Anonymous, 2017). Sağlıklı bir yaşam için çölyak hastalığının bilinen tek tedavi yöntemi ise glutenin diyetten tamamen çıkarılması ve glutensiz yaşam biçiminin oluşturulmasıdır (Rodrigo, 2006;

Niewinski, 2008). Son zamanlarda çölyak hastalığına sahip olmayan bireyler de kilo kontrolü ve sağlıklı yaşam tercihleri doğrultusunda glutensiz beslenmeye doğru yönelmişlerdir (Kerimoğlu ve Serdaroğlu, 2019). Bu noktada, oldukça yüksek popülasyona sahip çölyaklı bireyler ve tercihen glutensiz beslenmek isteyen tüketiciler için sağlıklı, güvenilir, lezzetli, çeşitlendirilmiş ve kolay ulaşılabilir glutensiz gıdalara ihtiyaç duyulduğu apaçık ortadadır. Günümüzde bu konudaki farkındalık artmış ve hem marketlerde hem de e-ticarette glutensiz ekmek, pizza, makarna, tahıl unları ve tatlılar gibi oldukça farklı kategorilerde glutensiz ürünler ulaşılabilir hale gelmiştir (Niewinski, 2008). Yapılan bir çalışmada, 2013-2015 yılları arasında artan talebi karşılamak amacıyla glutensiz ürün üretimi yapan bir sektörde %136 büyüme belirlenmiştir (Kerimoğlu ve Serdaroğlu, 2019).

Et ve et ürünlerinin, kaliteli ve dengeli beslenmedeki rolü büyüktür. İşlenmemiş et, piliç eti ve balık çölyaklı bireylerin diyetinde yerini alırken, bu bireyler sosis salam gibi şarküteri ürünleri ile nugget, şinitzel gibi kaplamalı ileri işlem piliç ürünlerini gluten riski sebebiyle tüketmemektedir. Bu noktada, ürün çeşitliliğini arttırmanın yanı sıra özellikle zaman yönetiminin önemli olduğu günümüz şartlarında tüketime hazır ürünlerden nuggetin glutensiz opsiyonlarının geliştirilmesine ilişkin çalışmalar son zamanlarda ön plana çıkmıştır. Nugget, hazırlanan et hamuruna şekil verildikten sonra ilk aşamada sıvı sos ve ardından kuru sos ile kaplanan, kısa süreli kızartma sonrası buharlı fırında pişirilerek tüketime hazır hale getirilen bir üründür (Soncu, 2014). Çölyaklı bireyler için nuggetlardaki en büyük risk kaplamanın gluten içermesi olup, bu noktada glutensiz nugget üretimi için gluten içermeyen sıvı ve kuru sosların formüle edilmesi önem kazanmıştır.

Ürün geliştirilmesinin yanı sıra glutensiz nuggetlarda raf ömrü boyunca kalite parametrelerinde

değişimin izlenmesi tüketicilere kaliteli ve güvenli ürün sunmak açısından önemlidir. Nugget gibi kaplamalı piliç ürünlerinde raf ömrünü sınırlayan en önemli faktör lipolitik değişimlerdir. Et ve et ürünlerinde lipolitik değişimler lipoliz reaksiyonları ve lipit oksidasyonu ile açıklanır. Lipoliz reaksiyonları, trigliserit ya da fosfolipitlerin esteraz (lipaz ve fosfolipaz) enzimleri aracılığıyla monogliseritlere, digliseritlere ya da serbest yağ asitlerine parçalanması olarak tanımlanır (Gandemer, 2002). Başlangıç, gelişme ve sonuç olmak üzere 3 farklı aşamadan oluşan lipit oksidasyonu ise ette doğal olarak bulunan ya da lipoliz reaksiyonları sonucu oluşan serbest yağ asitlerinin oksijen varlığında otokatalitik olarak ilk aşamada peroksitler, hidroperoksitler, konjuge dien/trien gibi birincil oksidasyon ürünlerine parçalanması olarak ifade edilir. Bu bileşikler stabil olmayıp, etlerde kötü tat ve koku oluşumuna neden olan ikincil oksidasyon ürünlerine (hidrokarbonlar, aldehitler, alkoller, ketonlar, esterler ve asitler) hızla dönüşürler (Amaral vd., 2018; Dominguez vd., 2019). Isıl işlem lipolitik reaksiyonları tetikleyen faktörlerden biri olup, nugget gibi kaplamalı piliç ürünlerinin üretim prosesinde yer alan ısıl işlem basamağı, hücre duvarının parçalanması sonucu oksijen ve heme-demir salınımının artmasına, serbest radikal oluşumunun tetiklenmesine ve sonuç olarak bu tip ürünlerin lipit oksidasyonuna karşı daha duyarlı hale gelmesine neden olur (Cagdas ve Kumcuoglu, 2015; Amaral vd., 2018). Ayrıca lipit oksidasyonu renk, görünüş ve tekstürün olumsuz yönde etkilenmesine, besinsel değer azalmasına, toksik bileşiklerin yanı sıra ransit tat ve koku oluşumuna sebep olur (Amaral vd., 2018; Dominguez vd., 2019).

Mısır, pirinç, sorgum, tef, kinoa, amarant, karabuğday gibi tahıllar ile bezelye, nohut, mercimek, soya ve keçiyoynuzu glutensiz ürün üretmek amacıyla kullanılabilir alternatif kaynaklardır (Jnawali vd., 2016). Literatürde, amarant (de Carvalho vd., 2018; Tamsen vd., 2018), pirinç unu (Jackson vd., 2006; Pinkaew ve Naivikul, 2019), pirinç ve mısır unu (Davarcioğlu ve Kolsarici, 2019), sorgum unu (Devatkal vd., 2011), glutensiz buğday unu (Taşbaş vd., 2016), amarant ve kinoa unu (Verma vd., 2019)

kullanılarak glutensiz nugget üretimine ilişkin kaynaklar mevcut olup bu araştırmalarda bazı kalite parametrelerine ilişkin değerlendirmeler de yapılmıştır. Bu makalede ise, yapılan geniş çaplı formülasyon çalışması sonrası seçilen en başarılı üç glutensiz sıvı sos formülasyonu kullanılarak üretilen nuggetlarda lipolitik değişimlerin detaylı incelenmesi hedeflenmiştir. Bu noktadan hareketle, sıvı sos bileşiminde farklı oranlarda mısır ve pirinç unu ile mısır nişastası kullanılarak glutensiz piliç nuggetlar üretilmiş ve 6 aylık donmuş depolama sürecinde lipitlerde meydana gelen lipoliz ve oksidasyon reaksiyonlarına ilişkin analizler yapılmıştır.

MATERYAL VE YÖNTEM

Glutensiz piliç nugget üretimi ve depolama koşulları

Glutensiz nugget üretimi Bolu'da ticari olarak üretim yapan bir entegre tavukçuluk üretim tesisinde gerçekleştirilmiştir. Araştırmada 3 farklı sıvı sos bileşimine sahip glutensiz nugget üzerinde çalışılmış olup, nugget üretiminde kullanılan et hamuru, glutensiz sıvı sos ve glutensiz kuru sos formülasyonları Çizelge 1'de verilmiştir. Glutensiz sıvı sos bileşimlerine yapılan ön çalışmalarda 28 farklı formülasyon arasından seçim yapılarak karar verilmiş ve bu sürece ilişkin detaylı bilgiler Davarcioğlu ve Kolsarici (2019) tarafından aktarılmıştır.

Nugget üretiminin ilk aşamasında piliç göğüs eti 5 mm, piliç göğüs ve but deri ise 1.3 mm ayna çapına sahip kıyma makinasında (Tefal, Hachoir 1500 Watt) hazırlanmıştır. Piliç eti, deri, su, ürüne özgü baharat karışımı (Spice mix tasty AG, Dutch Protein and Services Ingredients for the Food Industry (DPS), Holland) ve bağlayıcı (Binding AF V2, DPS, Holland) elde yoğurularak et hamuru hazırlanmıştır. Hamur, piliç nugget kalıpları kullanılarak şekillendirildikten sonra hamurunun sertleşmesi için bir süre buzdolabında bekletilmiştir. Üç farklı formülasyona sahip glutensiz sıvı sos (GSS1, GSS2, GSS3) 1:2 (sos:su, w/w) oranında sulandırılmış ve mikserde (Arzum Proset 444) karıştırılarak homojen hale getirilmiştir. Nugget hamuru ilk önce glutensiz sıvı sos ardından glutensiz kuru sos ile manuel kaplandıktan sonra kaplamanın ete fiksasyonu için

180°C'de 30 sn süreyle ayçiçek yağında fritözde (Bosch TFB3201, Germany) kızartılmıştır. Her bir grup için fritözdeki yağ değiştirilerek kullanılmıştır. Kızartmayı takiben gluten bulaşısını engellemek amacıyla önceden özel olarak temizlenen buharlı fırın hattı (CPS Cook Star, Holland) kullanılarak nuggetlar iç sıcaklığı 74°C'ye ulaşmaya kadar %70 buhar altında ve 150°C sıcaklıkta 4 dakika süreyle pişirilmiştir. Buharlı fırın hattını takiben nuggetlar -40°C'deki spiral dondurucuda (CPS Tempo Fost, Holland)

merkez sıcaklığı -18°C'ye ulaşmaya kadar hızla dondurulmuştur. Donuk nuggetlar 10'arlı olarak polipropilen tabaklara yerleştirilmiş ve PVC streç film kullanılarak aerobik koşullarda ambalajlanmıştır. Piliç nuggetlar -18°C'de 6 ay süreyle depolanmış ve aylık periyotlarda her bir grubu temsilen bir ambalaj 4°C'de çözündürüldükten sonra analizler yapılmıştır. Deneme 3 farklı zamanda 3 tekerrürlü olarak kurulmuş ve analizler her bir tekerrür için iki paralel olacak şekilde yürütülmüştür.

Çizelge 1.Et hamuru, glutensiz sıvı sos ve glutensiz kuru sos formülasyonları

Table 1. Formulations for meat batter, gluten-free batter and gluten-free breader

Et hamuru Meat batter	Glutensiz sıvı sos (GSS)# Gluten-free batter			Glutensiz kuru sos Gluten-free breader
	GSS1	GSS2	GSS3	
%74.50 Piliç göğüs eti %74.50 Chicken breast meat	%30 Pirinç unu %30 Rice flour	%40 Pirinç unu %40 Rice flour	%40 Pirinç unu %40 Rice flour	%40 Pirinç unu %40 Rice flour
%6.2 Piliç deri %6.2 Chicken skin	%70 Mısır unu %70 Corn flour	%60 Mısır unu %60 Corn flour	%60 Mısır unu %60 Corn flour	%40 Mısır unu %40 Corn flour
%12.4 Su %12.4 Water	%15 Mısır nişastası %15 Corn starch	%5 Mısır nişastası %5 Corn starch	%15 Mısır nişastası %15 Corn starch	%3-5 Maya %3-5 Yeast
%1.6 Baharat karışımı* %1.6 Spice mix*	%0.5 KMS*** %0.5 CMC***	%0.5 KMS %0.5 CMC	%0.5 KMS %0.5 CMC	%5-10 Şeker %5-10 Sugar
%5.3 Bağlayıcı** %5.3 Binding**	%0.2 Ksantangum %0.2 Xanthangum	%0.2 Ksantangum %0.2 Xanthangum	%0.2 Ksantangum %0.2 Xanthangum	%2-5 Tuz %2-5 Salt
	%0.2 Sakkaroz %0.2 Saccharose	%0.2 Sakkaroz %0.2 Saccharose	%0.2 Sakkaroz %0.2 Saccharose	%2-5 Ayçiçek yağı %2-5 Sunflower oil
	%2.5 Tuz %2.5 Salt	%2.5 Tuz %2.5 Salt	%2.5 Tuz %2.5 Salt	<%2 Emülgatör <%2 Emulsifier
	%1 Baharat karışımı %1 Spice mix	%1 Baharat karışımı %1 Spice mix	%1 Baharat karışımı %1 Spice mix	<%2 Renklendirici <%2 Coloring agent

*Baharat karışımı soğan tozu, sarımsak tozu ve kimyon içermektedir. / *Spice mix includes onion powder, garlic powder and cumin.

**Bağlayıcı bezelye lifi, bambu, patates ve pirinç içermektedir. / **Binding includes green pea fiber, bamboo, potato and rice.

***KMS:Karboksümetilselüloz / ***CMC:Carboxymethylcellulose

#:Glutensiz sıvı soslar hazırlanırken mısır nişastası, KMS, ksantan gum, sakkaroz, tuz ve baharat karışımı 100 g un üzerinden hesaplanarak eklenmiştir. / Amount of corn starch, CMC, xanthan gum, saccharose, salt and spice mix are calculated for 100 g of flour during gluten-free batter preparation.

Besinsel bileşim analizleri

Nugget örnekleri homojen hale getirildikten sonra AOAC (2010a)'de belirtilen yöntemlere göre nem (metot no:950.46), kül (metot no:920.153), soxhelet ekstraksiyon yöntemine göre yağ (metot no:991.36) ve Kjeldahl yöntemine göre protein (metot no:955.04) analizleri yapılmış ve sonuçlar % olarak hesaplanmıştır.

Gluten analizi

Gluten analizi akredite bir laboratuvarında ELISA yöntemine göre yapılmıştır (AOAC, 2010b). İlk aşamada 5 g örnek homojen hale getirildikten sonra 0.25 g tartılmış ve üzerine 2.5 ml Cocktail çözeltilisi ilave edilmiştir. Su banyosunda (50°C) 40 dakika inkübasyonu takiben örnekler hızla soğutulmuş ve üzerine 7.5 ml %80 etanol ilave edilerek 1 saat süreyle karıştırılmıştır. Santrifüj sonrası supernatant 1:12.5 oranında seyreltilmiş dilüsyon çözeltilisi ile seyreltilmiştir. Analiz için gerekli sayıda kuyucuk okuyucuya yerleştirildikten sonra her bir kuyucuk 100 µl yıkama çözeltilisi ile 3 defa yıkanmıştır. Ardından her bir kuyucuğa 100 µl seyreltilmiş konjugat pipetlenip, 30 dakika oda sıcaklığında inkübasyon sonrası kuyucuklar 250 µl yıkama çözeltilisi ile 3 defa daha yıkanmıştır. Her bir kuyucuğa 50 µl substrat ve 50 µl kromojen pipetlendikten sonra oda sıcaklığında ve karanlıkta örnekler 30 dakika inkübasyona bırakılmış, her bir kuyucuğa 100 µl stop çözeltili pipetlenerek hafifçe çalkalanmış ve ELISA okuyucusu ile 450 nm dalga boyunda okuma yapılmıştır. Sonuçlar mg/kg olarak verilmiştir.

SYA analizi

Analizin ilk aşamasında homojen nugget örneklerinden soğuk ekstraksiyon yöntemi ile ham yağ elde edilmiştir (Bligh ve Dyer, 1959). Yaklaşık 1 gram yağ örneği 10 ml nötralize etil alkol içerisinde çözündürüldükten sonra 0.05 N NaOH kullanılarak titre edilmiş ve nugget örneklerinin %SYA miktarı oleik asit cinsinden hesaplanmıştır (Mauriello vd., 2004).

Özgül soğurma (K₂₃₂ ve K₂₇₀) değerleri

Konjuge dien ve konjuge trien bileşik miktarının belirlenmesi amacıyla yapılan özgül soğurma değerleri analizi Kıralan (2010) tarafından rapor edildiği gibi AOCS metot no Ch5-91'e göre modifiye edilerek yürütülmüştür. Konjuge dien

(K₂₃₂) ve konjuge trien (K₂₇₀) değerlerinin hesaplanması için soğuk ekstraksiyon yöntemiyle ekstrakte edilen yağ örneğinden yaklaşık 0.02 g tartılarak 20 ml hekzan içerisinde çözündürülmüştür. Çözeltinin absorbansı konjuge dien değeri için 232 nm'de, konjuge trien değeri için de 270 nm'de spektrofotometrik olarak (Perkin Elmer UV/VIS Spectrophotometer Lambda 35, USA) ölçülmüş ve hesaplama denklem 1'e göre yapılmıştır.

$$K\lambda = \frac{E\lambda}{C \times S} \quad \text{Denklem 1}$$

K_λ=232 ya da 270 nm'deki özgül soğurma değeri
E_λ=232 ya da 270 nm'de okunan absorbans değeri
C=Çözeltinin konsantrasyonu (g/100 ml)
S=Işık yolu uzunluğu (cm)

TBARM sayısı

TBARM sayısı Mielnik vd. (2006) tarafından rapor edilen yöntemle göre belirlenmiştir. Yaklaşık 10 g homojen nugget örneği 30 ml triklor asetik asit (%7.5 w/v) içerisinde ultraturax (Micra D9, Germany) kullanılarak homojenize edildikten sonra örnekler 10000 d/d'da 5 dak süreyle santrifüjlenmiştir (Hermlle Z326K, Germany). Supernatant, Whatman No:40 filtre kağıdından süzöldükten sonra 5 ml süzöntü vidalı kapaklı cam test tüplerine aktarılmış ve üzerine 5 ml 2-tiyobarbitürik asit çözeltilisi (0.02 mol/L, 0.1 N HCl çözeltilisinde hazırlanan) ilave edilerek vortekslenmiştir. Tüpler 35 dak süreyle 100°C'deki su banyosunda renk gelişimi için inkübe edilmiş ve süre sonunda buz banyosunda hızla soğutulmuştur. Örneklerin absorbansı 532 nm'de şahit örneğe (5 ml saf su ve 5 ml 2-tiyobarbitürik asit çözeltilisi) karşı spektrofotometrik olarak belirlenmiş ve TBARM sayısı 1,1,3,3-Tetraetoksipropan ayırıcı kullanılarak çizilen kurve yardımı ile mg malondialdehide (MA)/kg et olarak hesaplanmıştır.

Hekzanal analizi

Yaklaşık 3 g homojen nugget örneği 20 ml'lik vial içerisine tartılmış ve GC-MS sisteminin ısıtıcı bölmesine yerleştirilerek 40°C'de 10 dak süreyle örnek sıcaklığının dengelenmesi için bekletilmiştir. Katı faz ekstraksiyonu için karboksen/polidimetilsiloksan fiber (CAR/PDMS, 85 µm) vialle daldırılarak 40°C'de 40 dak süreyle uçucu bileşenlerin absorpsiyonu sağlanmıştır. Sonraki aşamada fiber bileşenlerin desorpsiyonu için

sistemin enjeksiyon portunda 250°C'de 10 dak süreyle bekletilmiştir. Hekzanal analizinde gaz kromatografi cihazı (Agilent, 7890 serisi, Agilent Technologies, Santa Clara, CA, USA) ile entegre kütle dedektörü (MS, Agilent, 5975 N model) ve DB-624 kapiler kolon (Agilent, 30 m uzunluğunda; 0.25 mm iç çapında; 1.4 µm film kalınlığında) kullanılmıştır. Taşıyıcı gaz 1 ml/dak akış hızında helyum gazı olup enjeksiyon bloğu sıcaklığı 250°C, dedektör sıcaklığı 250°C, MS kaynağının sıcaklığı 230°C, MS kuadropol sıcaklığı 150°C, elektron enerjisi 70 eV ve kütle aralığı 41-400 atomik kütle ünitesi olarak ayarlanmıştır. Başlangıç fırın sıcaklığı 40°C olup bu sıcaklıkta 5 dak tutulduktan sonra sıcaklık dakikada 3°C artacak şekilde 40°C'den 110°C'ye; dakikada 4°C artacak şekilde 110°C'den 150°C'ye; dakikada 10°C artacak şekilde 150°C'den 210°C'ye çıkarılmış ve 210°C'de 12 dakika tutulmuştur. Hekzanal bileşiği, kütle spektrumu ve alıkonma süresine göre hem standart madde hem de Nist05 (National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, USA) and Wiley7.0 (Wiley, NY, USA) kütüphaneleri ile kıyaslama yapılarak tanımlanmıştır. Sonuçlar "pik alanı x 10⁶" olarak verilmiştir (Köroğlu, 2017).

İstatistik analiz

Analiz sonuçları, tesadüf blokları faktöriyel deneme deseninde tekrarlanan ölçümler düzenine

göre SPSS 15 istatistik paket programı kullanılarak incelenmiştir. Deneme deseninde tekerrür blok, depolama süresi (0, 1, 2, 3, 4, 5, 6 ay) tekrarlanan faktör, gruplar ise (GSS1, GSS2 ve GSS3) sabit faktör olarak düşünülmüştür. İncelenen parametre açısından faktörlerin etkisi anlamlı bulunduğu durumlarda uygulamalar arasındaki farklılığın önemlilik düzeyi ($\alpha=0.05$) Tukey çoklu karşılaştırma testi kullanılarak belirlenmiştir. Sonuçlar ortalama±standart hata olarak verilmiştir.

SONUÇ VE TARTIŞMA

Sıvı sos bileşiminde farklı oranda pirinç unu, mısır unu ve mısır nişastası kullanılarak üretilen glutensiz piliç nuggetların gluten miktarı ve besinsel bileşimine ait sonuçlar Çizelge 2'de verilmiştir. Yapılan analiz sonucunda GSS1, GSS2 ve GSS3 örneklerinin gluten içeriği <5 mg/kg olarak bulunmuştur. Kodeks Alimentarius gluten intoleransı olan bireylere uygun gıdalara ilişkin standartta glutensiz gıdaların maksimum 20 mg/kg, gluteni azaltılmış gıdaların ise maksimum 100 mg/kg gluten içermesine izin verilmektedir (Anonymous, 2008). Bu noktada, çalışma kapsamında üretilen glutensiz nuggetların uluslararası standartta uygun olduğu ifade edilebilir.

Çizelge 2. Glutensiz piliç nuggetların nem, protein, yağ, kül ve gluten miktarları

Table 2. Moisture, protein, fat, ash, and gluten amounts of gluten-free chicken nuggets

	GSS1*		GSS2		GSS3	
	0.ay M0#	6.ay M6#	0.ay M0	6.ay M6	0.ay M0	6.ay M6
Nem (%) Moisture (%)	59.75±1.45	58.92±1.11	60.70±1.39	59.12±0.95	60.73±1.22	59.93±1.27
Protein (%) Protein (%)	14.76±0.32	15.04±0.16	14.80±0.68	14.63±0.47	14.85±0.55	15.03±0.36
Yağ (%) Fat (%)	9.07±0.03	9.04±0.01	9.20±0.06	9.20±0.04	9.16±0.05	9.14±0.06
Kül (%) Ash (%)	1.37±0.01	1.39±0.02	1.38±0.01	1.36±0.06	1.37±0.01	1.38±0.02
Gluten (mg/kg) Gluten (mg/kg)	<5		<5		<5	

*GSS:Glutensiz sıvı sos / Gluten-free batter

GSS1:%30Pirinç unu/%70Mısır unu/%15Mısır nişastası; GSS2:%40Pirinç unu/%60Mısır unu/%5Mısır nişastası; GSS3:%40Pirinç unu/%60Mısır unu/%15Mısır nişastası

GSS1:30%Rice flour/70%Corn flour/15%Corn starch; GSS2:40%Rice flour/60%Corn flour/5%Corn starch; GSS3:40%Rice flour/60%Corn flour/15%Corn starch

#M0:Zero month, M6:Sixth month

Farklı bileşimde glutensiz sıvı sos ile hazırlanan nuggetların nem, protein, yağ ve kül değerlerinde depolama süresince istatistik olarak anlamlı bir fark bulunmamıştır ($P > 0.05$). GSS1, GSS2 ve GSS3 örneklerinin nem değerleri başlangıçta %59.75-%60.73 aralığında iken, depolamanın sonunda %58.92-%59.93 aralığındadır. Depolamanın başında %14.76-%14.85 aralığında hesaplanan protein değerleri, 6. ayda %14.63-%15.03 olarak belirlenmiştir. GSS1, GSS2 ve GSS3 örneklerinin yağ miktarları 0. ve 6. ayda sırasıyla %9.07-9.20 ve %9.04-%9.20 aralıklarında bulunmuştur. Örneklerin kül miktarları ise depolamanın başında %1.37-%1.38 olarak belirlenirken, 6. ayda %1.36-%1.39 aralığında hesaplanmıştır. Benzer şekilde Gökçe vd. (2016), buğday, mısır, soya ve çavdar gibi farklı unların kaplamada kullanımının nuggetların nem ve yağ içeriği üzerine etkili olmadığını vurgulamıştır. Nugget kaplamasında %10 ve %20 oranında yulaf unu kullanımının ise karbonhidrat içeriğindeki artışa bağlı olarak daha düşük yağ ve protein miktarıyla sonuçlandığı tespit edilmiştir (Santhi ve Kalaikannan, 2014).

Jackson vd. (2006) tarafından yapılan çalışmada sıvı sos bileşiminde %42.75 oranında pirinç unu kullanılan nuggetların nem, protein ve yağ değerleri sırasıyla %58.50, %20.13 ve %5.23 olarak rapor edilmiştir. Bu sonuçlar, Çizelge 2'de verilen nem değerleri ile benzerlik gösterirken, pirinç ve mısır unu karışımı kullanılarak tarafımızca yapılan çalışmada daha düşük protein ve daha yüksek yağ miktarları tespit edilmiştir. Bu sonucun, Jackson vd. (2006) tarafından yapılan çalışmada sıvı sos bileşiminde %13 oranında yumurta ve %91 oranında göğüs eti kullanımı ile tarafımızca yapılan çalışmada kuru sos bileşiminde %2-5 oranında ayçiçek yağı kullanımına bağlı olduğu düşünülmektedir. Missbach vd. (2015) tarafından yapılan çalışmada, Avusturya'da 3 farklı marketten toplanan glutensiz nuggetların protein ve yağ içerikleri sırasıyla ortalama %15.3 ve %11.0 olarak bulunmuş olup çalışmamızdaki sonuçlar ile benzerlik göstermektedir. Bir diğer çalışmada, pirinç ve mısır unu (40:60 w/w) kullanılarak formüle edilen kaplamaların nem ve yağ değerleri sırasıyla %56.85-%58.82 ve %9.20-%10.48 aralığında belirlenmiş olup çalışmamızda elde

edilen veriler ile uyumludur (Mukprasirt vd., 2001). Soncu (2014) tarafından yürütülen piyasa çalışmasında ise, ayak üstü restoranlarından temin edilen buğday unu kaynaklı piliç nuggetlarda %38.37-%57.79 aralığında nem, %14.94-%18.75 aralığında protein, %13.16-%22.60 aralığında yağ ve %2.01-2.59 aralığında kül içeriği belirlenmiştir. Ticari koşullarda buğday unu kullanılarak üretilen nuggetlar ile glutensiz nuggetlar kıyaslandığında, glutensiz nuggetların daha düşük yağ ve kül içeriğine sahip olduğu, ticari nuggetlara kıyasla protein açısından alt limitlerde, nem açısından da üst limitlerde sonuçlar elde edildiği gözlenmiştir. Bir diğer buğday unu kaynaklı nugget üretim çalışmasında da ürünlerin nem, yağ, protein ve kül içerikleri sırasıyla %53.55, %13.43, %16.01 ve %2.43 olarak tespit edilmiştir (Akoğlu, 2012). Çalışmamızda, glutensiz piliç nuggetlarda belirlenen yüksek nem ve düşük yağ içeriğinin sıvı sos bileşiminde %2 düzeyinde karboksimetil selüloz (KMS) kullanımı ve üretim prosesinde derin yağda kızartma yerine buharlı fırında pişirme uygulanması ile ilişkili olduğu düşünülmektedir. Çünkü derin yağda kızartma sırasında, viskoelastik yapıya sahip buğday ununun kabarma etkisinin bir sonucu olarak buğday unu kaynaklı kaplamalarda oluşan porlar yağın absorpsiyonunu suyun ise evaporasyonunu kolaylaştırarak nem içeriğinde azalışa yağ içeriğinde de artışa neden olur (Shih ve Daigle, 1999; Mukprasirt vd., 2001; Taşbaş vd., 2016). KMS ise hidrofilik yapısı sayesinde ısı işlem sırasında termal jelleşmenin bir sonucu olarak yüksek viskoziteli bir kaplama oluşturarak nem ve yağ transferi için belirli düzeyde bariyer görevi görür (Mukprasirt vd., 2001; Haghshenas vd., 2015). Ayrıca pirinç ve mısır unu kullanılarak üretilen nuggetların buğday unu kaynaklı nuggetlara göre daha düşük yağ içeriğine sahip oluşu, pirincin buğdaya kıyasla daha yüksek oranda amiloz içermesi nedeniyle yağ bağlama kapasitesinin daha düşük oluşu ile ilişkilendirilebilir (Shih ve Daigle, 1999).

SYA miktarındaki değişim depolama koşullarında lipitlerin stabilitesi hakkında fikir veren bir parametredir (Das vd., 2008). Farklı bileşimdeki glutensiz sıvı sos ile üretilen nuggetların SYA değerleri Çizelge 3'de verilmiştir. Depolama süresi boyunca örneklerin SYA miktarlarında değişim

gözlenmiştir. Başlangıçta GSS1, GSS2 ve GSS3 örnekleri için sırasıyla %0.91, %0.82 ve %0.88 olarak belirlenen SYA değerleri 6. ayında sonunda istatistik olarak önemli düzeyde artış göstererek sırasıyla %1.23, %1.21 ve %1.20 değerlerine ulaşmıştır ($P < 0.05$). Farklı bileşimdeki sıvı soslar kullanılarak üretilen glutensiz nuggetlar arasında ise fark bulunamamıştır ($P > 0.05$). Benzer bir çalışmada, nugget kaplamasında yeşil muz kabuğu unu (%4) ve soya kabuğu ununun (%4) tek başına

ya da birlikte kullanımının 4°C'de 25 gün süreyle depolanan nuggetların SYA değerleri üzerine etkili olmadığı ancak SYA değerinin depolama süresince artış gösterdiği bildirilmiştir (Kumar vd., 2013). Özetle, yapılan çalışmalar, hidroliz reaksiyonlarının göstergesi olan SYA miktarının depolama süresi ile ilişkili olduğunu, süre arttıkça SYA değerinin de arttığını göstermiştir (Modi vd., 2004; Das vd., 2008; Chandralekha vd., 2012; Reddy, 2017).

Çizelge 3. Glutensiz piliç nuggetların donmuş depolama sürecinde SYA, konjuge dien ve konjuge trien değerlerindeki değişim

Table 3. Changes in FFA, conjugated dien and conjugated trien values of gluten-free chicken nuggets during frozen storage

		GSS1*	GSS2	GSS3
Serbest yağ asitliği (SYA%) Free fatty acid-FFA (%)	0.ay / M0#	0.91 ^b ±0.04	0.82 ^b ±0.06	0.88 ^b ±0.08
	1.ay / M1#	1.30 ^a ±0.10	1.17 ^{ab} ±0.02	1.31 ^a ±0.06
	2.ay / M2#	1.12 ^{ab} ±0.09	1.14 ^{ab} ±0.08	1.16 ^{ab} ±0.09
	3.ay / M3#	1.26 ^{ab} ±0.11	1.26 ^a ±0.09	1.18 ^{ab} ±0.08
	4.ay / M4#	1.32 ^a ±0.10	1.24 ^a ±0.09	1.24 ^{ab} ±0.04
	5.ay / M5#	1.30 ^a ±0.06	1.28 ^a ±0.12	1.28 ^a ±0.04
	6.ay / M6#	1.23 ^{ab} ±0.10	1.21 ^a ±0.09	1.20 ^{ab} ±0.15
Konjuge dien (K ₂₃₂) Conjugated dien (K ₂₃₂)	0.ay / M0	4.79 ^a ±0.28	6.27 ^a ±1.20	4.57 ^a ±0.40
	1.ay / M1	4.67 ^a ±0.57	4.84 ^{ab} ±0.78	4.81 ^a ±0.64
	2.ay / M2	3.92 ^a ±1.55	4.08 ^b ±0.75	4.36 ^a ±0.93
	3.ay / M3	3.93 ^a ±0.34	3.58 ^b ±0.16	3.31 ^a ±0.15
	4.ay / M4	4.16 ^a ±0.10	4.18 ^b ±0.34	4.18 ^a ±0.43
	5.ay / M5	2.95 ^a ±0.26	3.86 ^b ±0.66	3.65 ^a ±0.40
	6.ay / M6	3.55 ^a ±0.37	3.93 ^b ±0.58	3.79 ^a ±0.65
Konjuge trien (K ₂₇₀) Conjugated trien (K ₂₇₀)	0.ay / M0	1.60 ^a ±0.06	1.93 ^a ±0.21	1.56 ^a ±0.25
	1.ay / M1	1.44 ^a ±0.07	1.49 ^{ab} ±0.21	1.42 ^a ±0.14
	2.ay / M2	1.27 ^a ±0.48	1.24 ^{ab} ±0.12	1.33 ^a ±0.18
	3.ay / M3	1.30 ^a ±0.11	1.16 ^b ±0.06	1.09 ^a ±0.12
	4.ay / M4	1.35 ^a ±0.11	1.42 ^{ab} ±0.07	1.45 ^a ±0.05
	5.ay / M5	1.01 ^a ±0.05	1.23 ^{ab} ±0.20	1.23 ^a ±0.10
	6.ay / M6	1.19 ^a ±0.03	1.30 ^{ab} ±0.09	1.27 ^a ±0.13

^{a,b}: Farklı harfleri taşıyan aynı sütündeki ortalamalar arasındaki fark istatistik olarak önemlidir ($P < 0.05$)

^{a,b}: The difference between means with different letters in the same column are statistically significant ($P < 0.05$)

*GSS: Glutensiz sıvı sos / Gluten-free batter

GSS1: %30Pirinç unu/%70Mısır unu/%15Mısır nişastası; GSS2: %40Pirinç unu/%60Mısır unu/%5Mısır nişastası;

GSS3: %40Pirinç unu/%60Mısır unu/%15Mısır nişastası

GSS1: 30%Rice flour/70%Corn flour/15%Corn starch; GSS2: 40%Rice flour/60%Corn flour/5%Corn starch; GSS3: 40%Rice flour/60%Corn flour/15%Corn starch

#M0: Zero month, M1: First month, M2: Second month, M3: Third month, M4: Fourth month, M5: Fifth month, M6: Sixth month

Lipit oksidasyonunun başlangıç aşamasında lipitlerin parçalanması sonucu açığa çıkan dien konjuge linoleik hidroperoksit bileşikler spesifik dalga boyunda (232 nm) tanımlanabilirler (Serim, 1991; Cagdas ve Kumcuoglu, 2015). Konjuge dien bileşiklerinin miktarının birincil oksidasyon ürünlerinden biri olan hidroperoksit oluşumu ile paralel bir şekilde arttığı (Dominguez vd., 2019) ve hidroperoksitlerin ikincil oksidasyon ürünlerine dönüşmesi ile birlikte konjuge dien bileşiklerinin miktarının da azaldığı bilinmektedir. Ayrıca konjuge dien bileşiklerinin miktarındaki bu azalış TBARM sayısındaki artışı da işaret etmektedir (Cagdas ve Kumcuoglu, 2015). Çizelge 3'te verilen konjuge dien ve konjuge trien değerleri incelendiğinde, GSS1 ve GSS3 örnekleri için depolama süresinin sonunda azalış tespit edilmesine rağmen bu değişim istatistik olarak anlamlı değildir ($P > 0.05$). GSS2 örneğinde ise başlangıçta 6.27 olarak belirlenen konjuge dien değeri depolamanın sonunda azalarak 6. ayda 3.93 değerine ulaşmıştır ($P < 0.05$). Konjuge trien ise 270 nm dalga boyunda absorplanan trien konjuge linolenik hidroperoksit bileşikler ve bunlardan oluşan ketonlar olarak bilinir (Serim, 1991). Benzer şekilde konjuge trien değeri de depolama süresince azalış eğilimi göstermiştir. GSS2 örneğinde 0. ayda 1.93 olarak hesaplanan konjuge trien değeri depolamanın sonunda 1.30 olarak bulunmuştur ($P < 0.05$). Konjuge dien ve trien bileşiklerindeki bu azalışın lipit oksidasyonunun ilerlemesi ve ikincil oksidasyon bileşiklerinin oluşumu ile ilişkili olduğu düşünülmüştür. Yapılan bir çalışmada, 5 ay süreyle -18°C 'de depolanan piliç nuggetlarda da depolamanın 2. ayında artarak en yüksek değerine ulaşan konjuge dien değeri sonrasında azalış göstermiştir (Cagdas ve Kumcuoglu, 2015). Kitre ya da karragenan kullanılarak enkapsüle edilmiş balık yağı ile zenginleştirilmiş nuggetlarda ise -18°C 'de 3 ay süreyle depolama aşamasında konjuge dien değerleri birinci ayın (30. gün) sonunda artış gösterirken konjuge dien bileşiklerinin parçalanmasına bağlı olarak depolamanın son gününde (90. gün) başlangıç (0. gün) değerlerine yakın sonuçlar elde edilmiştir (Pourashouri vd., 2020). Çalışmamızda depolamanın 0. ve 6. ayı kıyaslandığında konjuge dien ve trien değerlerinde azalış belirlenmiş olsa da, sonuçlar ay bazında

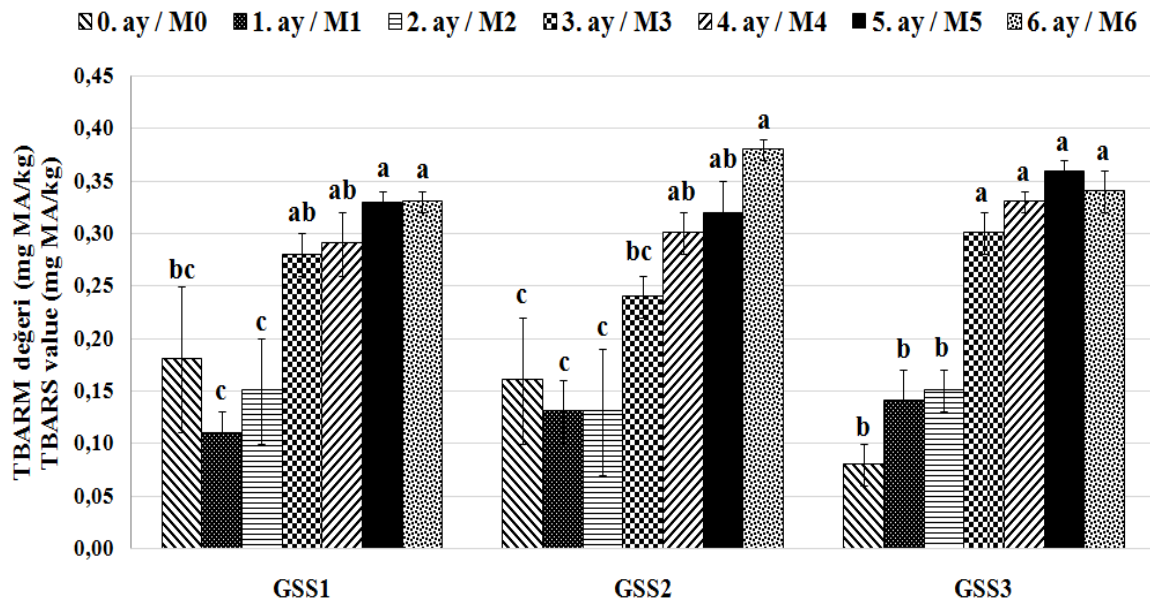
incelendiğinde yapılan çalışmalara benzer şekilde bu değerlerde 4. ayda artış, 5. ayda azalış ve 6. ayda tekrar artış söz konusudur. Bu sonuç, birincil oksidasyon ürünlerinin ikincil oksidasyon ürünlerine dönüşürken aynı zamanda halen birincil oksidasyon ürünlerinin oluşmaya devam ettiğini de göstermektedir.

TBARM sayısı et ve et ürünlerinde lipit oksidasyon düzeyinin belirlenmesi için kullanılan (Amaral vd., 2018; Feridoni ve Shurmasti, 2020), aldehitler, karboniller ve hidrokarbonlar gibi ikincil oksidasyon ürünlerinin miktarı hakkında bilgi veren bir yöntemdir (Cagdas ve Kumcuoglu, 2015). Glutensiz nuggetlara ilişkin TBARM değerleri Şekil 1'de verilmiştir. Depolama başlangıcında GSS1, GSS2 ve GSS3 örnekleri için sırasıyla 0.18, 0.16 ve 0.08 mg MA/kg olarak belirlenen TBARM değerleri, 6. ayda sırasıyla 0.33, 0.38 ve 0.34 mg MA/kg değerlerine ulaşmıştır ($P < 0.05$). Aylar arasındaki değişim incelendiğinde ise GSS1 ve GSS2 örneklerinin TBARM sayılarında ilk 2 ayda düşüş tespit edilmiştir. Bu sonuç TBA testi için beklenen bir durum olup, oksidasyon sırasında açığa çıkan kısa karbon zincirli oksidasyon ürünlerinin organik alkol ve asitlere parçalanması veya ikincil oksidasyon ürünlerinden olan malondialdehitin amino asitler ile reaksiyona girmesi TBARM sayısındaki düşüşü açıklamaktadır (Mukprasirt vd., 2001). Bu düşüşü takiben özellikle 2. ay ile kıyaslandığında 3. ayda TBARM sayılarında GSS1 örneğinde %87, GSS2 için %85 ve GSS3 örneğinde ise %100 düzeyinde hesaplanan artış dikkat çekicidir ($P < 0.05$).

Lipit oksidasyonu üzerine etkili faktörlerden biri depolama süresi ve sıcaklığıdır. Et sektöründe donmuş depolama oksidatif reaksiyonları durdurmak amacıyla kullanılsa da tamamen engellenmesi mümkün değildir. Çünkü et ve et ürünlerinin dondurulması aşamasında su sıvı fazdan katı faza geçerken hacimdeki artışa bağlı olarak hücre çeperi parçalanır ve hücre içi enzimler serbest hale gelir. Ayrıca -18°C 'de halen sıvı fazda bulunan az miktardaki su ile hücre içi ve hücre dışı enzimler donmuş depolama sürecinde lipoliz reaksiyonlarını ve birincil oksidasyon ürünlerinin oluşumunu tetikler (Leygonie vd.,

2012; Utrera vd., 2014). Çözündürme aşamasında ise koşullara bağlı olarak birincil oksidasyon ürünleri ikincil oksidasyon ürünlerine dönüşür (Leygonie vd., 2012; Dominguez vd., 2019). Depolama süresindeki artışın ise serbest radikal oluşumunu tetiklediği, uzun depolama koşullarında heme-protein yapısından ayrılarak serbest kalan demirin lipit oksidasyonunun başlangıç ve gelişme aşamalarındaki birçok reaksiyonu katalizlediği bilinmektedir (Dominguez vd., 2019). Bu açıklamalar, -18°C'de 6 ay süreyle depolanan glutensiz nuggetlarda lipit oksidasyonuna bağlı TBARM sayısındaki artışı desteklemektedir. Benzer şekilde, pirinç ve mısır unu içeren kaplama ile kaplanmış ve 3 ay süreyle -18°C'de depolanan piliç butların TBARM değeri depolama süresince artış göstermiştir (Mukprasirt vd., 2001). Bir diğer çalışmada glutensiz buğday

unu kullanılarak üretilen ve 21 gün süreyle 4°C'de depolanan nuggetlarda da TBARM sayısında artan depolama süresi ile birlikte artış tespit edilmiştir (Taşbaş vd., 2016). Amarant ununun %50 ve %100 oranında buğday unu yerine kullanıldığı çalışmada da (Tamsen vd., 2018), 4°C'de 13 gün süreyle depolanan glutensiz nuggetlarda lipit oksidasyonunun bir sonucu olarak TBARM değerinin yükseldiği belirlenmiştir. Literatürde çok sayıda benzer çalışmaya rastlamak mümkün olup bu çalışmaların ortak çıktısı, 4°C'de ya da -18°C'de depolanan piliç nuggetlarda TBARM sayının depolama süresince artış göstermesidir (Kumar vd., 2013; Cagdas ve Kumcuoglu, 2015; Haghshenas vd., 2015; Sohaib vd., 2017; Feridoni ve Shurmasti, 2020).



a,b,c:Aynı grupta farklı harfleri taşıyan ortalamalar arasındaki fark istatistik olarak önemlidir ($P < 0.05$)

a,b,c:The difference between means with different letters in the same group are statistically significant ($P < 0.05$)

GSS:Glutensiz sıvı sos / *Gluten-free batter*

GSS1:%30Pirinç unu/%70Mısır unu/%15Mısır nişastası; GSS2:%40Pirinç unu/%60Mısır unu/%5Mısır nişastası;

GSS3:%40Pirinç unu/%60Mısır unu/%15Mısır nişastası

GSS1:30%*Rice flour*/70%*Corn flour*/15%*Corn starch*; GSS2:40%*Rice flour*/60%*Corn flour*/5%*Corn starch*; GSS3:40%*Rice flour*/60%*Corn flour*/15%*Corn starch*

M0:Zero month, M1:First month, M2:Second month, M3:Third month, M4:Fourth month, M5:Fifth month, M6:Sixth month

TBARM:Tiyobarbitürik asit reaktif madde sayısı / TBARS:Thiobarbituric acid reactive substance value

Şekil 1. Glutensiz piliç nuggetların depolama sürecince TBARM değerlerindeki değişim

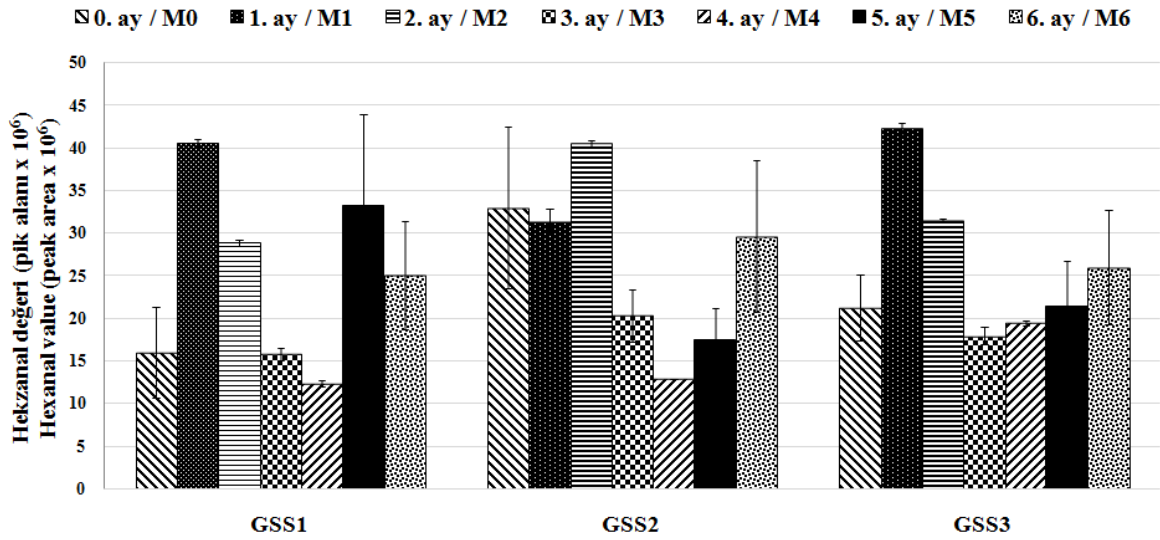
Figure 1. Changes in TBARS value of gluten-free chicken nuggets during frozen storage

Şekil 1'deki veriler farklı sıvı sos bileşiminin etkisi açısından incelendiğinde ise farklı oranlarda pirinç unu, mısır unu ve mısır nişastası kullanımının TBARM sayısı üzerine etkili olmadığı sonucuna varılmıştır ($P > 0.05$). Yağ miktarının lipit oksidasyonu üzerine etkili olduğu bilinmekle birlikte (Mukprasirt vd., 2001), GSS1, GSS2 ve GSS3 örneklerinin benzer yağ miktarına sahip oluşu, TBARM sayıları arasında bir fark bulunmamasını destekler niteliktedir. Benzer şekilde Jackson vd. (2009) tarafından yapılan çalışmada da, kaplama bileşiminde pirinç ya da buğday unu kullanımının -23°C 'de 90 gün süreyle depolanan nuggetların TBARM sayısı üzerine etkili olmadığı belirlenmiştir. Bir ürünün tüketiciler tarafından kabul görmesi için sınır TBARM değeri 2 mg MA/kg olarak belirlenmiş olup (Feridoni ve Shurmasti, 2020), 6 aylık donmuş depolama sonunda ölçülen TBARM değerleri bu limitin altında kalmıştır. Bu sonuç, farklı oranda pirinç unu, mısır unu ve mısır nişastası kullanılarak üretilen glutensiz nuggetların 6 ay süreyle güvenle tüketilebileceğini göstermiştir.

Pişmiş et ürünlerinde, ikincil oksidasyon ürünleri olan hekzanal, pentanal, 2,4-decadienal, 2,3-octanedione ve 2-octenal gibi uçucu karbonil bileşiklerinin oluşumu lipit oksidasyonu ile ilişkilendirilmektedir (Cagdas ve Kumcuoglu, 2015). Bu bileşikler içerisinde özellikle hekzanal miktarının belirlenmesi, et ve et ürünlerinde lipit oksidasyon düzeyinin belirlenmesi açısından önemli bir indikatör olarak görülmektedir (Ross ve Smith, 2006; Guyon vd., 2016; Dominguez vd., 2019). Çünkü hekzanal miktarındaki artış diğer aldehitlere kıyasla daha yüksek olmakla birlikte hekzanal özellikle n-6 doymamış yağ asitlerince zengin et ve et ürünlerinde lipit oksidasyonunun bir göstergesidir (Ross ve Smith, 2006; Dominguez vd., 2019). Çalışmamızda, hekzanal verilerine ilişkin istatistik olarak anlamlı bir fark bulunamamıştır ($P > 0.05$). Şekil 2'de verilen sonuçlar incelendiğinde, 6 aylık donmuş

depolama süresince artış ve azalışların belirlendiği, en yüksek hekzanal değerine ise GSS1 (40.64 pik alanı x 10^6) ve GSS3 (42.29 pik alanı x 10^6) için 1. ayda, GSS2 için ise 2. ayda (40.59 pik alanı x 10^6) ulaşıldığı gözlenmiştir. Bu pik seviyesinden sonra ilerleyen aylarda azalan hekzanal miktarı depolamanın son aylarında tekrar artış göstermiştir. Ayrıca 0. ve 6. aylara ait hekzanal değerleri kıyaslandığında da depolamanın sonunda GSS1 ve GSS3 örneklerinde sırasıyla %56 ve %22 düzeyinde artış gözlenirken, GSS2 örneğinde yaklaşık %10'luk bir azalış hesaplanmıştır. Hekzanal miktarındaki azalışlar, hekzanal bileşiminin proteinlerin serbest amino ($-\text{NH}_2$) ya da sülfidril ($-\text{SH}$) gruplarına bağlanması sonucu uçuculuğunu yitirmesi ve tespit edilememesi ile ilişkilendirilmektedir (Pignoli vd., 2009). Çalışmamızın sonuçları ile benzer şekilde, soğuk ya da donmuş depolama koşullarında yürütülen çalışmalarda da, lipit oksidasyonunun bir göstergesi olarak piliç etinde hekzanal içeriğinin arttığı ifade edilmiştir (Hassan ve Fan, 2005; Sampaio vd., 2012; Marques Pino vd., 2013; Sohaib vd., 2017).

Özetle bu çalışma verileri, farklı oranda pirinç unu:mısır unu (40:60 ya da 30:70) ve mısır nişastası (%5 ya da %15) ile formüle edilen sıvı sos kullanılarak üretilen glutensiz nuggetlarda 6 aylık donmuş depolama periyodunda açığa çıkan lipolitik reaksiyonların düzeyi hakkında detaylı bilgi sunmaktadır. Lipoliz ve lipit oksidasyonu reaksiyonlarının depolama süresince artış eğiliminde olduğu ancak sonuçların güvenli tüketim limitlerini aşmadığı tespit edilmiştir. Ayrıca farklı bileşimde sıvı sos kullanımının bu reaksiyonlar üzerine etkili bir faktör olmadığı da belirlenmiştir. Çalışma sonuçları, 3 farklı sıvı sos formülasyonu kullanılarak üretilen glutensiz nuggetların, donuk olarak satışa sunulduğu takdirde 6 ay süreyle güvenle tüketilebileceğini ve bu süreçte lipolitik değişimler açısından ürün kalitesinin korunduğunu göstermiştir.



GSS:Glutensiz sıvı sos / *Gluten-free batter*

GSS1:%30Pirinç unu/%70Mısır unu/%15Mısır nişastası; GSS2:%40Pirinç unu/%60Mısır unu/%5Mısır nişastası;

GSS3:%40Pirinç unu/%60Mısır unu/%15Mısır nişastası

GSS1:30%*Rice flour*/70%*Corn flour*/15%*Corn starch*; GSS2:40%*Rice flour*/60%*Corn flour*/5%*Corn starch*; GSS3:40%*Rice flour*/60%*Corn flour*/15%*Corn starch*

M0:Zero month, M1:First month, M2:Second month, M3:Third month, M4:Fourth month, M5:Fifth month, M6:Sixth month

Şekil 2. Glutensiz piliç nuggetların depolama sürecinde hekzanal değerlerindeki değişim

Figure 2. Changes in hexanal value of gluten-free chicken nuggets during frozen storage

ÇIKAR ÇATIŞMASI

Yazarlar tarafından bildirilen herhangi bir çıkar çatışması yoktur.

YAZARLARIN KATKISI

Esra Selin DAVARCIOĞLU, nugget hamuru ile sıvı ve kuru sos formülasyonlarının geliştirilmesi, denemenin kurulması, besinsel bileşim ve TBARM analizlerinin yapılması, istatistik değerlendirme aşamalarında, Eda DEMİROK SONCU ise denemenin kurulması, hekzanal, serbest yağ asitliği, konjuge dien ve konjuge trien analizlerinin yapılması, istatistik değerlendirme ve makalenin yazım sürecinde görev almıştır.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma Ankara Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü tarafından desteklenen “15L0443009” nolu ve “Glutensiz tavuk nugget üretiminde alternatif ürün formülasyonları, kalite karakteristikleri ve depolama stabilitesindeki değişimler” konulu projeden yola çıkılarak hazırlanmıştır. Tüm

çalışma boyunca desteğini ve bilgisini bizden esirgemeyen, bize yol gösteren doktora danışmanımız Prof. Dr. Nuray KOLSARICI'ya teşekkürü bir borç biliriz. Ayrıca glutensiz nugget üretimi aşamasında proje ekibine değerli katkısını esirgemeyen Erpiliç Entegre Tavukçuluk Üretim Pazarlama ve Tic. Ltd. Şti Ar-Ge birimi çalışanlarına da teşekkürlerimizi sunuyoruz.

KAYNAKLAR

Akoğlu, İ.T. (2012). Konjuge linoleik asidin (KLA) mikroenkapsülasyonu ve kaplamalı tavuk eti ürünlerinin KLA ile zenginleştirilmesi. Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı Doktora Tezi, Ankara, Türkiye, 110 s.

Amaral, A.B., Silva, M.V.d., Lannes, S.C.Ds. (2018). Lipid oxidation in meat: mechanisms and protective factors—a review. *Food Sci.Tech.*, 38: 1-15.

Anonymous. (2008). Standard for foods for special dietary use for persons intolerant to gluten.

- CXS-118 1979. In: *Codex Alimentarius International Food Standards*.
- Anonymous. (2017). Çölyak ve görülme sıklığı. <https://hsgm.saglik.gov.tr/tr/metabolizma-ve-colyak/>
- AOAC. (2010a). *Official methods of analysis of AOAC International*. Washington, DC, USA.
- AOAC. (2010b). Official method 991.19: Gliadin as a measure of gluten in foods: Colorimetric monoclonal antibody enzyme immunoassay method. First action 1991. Final action 2001. In: *AOAC International*, Gaithersburg, MD.
- Bligh, E.G., Dyer, W.J. (1959). A rapid method of total lipid extraction and purification. *Can. J. Biochem. Physiol.*, 37(8): 911-917.
- Cagdas, E., Kumcuoglu, S. (2015). Effect of grape seed powder on oxidative stability of precooked chicken nuggets during frozen storage. *J. Food Sci. Technol.*, 52(5): 2918-2925.
- Catassi, C., Fasano, A. (2008). Celiac disease. In: *Gluten-free cereal products and beverages*. Elsevier, pp. 2-28.
- Chandralekha, S., Babu, A.J., Moorthy, P.S., Karthikeyan, B. (2012). Studies on the effect of pomegranate rind powder extract as natural antioxidant in chicken meat balls during refrigerated storage. *J. Adv. Vet. Res.*, 2(2): 107-112.
- Das, A.K., Anjaneyulu, A., Gadekar, Y., Singh, R.P., Pragati, H. (2008). Effect of full-fat soy paste and textured soy granules on quality and shelf-life of goat meat nuggets in frozen storage. *Meat Sci.*, 80(3): 607-614.
- Davarcioglu, E., Kolsarici, N. (2019). Effects of innovative gluten-free coatings on quality, sensory and microbial properties of chicken nuggets. *Ital. J. Food Sci.*, 31(2): 385-400.
- de Carvalho, L.R.S., da Silva, C.H.D., Giada, Md.L.R. (2018). Physical, chemical and sensorial properties of low-fat and gluten-free chicken nuggets. *J. Culn. Sci. Technol.*, 16(1): 18-29.
- Devatkal, S., Kadam, D., Naik, P., Sahoo, J. (2011). Quality characteristics of gluten-free chicken nuggets extended with sorghum flour. *J. Food Qual.*, 34(2): 88-92.
- Dominguez, R., Pateiro, M., Gagaoua, M., Barba, F.J., Zhang, W., Lorenzo, J.M. (2019). A comprehensive review on lipid oxidation in meat and meat products. *Antioxidants*, 8(10): 429-459.
- Feridoni, S.B., Shurmasti, D.K. (2020). Effect of the nanoencapsulated sour tea (*Hibiscus sabdariffa* L.) extract with carboxymethylcellulose on quality and shelf life of chicken nugget. *Food Sci. Nutr.*, 8(7): 3704-3715.
- Gandemer, G. (2002). Lipids in muscles and adipose tissues, changes during processing and sensory properties of meat products. *Meat Sci.*, 62(3): 309-321.
- Gökçe, R., Akgün, A.A., Ergezer, H., Akcan, T. (2016). Farklı kaplama bileşenleriyle kaplamanın derin yağda kızartılan piliç nuggetların bazı kalite karakteristikleri üzerine etkileri. *Tar. Bil. Der.*, 22: 331-338.
- Guyon, C., Meynier, A., de Lamballerie, M. (2016). Protein and lipid oxidation in meat: A review with emphasis on high-pressure treatments. *Trends Food Sci. Technol.* 50: 131-143.
- Haghshenas, M., Hosseini, H., Nayebzadeh, K., Kakesh, B.S., Mahmoudzadeh, M., Fonood, R.K. (2015). Effect of beta glucan and carboxymethyl cellulose on lipid oxidation and fatty acid composition of pre-cooked shrimp nugget during storage. *LWT-Food Sci. Technol.* 62(2): 1192-1197.
- Hassan, O., Fan, L.S. (2005). The anti-oxidation potential of polyphenol extract from cocoa leaves on mechanically deboned chicken meat (MDCM). *LWT-Food Sci. Technol.* 38(4): 315-321.
- Jackson, V., Schilling, M., Coggins, P., Martin, J.M. (2006). Utilization of rice starch in the formulation of low-fat, wheat-free chicken nuggets. *J. Appl. Poult. Res.* 15(3): 417-424.
- Jackson, V., Schilling, M., Falkenberg, S., Schmidt, T.B., Coggins, P.C., Martin, J.M. (2009). Quality characteristics and storage stability of baked and fried chicken nuggets formulated with wheat and rice flour. *J Food Qual.*, 32(6): 760-774.

- Jnawali, P., Kumar, V., Tanwar, B. (2016). Celiac disease: Overview and considerations for development of gluten-free foods. *Food Sci. Hum. Well.*, 5(4): 169-176.
- Kerimoğlu, B.Ö., Serdaroğlu, M. (2019). Celiac disease and new attempts to develop gluten-free meat product formulations. *Food and Health* 5(4): 253-264.
- Kıralan, M. (2010). Türk zeytinyağlarının zeytin çeşitlerine göre aroma profillerinin belirlenmesi. Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, Ankara, Türkiye, 159 s.
- Köroğlu, E.S. (2017). Glutensiz tavuk nugget üretiminde alternatif ürün formülasyonları, kalite karakteristikleri ve depolama stabilitesindeki değişimler. Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı Doktora tezi, Ankara, Türkiye, 165 s.
- Kumar, V., Biswas, A.K., Sahoo, J., Chatli, M.K., Sivakumar, S. (2013). Quality and storability of chicken nuggets formulated with green banana and soybean hulls flours. *J. Food Sci. Technol.*, 50(6): 1058-1068.
- Leygonie, C., Britz, T.J., Hoffman, L.C. (2012). Impact of freezing and thawing on the quality of meat: review. *Meat Sci.*, 91(2): 93-98.
- Marques Pino, L., Cavaleiro, C., Conceição Castilho, Md., Bismara Regitano D'arce, M.A., Da Silva Torres, E.A., Ramos, F. (2013). The use of natural antioxidants (oregano and sage) to reduce hexanal production in precooked chicken during chill storage. *Vitae* 20(2): 105-110.
- Mauriello, G., Casaburi, A., Blaiotta, G., Villani, F. (2004). Isolation and technological properties of coagulase negative staphylococci from fermented sausages of Southern Italy. *Meat Sci.*, 67(1): 149-158.
- Mielnik, M., Olsen, E., Vogt, G., Adeline, D., Skrede, G. (2006). Grape seed extract as antioxidant in cooked, cold stored turkey meat. *LWT-Food Sci. Technol.*, 39(3): 191-198.
- Missbach, B., Schwingshackl, L., Billmann, A., Mystek, A., Hickelsberger, M., Bauer, G., König, J. (2015). Gluten-free food database: the nutritional quality and cost of packaged gluten-free foods. *PeerJ*, 3: e1337.
- Modi, V., Mahendrakar, N., Sachindra, N., Rao, D.N. (2004). Quality of nuggets prepared from fresh and smoked spent layer chicken meat. *J. Muscle Foods*, 15(3): 195-204.
- Mukprasirt, A., Herald, T., Boyle, D., Boyle, E.A.E. (2001). Physicochemical and microbiological properties of selected rice flour-based batters for fried chicken drumsticks. *Poultry Sci.*, 80(7): 988-996.
- Niewinski, M.M. (2008). Advances in celiac disease and gluten-free diet. *J. Am. Diet Assoc.*, 108(4): 661-672.
- Özugur, G., Hayta, M. (2011). Tahıl esashı glutensiz ürünlerin besinsel ve teknolojik özelliklerinin iyileştirilmesi. *GIDA*, 36(5): 287-294.
- Pignoli, G., Bou, R., Rodriguez-Estrada, M., Decker, E.A. (2009). Suitability of saturated aldehydes as lipid oxidation markers in washed turkey meat. *Meat Sci.*, 83(3): 412-416.
- Pinkaew, P., Naivikul, O. (2019). Development of gluten-free batter from three Thai rice cultivars and its utilization for frozen battered chicken nugget. *J. Food Sci. Technol.*, 56(8): 3620-3626.
- Pourashouri, P., Shabanpour, B., Heydari, S., Raci, S. (2020). Encapsulation of fish oil by carrageenan and gum tragacanth as wall materials and its application to the enrichment of chicken nuggets. *LWT-Food Sci. Tech.*, 137: 110334.
- Reddy, D.M. (2017). Comparative effect of green tea extract and BHA on chicken meat nuggets during frozen storage. *Chem. Sci. Rev. Lett.*, 6(21): 585-588.
- Rodrigo, L. (2006). Celiac disease. *World J. gastroenterol.*, 12(41): 6577-6584.
- Ross, C.F., Smith, D.M. (2006). Use of volatiles as indicators of lipid oxidation in muscle foods. *Compr. Rev. Food Sci. Food Safe.*, 5(1): 18-25.
- Sampaio, G., Saldanha, T., Soares, R., Torres, E.A.F.S. (2012). Effect of natural antioxidant combinations on lipid oxidation in cooked

- chicken meat during refrigerated storage. *Food Chem.*, 135(3): 1383-1390.
- Santhi, D., Kalaikannan, A. (2014). The effect of the addition of oat flour in low-fat chicken nuggets. *J. Nutr. Food Sci.*, 4(1): 260.
- Serim, F. (1991). Bitkisel yağların farklı sıcaklık ve sürelerdeki oksidasyon düzeyinin spektrofotometrik yöntemlerle belirlenmesi. *GIDA*, 16(2): 123-129.
- Shih, F., Daigle, K. (1999). Oil uptake properties of fried batters from rice flour. *J. Agric. Food Chem.*, 47(4): 1611-1615.
- Sohaib, M., Anjum, F.M., Arshad, M.S., Imran, M., Imran, A., Hussain, S. (2017). Oxidative stability and lipid oxidation flavoring volatiles in antioxidants treated chicken meat patties during storage. *Lipids Health. Dis.*, 16(1): 27.
- Soncu, E.D. (2014). Kaplamalı tavuk ürünlerinde kızartma sırasında akrilamid oluşumunun incelenmesi. Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı Doktora Tezi, Ankara, Türkiye, 152 s.
- Tamsen, M., Shekarchizadeh, H., Soltanizadeh, N., (2018). Evaluation of wheat flour substitution with amaranth flour on chicken nugget properties. *LWT-Food Sci Tech.*, 91: 580-587.
- Taşbaş, H., Osanmaz, E., Özer, C.O., Kiliç, B. (2016). Quality characteristics and storage stability of gluten-free coated chicken nuggets. *Carpathian J. Food Sci. Tech.*, 8(4): 91-103.
- Utrera, M., Morcuende, D., Estévez, M. (2014). Temperature of frozen storage affects the nature and consequences of protein oxidation in beef patties. *Meat Sci.*, 96(3): 1250-1257.
- Verma, A.K., Rajkumar, V., Kumar, S. (2019). Effect of amaranth and quinoa seed flour on rheological and physicochemical properties of goat meat nuggets. *J. Food Sci. Technol.*, 56(11): 5027-5035.

GELENEKSEL TURUNÇGİL KABUK REÇELERİNİN FİZİKO-KİMYASAL VE ANTİOKSİDAN ÖZELLİKLERİ

Demet Yıldız Turgut*, Haluk Tokgöz, Muharrem Gölükcü, Arzu Bayır YeğİN
Batı Akdeniz Tarımsal Araştırma Enstitüsü Müdürlüğü, Antalya

Geliş / Received: 09.11.2020; Kabul / Accepted: 23.12.2020; Online baskı / Published online: 12.01.2021

Yıldız-Turgut, D., Tokgöz, H., Gölükcü., M., Bayır-YeğİN, A. (2021). Geleneksel turunçgil kabuk reçellerinin fiziko-kimyasal ve antioksidan özellikleri. *GIDA* (2021) 46 (1) 216-228 doi: 10.15237/gida.GD20129.

Yıldız-Turgut, D., Tokgöz, H., Gölükcü., M., Bayır-YeğİN, A. (2021). Physico-chemical and antioxidant properties of traditional citrus peel jams. *GIDA* (2021) 46 (1) 216-228 doi: 10.15237/gida. GD20129.

ÖZ

Bu çalışmada, turunç (*Citrus aurantium*), bergamot (*Citrus bergamia*) ve altıntop (*Citrus paradisi*) kabukları ve bunlardan geleneksel olarak üretilen reçellerin fiziko-kimyasal ve antioksidan özelliklerinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Turunçgil kabuk reçellerinin toplam kuru madde, suda çözünür kuru madde, pH ve titrasyon asitliği değerleri sırasıyla 78.23 – 80.01 g/100 g, 70.15 - 70.87 °Bx, 3.36 - 3.49 ve %0.26 – 0.27 arasında belirlenmiştir. Turunçgil kabuk reçellerinin toplam fenolik madde miktarları 22.38 - 38.21 mg GAE/100 g, toplam flavonoid miktarları ise 2.45 - 6.30 mg CE/100 olarak tespit edilmiştir. Kabukların reçele işlenmesi ile askorbik asit içeriği %82.47 - 84.50 oranında azalarak 13.91 - 16.43 mg/100 g olarak belirlenmiştir. En yüksek toplam fenolik madde miktarı altıntop kabuğu reçelinde bulunmuştur. Turunç kabuğu reçelinin ise en yüksek toplam flavonoid ve askorbik asit içeriğine sahip olduğu belirlenmiştir. Reçel prosesi ile birlikte DPPH radikalı süpürme aktivitesi önemli oranda düşmüştür.

Anahtar Kelimeler: Turunçgil kabukları, turunç (*Citrus aurantium*), bergamot (*Citrus bergamia*), altıntop (*Citrus paradisi*), geleneksel reçel, antioksidan

PHYSICO-CHEMICAL AND ANTIOXIDANT PROPERTIES OF TRADITIONAL CITRUS PEEL JAMS SOME QUALITY CHARACTERISTICS OF CITRUS PEEL JAMS

ABSTRACT

In this study, it was aimed to determine the physico-chemical and antioxidant properties of bitter orange (*Citrus aurantium*), bergamot (*Citrus bergamia*) and grapefruit (*Citrus paradisi*) peels and jams traditionally produced from them. Total dry matter, water soluble dry matter, pH and titratable acidity values of citrus peel jams were determined between 78.23 – 80.01 g/100 g, 70.15 - 70.87 °Bx, 3.36 - 3.49 and 0.26 – 0.27%, respectively. The total phenolic contents of citrus peel jams were determined between 22.38 - 38.21 mg GAE/100 g, and the total flavonoid contents were determined as 2.45 - 6.30 mg CE/100. With the processing of the peels into jam, the ascorbic acid content decreased by 82.47 - 84.50% and was determined as 13.91 - 16.43 mg/100 g. The highest amount of total phenolic

* Yazışmalardan sorumlu yazar / Corresponding author

✉: demet.yildizturgut@tarimorman.gov.tr,

☎: (+90) 242 321 6797

☎: (+90) 242 321 1512

Demet Yıldız Turgut; ORCID no: 0000-0002-7486-3701

Haluk Tokgöz; ORCID no: 0000-0002-9956-0045

Muharrem Gölükcü; ORCID no: 0000-0003-1646-5876

Arzu Bayır YeğİN; ORCID no: 0000-0002-2194-6730

was found in grapefruit peel jam. It was determined that bitter orange peel jam has the highest total flavonoid and ascorbic acid content. DPPH radical scavenging activity decreased significantly with the jam processing.

Keywords: Citrus peels, bitter orange (*Citrus aurantium*), bergamot (*Citrus bergamia*), grapefruit (*Citrus paradisi*), traditional jam, antioxidant

GİRİŞ

Rutaceae familyası içerisinde yer alan turunçgiller üretim, tüketim ve gıda sanayinde farklı ürünlere işlenebilir potansiyeli bakımından dünya üzerindeki en önemli tarımsal ürün gruplarından (Yoo ve Moon, 2016; Hunlun vd., 2017). Dünya turunçgil üretiminin yaklaşık %3' ünü karşılayan Türkiye'de 2019 yılı itibarıyla toplam turunçgil üretimi 4.3 milyon ton olarak gerçekleşmiştir. Türkiye Akdeniz ülkeleri içerisinde İspanya, İtalya ve Mısır'dan sonra dördüncü büyük üretici ülke konumundadır. Türkiye'de yetiştiriciliği yapılan başlıca turunçgil türleri portakal, mandarin, limon ve altıntop (greyfurt) olup, turunçgil yetiştiriciliğinin büyük bir bölümü Akdeniz ve Ege bölgesinde yapılmaktadır. (Anonymous, 2018; Anonim, 2019). Üretimin yaklaşık %43' ü iç pazarda tüketilmekte, %37'si ise ihraç edilmekte, %4' ü ise meyve suyu endüstrisinde değerlendirilmektedir (Yeşiloğlu vd., 2017).

Genellikle meyve suyu üretiminde atık olarak ortaya çıkan turunçgil kabukları pektin ve uçucu yağ üretiminde kullanılmasının yanı sıra, hayvan yemi olarak değerlendirilmekte, içerdiği fitokimyasal bileşenler ekstrakte edilerek gıda ve ilaç formülasyonlarında kullanılmaktadır. (Bocco vd., 1998; Hussain vd., 2010). Turunçgil meyvelerinin kabuk kısımları meyve ağırlığının % 30-60' ını oluşturmaktadır (Ghasemi vd., 2009; Manjarres-Pinzon vd., 2013; Güzel ve Akpınar, 2017). Turunçgil kabuklarının esansiyel yağ, diyet lif, pektin, ve sağlığa faydalı askorbik asit, flavonoidler ve karotenoidler gibi antioksidanlar açısından zengin olduğu bildirilmiştir (Gorinstein 2001; Ghasemi vd., 2009; Guimaraes vd., 2010). Antioksidanlar serbest radikallerin neden olduğu oksidatif stres kaynaklı kanser, diyabet, katarakt ve yaşlanmaya bağlı rahatsızlık riskini önlemede etkili maddelerdir (Oroian ve Escriche, 2015).

Altıntop, bergamot ve turunç gibi meyveler acı tatları nedeniyle taze tüketim açısından diğer

turunçgil meyveleri gibi tüketiciler tarafından pek fazla tercih edilmemektedir. Ancak bu meyvelerin kabukları ülkemizde özellikle turunçgil yetiştiriciliğinin yoğun olarak yapıldığı Akdeniz bölgesinde geleneksel reçel ve marmelat üretiminde değerlendirilmektedir (Hussain vd., 2010; Yerlikaya vd., 2016; Turgut vd., 2015).

Avrupa Birliği (AB) mevzuatına göre geleneksel gıda ürünleri geleneksel hammaddeler kullanılarak üretilen veya geleneksel bir kompozisyonla karakterize edilen veya geleneksel bir üretim tipini yansıtan işleme yöntemiyle üretilen ürünler olarak tanımlanmaktadır (Vasilopoulou vd., 2005). Türkiye tarihi ve kültürel zenginliğin bir parçası olarak geleneksel gıda üretimi ve çeşitliliği açısından oldukça önemli bir potansiyele sahiptir (Demirbaş vd., 2006). Gerek evlerde gerekse endüstriyel ölçekte üretilen geleneksel turunçgil kabuk reçelleri ülkemiz geleneksel gıdaları arasında yer almaktadır (Turgut vd., 2015).

Meyvelerin şekerle birlikte belirli bir kıvama kadar pişirilmesi ile elde edilen reçel (Cemeroğlu vd., 2003), ülkemizde ve dünyada meyvelerin muhafazası amacıyla uygulanan en yaygın işleme teknolojilerinden biridir (Besbes vd., 2009; Rababah vd., 2011). Türk Gıda Kodeksi (TGK) Reçel, Jöle, Marmelat ve Tatlandırılmış Kestane Püresi Tebliği'nde (Tebliğ No: 2006/55) reçeller; meyve oranları baz alınarak reçel, ekstra reçel, geleneksel reçel ve ekstra geleneksel reçel olarak sınıflandırılmıştır. Söz konusu tebliğde geleneksel reçel, su ile bütün veya parçalı meyvelerin veya bitkilerin kök, yaprak, çiçek gibi yenilebilen kısımlarının şeker ilave edilerek veya edilmeden belirli kıvama getirilmiş karışımını ifade etmektedir. (Anonim, 2006). Reçelin besin içeriği, fitokimyasal, duyu ve reolojik özellikleri kullanılan hammaddenin ve yardımcı maddelerin çeşidi, oranı ve içeriğinin yanı sıra uygulanan ön işlemler, işleme yöntemi ve koşullarından (sıcaklık, süre) büyük oranda etkilenmektedir.

(Rababah vd., 2011; Basu vd., 2013; Igual vd., 2013; Kamiloğlu vd., 2015; Shinwari ve Rao 2018)

Geleneksel turunçgil kabuk reçelleri prosesinin, diğer reçel üretim proseslerinden ayırt edici en önemli özelliği uygulanan ön işlemlerdir. Turunç, bergamot ve altıntop gibi meyvelerin kabukları diğer kısımlara göre önemli miktarda acılık bileşenleri içermektedir. Başlıca acılık bileşenleri limonoidler sınıfından limonin ve nomilin ile flavonoidlerden naringin, neohesperidin, ponsirin ve neoesositrindir (Zhang, 2007; Dea vd., 2013). Bu nedenle kabuk reçellerinin üretimi sırasında acılık giderme amacıyla rendeleme, haşlama ve suda bekletme gibi ön işlemler uygulanmaktadır. Bu reçellerin diğer bir ayırt edici özelliği ise kabukların rulo haline getirilip pamuk iplere dizilmesi işlemidir (Gürsoy, 1977; Turgut vd., 2015). Ülkemizde turunçgil kabuk reçellerinin kalite özellikleri ile ilgili sınırlı sayıda araştırma yapılmış olup, bu çalışmada turunç, bergamot ve altıntop kabuklarının ve bunlardan geleneksel yöntemle üretilen reçellerin bazı fiziko-kimyasal ve antioksidan özelliklerinin belirlenmesi amaçlanmıştır.

MATERYAL ve YÖNTEM

Çalışmada turunç çeşidi olarak “Yerli Turunç”, bergamot çeşidi olarak “Yerli A-41”, altıntop çeşidi olarak “Marsh Seedless” çeşitleri

kullanılmıştır. Meyveler 2019 Ocak ayı içerisinde Batı Akdeniz Tarımsal Araştırma Enstitüsü (BATEM) turunçgil bahçelerinden hasat edilmiş ve reçel üretimleri BATEM gıda pilot üretim tesisinde gerçekleştirilmiştir.

Reçel Üretimi

Reçel üretimi amacıyla turunçgil meyveleri çeşme suyu ile yıkanıp, turuncu renkteki flavedo kısmı paslanmaz çelik bir rende yardımıyla derin olmayacak şekilde albedo kısmını zedelemeyen şekilde rendelenerek uzaklaştırılmıştır. Daha sonra turunçgil kabukları, bıçak yardımıyla 6-8 parçaya kesilerek meyve etinden dikkatlice ayrılmıştır. Parça halinde kabuk dilimleri rulo haline getirilerek 1 m uzunluğundaki pamuk ipe dizilmiştir. Acılık giderme amacıyla kabuklar kaynar suda 15-20 dk haşlanmış ve kabuklar 3 gün süre ile günde 3 kez suyu değiştirilmek suretiyle suda bekletilmiştir. Ön işlemlerden sonra %40 kabuk, %20 su, %40 şeker reçetesi ile 70 °Bx derecesine kadar 100 litre hacimli çift cidarlı açık kazanda pişirilerek reçele işlenmiştir. Pişirme sırasında, 60 °Bx derecesini geçince karışıma %0.04 oranında sitrik asit ilave edilmiştir. Üretilen reçeller 85 °C'ye kadar soğutulduktan sonra 720 mL hacmindeki cam kavanozlara doldurularak kapatılmış ve analiz anına kadar buzdolabında 5-6 °C de muhafaza edilmiştir (Şekil 1).



Şekil 1. Geleneksel turunçgil kabuk reçelleri üretimi
Figure 1. The production of traditional citrus peel jams

Analiz Yöntemleri

Çalışmamızda kullanılan turunçgil çeşitlerinin kabuk ve reçellerinde pH değerleri 10 g homojenize edilmiş örneğe 20 mL saf su ilave edilerek, pH metre (WTW Inolab 720) ile ölçülmüştür. Titrasyon asitliği (TA) ise seyreltilen örneklerin 0.1 N sodyum hidroksit (NaOH) çözeltisi ile pH 8.1' e ulaşınca kadar titre edilmesiyle belirlenmiş ve sonuçlar susuz sitrik asit cinsinden hesaplanarak g/100 g olarak verilmiştir. Toplam kuru madde (TKM) miktarı 5 g homojenize edilmiş örneğin etüvde 70 °C'de sabit ağırlığa gelene kadar kurutulması ile belirlenerek sonuçlar g/100 g olarak ifade edilmiştir. Reçel örneklerinin suda çözünür kuru madde miktarı (SÇKM) digital refraktometre (A. Krüss Optronic GmbH, DR6000-T) ile ölçülmüş ve sonuçlar Briks derecesi (°Bx) olarak verilmiştir. Su aktivitesi değerleri ise su aktivitesi ölçüm cihazı (Novasina Lab-swift, İsviçre) ile 25 °C de belirlenmiştir (Cemeroğlu, 2007).

Turunçgil kabuk ve reçellerinin renk ölçümleri Minolta CR 400 (Osaka, Japonya) renk cihazı ile yapılarak, CIE (Commission Internationale de l'Eclairage) L*, a*, b* renk değerleri belirlenmiştir. Bunun dışında renk doygunluğunu ifade eden Chroma (C*), renk yoğunluğu açısını ifade eden hue açısı (h°), aşağıdaki eşitlikler (Eşitlik 1, 2) yardımıyla hesaplanmıştır (Pathare vd., 2013).

$$C = \sqrt{a^{*2} + b^{*2}} \quad (1)$$

$$h^{\circ} = \tan^{-1} \frac{b^{*}}{a^{*}} * \frac{180}{\pi} \quad (2)$$

Toplam fenolik madde, toplam flavonoid ve antioksidan aktivite analizleri için kabuk ve reçel örneklerinde ekstraksiyon işlemi Renna vd. (2013) tarafından kullanılan yöntemle gerçekleştirilmiştir. 5 g örnek 10 mL metanol:su (80:20) solüsyonu ile orbital çalkalayıcıda (Unimax 2010, Heidolph) 180 rpm'de 6 saat ekstraksiyona tabi tutulmuştur. Karışım 4 °C' de 6500 rpm hızda 5 dk santrifüj edilerek üst faz ekstraksiyon çözeltisi ile 30 mL' ye tamamlanmıştır. Kabuk ve reçel örneklerinden elde edilen ekstraktlar analizlere kadar -18 °C'de muhafaza edilmiştir.

Turunçgil kabukları ve reçel örneklerinin toplam fenolik madde miktarı (TFM) Folin-Ciocalteu çözeltisi ile Spanos ve Wrolstad (1990) tarafından önerilen yöntemde bazı değişiklikler yapılarak belirlenmiştir. Bu doğrultuda 100 µL örnek ekstraktı üzerine 900 µL saf su, 5 mL 0.1 N Folin-Ciocalteu çözeltisi ve 4 mL %7.5' luk sodyum bikarbonat (Na₂CO₃) çözeltisi ilave edilerek, karışım 90 dk karanlıkta bekletilmiştir. Karışımın absorbansı spektrofotometrede (Shimadzu UV 1800, Japonya) 765 nm dalga boyunda ölçülmüştür. Toplam fenolik madde miktarı mg GAE (Gallik Asit Eşdeğeri)/100 g kuru madde olarak ifade edilmiştir.

Örnek ekstraktlarının toplam flavonoid miktarı Zhishen vd. (1999) tarafından önerilen yöntemle kolorimetrik olarak belirlenmiştir. Buna göre 1 mL örnek ekstraktı üzerine 4 mL distile su ve % 5' lik 0.30 mL sodyum nitrit (NaNO₂) çözeltisi eklenmiştir. Karışıma 5 dk. sonra 0.60 mL %10' luk alüminyum klorür (AlCl₃) çözeltisi ve 6. dk' da 1 M sodyum hidroksit (NaOH) çözeltisinden 2 mL eklenerek, hacim distile su ile 10 mL' ye tamamlanmıştır. Absorbans değerleri 510 nm dalga boyunda spektrofotometrede okunarak, sonuçlar mg CE (Kateşin Eşdeğeri)/100 g kuru madde olarak verilmiştir.

Askorbik asit miktarı yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) cihazı ile belirlenmiştir (Sdiri vd. 2012). Örnekler %3' lük metafosforik asit (HPO₃) çözeltisi ile homojenize edilmiş ve 4 °C' de 12000 rpm hızda 10 dk santrifüj edilmiştir. Santrifüj sonrası, üst faz 0.45 µm gözenek çaplı membran filtreden (Cronus, SMI-Labhut Ltd, Gloucester, Birleşik Krallık) geçirilerek HPLC cihazına (Shimadzu 2030 C 3 D Prominence-i, Japonya) enjekte edilmiştir. Analizde hareketli faz olarak %2' lik potasyum dihidrojen fosfat (KH₂PO₄) (pH: 2.3) ve ODS-3 C-18 kolon (5µm, 250x4.6 i.d.) (GL Sciences, Japonya) kullanılmıştır. Analiz 0.5 mL/dk akış hızında izokratik olarak, 243 nm dalga boyunda yürütülmüştür. Enjeksiyon hacmi 10 µL ve kolon sıcaklığı ise 25 °C olarak belirlenmiştir. Askorbik asit miktarı kuru madde üzerinden mg/100 g olarak verilmiştir.

Örnek ekstraktlarının DPPH radikalı süpürme aktivitesi Cemeroğlu (2010) tarafından önerilen yöntemle belirlenmiştir. Buna göre 600 µL 1 mM'lık DPPH radikal çözeltisi üzerine her örnekten 5 farklı hacimde örnek ekstraktı ilave edilmiş ve toplam hacim metanolla 6 mL'ye tamamlanmıştır. 15 dk inkubasyonun ardından karışımların absorbansları spektrofotometrede 517 nm dalga boyunda saf metanole karşı ölçülmüştür. Her bir örnek hacmine karşılık gelen yüzde inhibisyon değerleri $\text{İnhibisyon}(\%) = [(A_{\text{DPPH}} - A_{\text{ekstrakt}}) / A_{\text{DPPH}}] \times 100$ formülüne göre hesaplanmıştır. DPPH radikalının % 50' sini inhibe eden IC₅₀ değeri ise DPPH radikalının % inhibisyon oranından elde edilen doğru denkleminde mg/mg DPPH kuru madde olarak hesaplanmıştır.

İstatistiksel Analiz

Reçel üretimleri 3 tekerrürlü olarak gerçekleştirilmiştir. Çalışma sonucunda elde edilen verilere varyans analizi uygulanarak, ortalamalar $P < 0.05$ düzeyinde Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi ile karşılaştırılmıştır. Analizde SAS istatistik paket programı (SAS Institute, Cary, NC, ABD) kullanılmıştır. Sonuçlar ortalama \pm standart sapma olarak verilmiştir.

SONUÇ VE TARTIŞMA

Çizelge 1' de araştırmada kullanılan turunç, bergamot ve altıntop kabuklarının pH ve titrasyon asitliği değerleri verilmiştir. Kabukların pH değerleri arasında fark tespit edilmezken ($P > 0.05$), en düşük titrasyon asitliği değeri (0.02 g/100 g) bergamot kabuğunda bulunmuştur ($P < 0.05$). Turunçgil kabuk reçellerinin turunçgil kabuklarına göre pH değerlerinin (3.36 - 3.49) düşük olduğu, titrasyon asitliği değerlerinin (0.26 - 0.27 g/100 g) ise yüksek olduğu belirlenmiştir (Çizelge 2). Bunun en önemli nedeni reçel üretimi sırasında ürünün belli bir kıvam, tat ve aroma kazanması amacıyla sitrik asit ilave edilmesidir (Cemeroğlu vd., 2003). TKG Reçel, Jöle, Marmelat ve Tatlandırılmış Kestane Püresi Tebliği'ne göre, geleneksel ve ekstra geleneksel reçelerde pH aralığının ise 2.8 - 3.5 arasında olması gerekmektedir. Reçel gibi ürünlerde meyveye göre pH'ın düşmesinin diğer bir sebebinin de HMF miktarının artmasından kaynaklanabileceği ifade edilmiştir (Rababah vd., 2012). Rababah vd. (2011) tarafından yapılan

çalışmada çilek, vişne, kayısı, incir ve portakal reçellerinde pH değerleri 2.71 - 3.34 aralığında belirlenmiş ve reçel üretimi sonrası meyveye göre pH'ın azaldığı rapor edilmiştir. Bir başka çalışmada farklı şeker/meyve (kabuk) oranı ve pişirme süresi uygulanarak elde edilen greyfurt kabuğu reçeli örneklerinde pH değerleri 2.9 - 4.2 olarak tespit edilmiştir (Demirağ ve Şahin, 2012).

Reçel örneklerinin çözünür kuru madde ve toplam kuru madde miktarları şeker ilavesi ve pişirme sırasında suyun buharlaşmasına bağlı olarak artış göstermiş ve sırasıyla 70.15 - 70.87 °Bx ve 78.23 - 80.01 g/100 g olarak belirlenmiştir (Çizelge 2). Geleneksel ve ekstra geleneksel reçelerde refraktometre ile tayin edilen çözünür kuru madde miktarının %68' den az olamayacağı TKG Reçel, Jöle, Marmelat ve Tatlandırılmış Kestane Püresi Tebliği'nde belirtilmiştir (Anonim, 2006). Reçel örneklerinin söz konusu değerler açısından tebliğe uygun olduğu görülmektedir. Demirağ ve Şahin (2012), farklı şeker/meyve (kabuk) oranı ve pişirme süresi uygulayarak elde edilen greyfurt kabuğu reçeli örneklerinde çözünür kuru madde miktarı değerlerini 70 - 81.5 °Bx arasında belirlemişlerdir. Diğer bir çalışmada bütün mandarin reçeli örneğinde briks değerini 70 - 74.7, toplam kuru madde içeriğini %70.38 olarak tespit edilmiştir (Aksay vd., 2018). Kamkat reçelinde ise toplam ve çözünür kuru madde değerleri sırasıyla %77.83 ve 70.65 °Bx olarak belirlenmiştir (Turgut vd., 2015).

Renk analizi sonuçlarına göre L*, a*, b*, C* ve h° değerleri turunçgil kabuklarında sırasıyla 80.21 - 96.30; 5.95 - 43.94; 73.55 - 85.91; 75.42 - 86.20 ve 59.14 - 85.47 aralığında belirlenirken (Çizelge 1); kabuk reçellerinde 21.28 - 22.70; 0.19 - 2.70; 4.29 - 6.74; 4.29 - 7.27 ve 68.15 - 87.18 arasında tespit edilmiştir (Çizelge 2). Genel olarak renk değerleri taze kabuk örneklerine göre azalmıştır. Greyfurt meyvesinin farklı yöntemlerle reçele işlenmesiyle L*, a*, b*, C* ve h° değerlerinin taze meyveye göre azaldığı tespit edilmiştir (İgual vd., 2013). Aksay vd. (2018), bütün mandarinlerin reçele işlenmesi ile L*, a* ve b* değerlerinin azaldığını rapor etmişlerdir. Parlaklığın göstergesi olan L* değerlerindeki azalmanın reçel prosesindeki yüksek sıcaklıklarda meydana gelen karamelizasyondan kaynaklandığı

düşünülmektedir (Pathare vd., 2013; Koç ve Yolcu Ömeroğlu, 2019). Turunçgil kabuklarının sarı ve turuncu renginden sorumlu flavonoidlerin ve karotenoid pigmentlerinin renkleme ile uzaklaştırılmasının, ayrıca proses sırasında sıcaklık etkisiyle parçalanmalarının (Ghanem vd., 2012) b* değerlerinde düşüşe neden olduğu değerlendirilmiştir.

Renk gerek taze gerekse işlenmiş meyve ve sebze ürünlerinde tüketicilerin satın alma kriterini belirleyen önemli bir faktördür. Aynı zamanda ısı işlemin kullanıldığı işlenmiş ürünlerde renk parametreleri ısı işlemin şiddeti ile ilgili de bilgi verebilir (Lozano ve Ibarz 1997; Shin ve Bhowmik 1995). Çalışmamızdaki turunçgil kabuklarının reçele işlenmesiyle meydana gelen renk değişimlerinin kesme, renkleme (flavedo kısmının ayrılması), haşlama gibi ön işlemlerin yanı sıra açık atmosfer koşullarında pişirme süresi ve sıcaklığı, asit ilavesi gibi nedenlerden kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu faktörler reçel gibi işlenmiş ürünlerde esmerleşme reaksiyonları, askorbik asit degradasyonu ve pH değişimine neden olarak renk pigmentlerinin oksidasyonuna ve degradasyonuna yol açabilmektedir (Garcia-Viguera vd., 1999; Tamer, 2012; Vatanserver, 2016).

Çalışmaya konu olan turunçgil çeşitlerinin kabuklarında incelenen fitokimyasal içeriklerine ait sonuçlar Çizelge 1'de verilmiştir. Turunç, bergamot ve altıntop kabuklarının toplam fenolik madde miktarı 1550.51 - 1642.37 mg GAE/100 g, toplam flavonoid miktarı ise 271.93 - 338.85 mg/100 g arasında belirlenmiş olup, en yüksek içerik turunç kabuğunda tespit edilmiştir. Turunçgil kabuklarının toplam fenolik madde içerikleri çeşide, yetiştirildiği bölgeye ve ekstraksiyon koşullarına göre çok geniş bir aralıkta (670 - 19620 mg GAE/100 g) değişebilmektedir (M'hiri vd., 2017). Aydın'da yetiştirilen turunç meyvelerinin kabuk kısmında toplam fenolik madde ve toplam flavonoid miktarı sırasıyla 487.1 mg GAE/100 g ve 387 mg CE/100 g olarak belirlenmiştir. (Ersus ve Çam, 2007). Ghasemi vd. (2009), 13 farklı turunçgil türünün kabuklarının metanolik ekstraktlarında toplam fenolik madde miktarını 104.2 - 232.2 mg GAE/g, toplam flavonoid içeriğini 0.3 - 31.1 mg kuersetin

eşdeğeri/g olarak belirlemişlerdir. Turgut vd. (2015) turunç kabuklarında toplam fenolik madde miktarını 3205.27 mg GAE/100 g, toplam flavonoid miktarını 2564.60 mg/100 g olarak belirlemişlerdir. Turunçgil kabukları fenolik bileşikleri, özellikle de flavonoidleri, meyvenin su ve pulp gibi kısımlarına göre daha yüksek miktarda içermektedir (Gorinstein vd., 2001; Ghasemi vd. 2009; Nogata vd., 2006; Xi vd., 2014). Benzer şekilde bir diğer fenolik grup olan hidrosisinnamik asitlerin de turunçgil kabukların da meyve suyuna kıyasla daha yüksek oranda bulunduğu bildirilmiştir (Manthey ve Grohmann, 2001). Turunçgillerde flavonoidler, flavanon glikozitler (naringin, hesperidin, narirutin ve neohesperidin) ve polimetoksile flavonlar (nobiletin, tangeretin ve sinensetin) olmak üzere iki kategoride incelenmektedir (Fu vd., 2018). Turunçgil kabuklarında bulunan başlıca fenolik asitler ise klorojenik, sinapik, ferulik, *p*-kumarik ve kafeik asittir (Wang vd., 2008; Bocco vd., 1998). Turunç, bergamot ve altıntop kabuğu reçellerinin toplam fenolik madde miktarları taze kabuklara göre %97.53 - 98.80 oranında azalarak 22.38 - 38.21 mg GAE/100 g, toplam flavonoid miktarları ise %98.14-99.09 oranında azalarak 2.45 - 6.30 mg CE/100 g olarak tespit edilmiştir (Çizelge 2). Kabuk örneklerinin aksine toplam fenolik madde açısından en yüksek miktar altıntop kabuğu reçelinde bulunmuştur. Bu durumun pişirme süresinden ve altıntop kabuğunda bulunan fenolik bileşiklerin ısıl stabilitelelerinden kaynaklanmış olabileceği değerlendirilmiştir. En yüksek toplam flavonoid içeriği ise turunç kabuğu reçelinde tespit edilmiştir. Turgut vd. (2015) farklı acılık giderme yöntemleri kullanarak elde ettikleri turunç kabuğu reçellerinde taze kabuğa göre toplam fenolik ve flavonoid madde miktarında sırasıyla %86.78 - 96.70 ve %87.24 - 95.56 oranlarında azalma tespit edildiğini bildirmişlerdir. Yapılan bir diğer çalışmada çilek, kiraz, kayısı, incir ve portakal meyvelerinin reçele işlenmesi ile toplam fenolik madde içeriklerinde %68.6 - 93.2 arasında düşüş tespit edilmiştir (Rababah vd., 2011). Bunların dışında farklı çalışmalarda farklı meyvelerin reçele işlenmesi ile fenolik içeriklerinin kayba uğradığı bildirilmiştir (Besbes vd., 2009; Tamer, 2012; Aksay vd., 2018).

Turunçgil meyvelerinde önemli miktarda bulunan, C vitamini olarak da bilinen askorbik asit sıcaklık, pH, oksijen gibi faktörlere oldukça hassas bir bileşendir (Burdurlu vd., 2006; Rekha vd., 2012). Turunçgil kabuklarının askorbik asit miktarları 89.36 - 106.04 mg/100 g aralığında belirlenmiş olup, en yüksek askorbik asit içeriği turunç kabuğunda belirlenmiştir ($P < 0.05$) (Çizelge 1). Al-Juhaimi (2014) portakal, mandarin ve limon kabuklarının 25.68 - 65.45 mg/100 g askorbik asit içerdiğini tespit etmişlerdir. Kurutmanın biyoaktif bileşenlere etkisinin araştırıldığı diğer bir çalışmada ise turunçgil kabuklarının 100 g kuru maddede 89.79 - 139.81 mg askorbik asit içerdiği belirlenmiştir (Abou-Arab vd., 2016). Kabukların reçele işlenmesi ile askorbik asit içeriği %82.47 - 84.50 oranında azalarak 13.91 - 16.43 mg/100 g değerlerine düşmüştür (Çizelge 2). Askorbik asit içeriği en yüksek reçel ise turunç kabuğu reçeli olmuştur. Igual vd. (2016), farklı yöntemlerle elde edilen greyluft reçellerinde askorbik asit miktarını 20 - 26.1 mg/100 g olarak belirlemişler ve askorbik asitin reçel örneklerinde taze meyveye göre %26.68 - 43.82 oranında azaldığını tespit etmişlerdir. Aksay vd. (2018) tarafından yapılan çalışmada bütün mandarin reçellerinde C vitamini içeriği 0.07 mg/100 g olarak tespit edilmiş ve reçel örneklerindeki askorbik asit kaybı %57.14 olmuştur. Diğer bir çalışmada Malezya'daki üzüm, kayısı, çilek ve yaban mersini reçellerinde C vitamini miktarı 2.52 - 5.67 mg/100 g arasında belirlenmiştir (Naeem vd., 2017).

Turunçgil kabuklarının DPPH radikali süpürme aktivitesi, serbest radikali % 50 inhibe eden konsantrasyon olarak tanımlanan IC_{50} değeri ile ifade edilmiştir. Düşük IC_{50} değeri yüksek radikal süpürme aktivitesi anlamına gelmektedir. Kabukların IC_{50} değerleri 101.89 - 171.31 mg/mg arasında değişmiş ($P < 0.05$), en yüksek antiradikal aktivite turunç kabuğunda tespit edilmiştir (Çizelge 1). Ghasemi vd. (2009) 13 farklı turunçgil türünün kabuklarının metanolik ekstraktlarında IC_{50} değerini 0.6 - 2.9 mg/mL olarak belirlemişlerdir. Reçel prosesi ile birlikte kabukların IC_{50} değerleri artmış, dolayısıyla radikal süpürme aktivitesi önemli oranda düşmüştür (Çizelge 2). En yüksek antiradikal aktivite

bergamot kabuğu reçelinde tespit edilirken (1266.33 mg/mg), en düşük antiradikal aktivite turunç kabuğu reçelinde belirlenmiştir (2396.32 mg/mg). Turunçgil meyvelerinin antioksidan aktivitesinin, fenolik, flavonoid ve askorbik asit içerikleri ile ilişkili olduğu bildirilmiştir (Zou vd., 2016). Antioksidan aktivite kayıplarının bu bileşenlerdeki kayıplarla ilgili olduğu değerlendirilmiştir. Tamer (2012) ahududu ve böğürtlen çeşitlerinin marmelata işlenmesi ile antioksidan aktivitede %83.76 - 84.61 oranında azalma olduğunu bildirmiştir. Bir başka çalışmada ise siyah havucun antioksidan aktivitesinde, reçel ve marmelat prosesi sonrasında %83.3 - 91.3 azalma meydana geldiği tespit edilmiştir (Kamiloglu vd., 2015).

Turunçgil kabuklarının reçele işlenmesi sırasında fenolik, flavonoid, askorbik asit ve antioksidan aktivite içeriklerinde önemli kayıplar meydana gelmiştir. Bu süreçte uygulanan rendeleme, kesme, haşlama, suda bekletme gibi ön işlemler, pişirme sıcaklığı ve süresi, açık kazanda pişirme yöntemi bu kayıpların en önemli nedenleri arasındadır. Turunçgil kabuklarında bulunan naringin, neohesperidin, ponsirin ve neoeriositrin gibi bileşenler acı tattan sorumlu flavonoidlerdir (Zhang 2007). Reçel prosesinde acılığın giderilmesi için kabuklar rendeleme (flavedo tabakasının uzaklaştırılması), haşlama ve suda bekletme gibi ön işlemlerden geçirilmiştir. Dolayısıyla bu işlemler söz konusu bileşenlerin kaybında önemli bir faktör olmuştur. Yapılan bir çalışmada turunç kabuğu reçeli üretiminde rendeleme ön işlemiyle birlikte kabukta toplam fenolik madde ve flavonoid kaybı sırasıyla %54.98 ve %54.99 olarak tespit edilmiştir (Turgut vd., 2015). Kuljarachanan vd. (2009), misket limonu kabuğu posasının haşlama işlemi sonrası C vitamini, toplam fenolik madde ve antioksidan kapasitede kayıpların oluştuğunu bildirmişlerdir. Zid vd. (2015) haşlama işleminin turunç kabuklarındaki acı flavanonları (naringin, neohesperidin ve neoeriositrin) %38 ve %48 oranında azalttığını tespit etmişlerdir. Fenolik bileşikler ve askorbik asit gibi antioksidan bileşikler yüksek sıcaklıklara ve oksidasyona oldukça duyarlıdır ve özellikle açık kazanda reçel pişirme sırasında kolayca parçalanabilmektedir

(Kırca ve Cemeroglu 2001; Sağlam, 2007; Tamer, 2012). Patras vd. (2011), reçel pişirme sırasında toplam fenolik madde içeriğindeki azalmanın meyvenin hücre yapısının bozulması ve enzimatik olmayan oksidasyondan kaynaklanabileceğini bildirmiştir. Tamer (2012), askorbik asit kaybının açık kazanda pişirme ve karıştırma sırasında oluşan oksidasyondan kaynaklandığını vurgulamıştır. Gonçalves vd. (2010), yüksek fenolik kaybını uzun pişirme süresi ile

ilişkilendirmiştir. Reçel ve marmelat gibi ürünlerde özellikle çok miktarda ürün elde edilmek istenildiğinde, istenilen briks derecesine ulaşabilmek için meyvenin bileşimine de bağlı olarak reçeteye eklenen suyun bir kısmının buharlaştırılması ve dolayısıyla uzun pişirme süreleri gerekebilir. Böylece suya geçen ısıya duyarlı biyoaktif bileşenler buharlaşma ile birlikte kayba uğrayabilmektedir (Anuar ve Saleh, 2019).

Çizelge 1. Turunçgil kabuklarının fiziko-kimyasal ve antioksidan özellikleri*

Table 1. Physico-chemical and antioxidant properties of citrus peels*

Özellikler <i>Properties</i>	Turunç kabuğu <i>Bitter orange peel</i>	Bergamot kabuğu <i>Bergamot peel</i>	Altıntop kabuğu <i>Grapefruit peel</i>
pH <i>pH</i>	5.55±0.02 ^a	5.75±0.03 ^a	5.55±0.02 ^a
TA (g/100 g) <i>Titrateable acidity (g/100 g)</i>	0.04±0.001 ^a	0.02±0.002 ^b	0.04±0.002 ^a
SÇKM (°Bx) <i>Water soluble matter (°Bx)</i>	7.2±0.06 ^a	5.8±0.03 ^b	5.4±0.05 ^b
TKM (g/100 g) <i>Total dry matter (g/100 g)</i>	23.14±0.30 ^b	26.75±0.16 ^a	23.33±0.14 ^b
L*	80.21±0.55 ^b	95.53±0.66 ^a	96.30±0.30 ^a
a*	43.94±1.45 ^a	5.95±0.60 ^b	6.97±1.42 ^b
b*	73.55±0.69 ^b	75.19±2.75 ^b	85.91±1.21 ^a
C*	85.68±0.94 ^a	75.42±2.78 ^b	86.20±1.33 ^a
h°	59.14±0.86 ^b	85.47±0.40 ^a	85.37±0.87 ^a
Toplam Fenolik Madde Miktarı (mg GAE/100 g) <i>Total phenolic content (mg GAE/100 g)</i>	1642.37±3.80 ^a	1609±4.65 ^a	1550.51±4.48 ^b
Toplam Flavonoid Miktarı (mg CE/100 g) <i>Total Flavonoid content (mg CE/100 g)</i>	338.85±3.42 ^a	323.32±1.86 ^a	271.93±4.89 ^b
Askorbik asit miktarı (mg/100 g) <i>Ascorbic acid content (mg/100 g)</i>	106.04±2.28 ^a	90.36±2.42 ^b	89.36±0.86 ^b
IC ₅₀ (mg/mg)	101.89±3.47 ^c	116.69±2.89 ^b	171.31±3.67 ^a

*Aynı satırda farklı üstel harfler ortalamalar arasında farklılığın önemli olduğunu ifade eder (P < 0.05).

* Different exponential letters on the same row indicate significant differences between means (P < 0.05).

Çizelge 2. Turunçgil kabuk reçellerinin fizikokimyasal ve antioksidan özellikleri
 Table 2. Physico-chemical and antioxidant properties of citrus peel jams

Özellikler <i>Properties</i>	Turunç kabuğu reçeli <i>Bitter orange peel jam</i>	Bergamot kabuğu reçeli <i>Bergamot peel jam</i>	Altıntop kabuğu reçeli <i>Grapefruit peel jam</i>
pH <i>pH</i>	3.36±0.11 ^d	3.48±0.05 ^a	3.49±0.02 ^a
TA (g/100 g) <i>Titrateable acidity (g/100 g)</i>	0.27±0.02 ^a	0.27±0.02 ^a	0.26±0.03 ^a
SÇKM (°Bx) <i>Water soluble matter (°Bx)</i>	70.15±0.10 ^a	70.42±0.21 ^a	70.87±0.14 ^a
TKM (g/100 g) <i>Total dry matter (g/100 g)</i>	80.01±0.38 ^a	78.23±0.86 ^a	79.32±0.86 ^a
L*	21.28±0.59 ^a	22.70±1.54 ^a	22.28±0.09 ^a
a*	2.70±0.22 ^a	0.52±0.07 ^b	0.19±0.08 ^c
b*	6.74±0.06 ^a	5.88±0.40 ^b	4.29±0.26 ^c
C*	7.27±0.07 ^a	5.91±0.41 ^{db}	4.29±0.20 ^c
h°	68.15±1.77 ^b	84.92±0.47 ^a	87.18±1.29 ^a
Toplam Fenolik Madde Miktarı (mg GAE/100 g) <i>Total phenolic content (mg GAE/100 g)</i>	22.38±0.43 ^c	28.83±0.62 ^b	38.21±0.66 ^a
Toplam Flavonoid Miktarı (mg CE/100 g) <i>Total Flavonoid content (mg CE/100 g)</i>	6.30±0.39 ^a	3.54±0.03 ^b	2.45±0.08 ^c
Askorbik asit miktarı (mg/100 g) <i>Ascorbic acid content (mg/100 g)</i>	16.43±0.84 ^a	15.84±0.27 ^a	13.91±0.61 ^b
IC ₅₀ (mg/mg)	2396.32±3.65 ^a	1266.33±2.41 ^c	1566.33±2.21 ^b

*Aynı satırda farklı üstel harfler ortalamalar arasında farklılığın önemli olduğunu ifade eder (P < 0.05).

* Different exponential letters on the same row indicate significant differences between means (P < 0.05).

Bu çalışmada turunç, bergamot ve altıntop kabukları ve bunlardan üretilen geleneksel turunçgil kabuk reçellerinin bazı fiziko-kimyasal ve antioksidan özellikleri ortaya konmuştur. Reçel üretiminde ön işlemlerin yanı sıra şeker ilavesi ve pişirme aşamalarının turunçgil kabuklarının pH, asitlik, renk gibi fiziko-kimyasal parametreleri ile fenolik, flavonoid, askorbik asit ve antioksidan aktivitelerinde önemli ölçüde değişime neden olduğu değerlendirilmiştir. Geleneksel turunçgil kabuk reçellerinin ürün kalitesinin ortaya konması, bu tip ürünlerin sürdürülebilirliğinin

sağlanması, sağlıklı beslenme ve gıda güvenliği açısından endüstriyel boyutlarda standardize edilmesine, dolayısıyla yerelde ve ülkesel çapta tarımsal kalkınmaya katkı sağlayacaktır. Ayrıca geleneksel turunçgil kabuk reçelleri üretim basamaklarında, özellikle antioksidan özelliklerin korunması açısından, ön işlemlerin ve pişirme basamaklarının optimize edilmesinin üretici ve tüketici boyutunda faydaları olacağı düşünülmektedir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma T.C. Tarım ve Orman Bakanlığı, Antalya Batı Akdeniz Tarımsal Araştırma Enstitü Müdürlüğü'nde gerçekleştirilmiştir. Katkılarından dolayı teşekkür ederiz.

ÇIKAR ÇATIŞMASI BEYANI

Yazarlar, bu makale ile ilgili başka kişi veya kurumlar ile çıkar çatışması olmadığını beyan eder.

YAZAR KATKILARI

DYT ve HT çalışmayı tasarlamış ve reçel üretim metodlarını uygulamıştır, DYT makale metnini hazırlamıştır. MG ve ABY laboratuvar analizlerini gerçekleştirmiştir. Tüm yazarlar makaleyi okuyup, incelemiş ve onaylamıştır.

KAYNAKLAR

Abou-Arab, A. A., Mahmoud, M. H., Abu-Salem, F. M. (2016). Bioactive compounds content of citrus peel as affected by drying processes. *International Journal of Nutrition and Food Engineering*, 10(4): 240-243.

Aksay, S., Tokbaş, H., Arslan, R., Çınar, F. (2018). Some physicochemical properties of the whole fruit mandarin jam. *Turkish Journal of Agriculture-Food Science and Technology*, 6(5): 632-635, doi: 10.24925/turjaf.v6i5.632-635.1948.

Al-Juhaimi, F. Y. (2014). Citrus fruits by-products as sources of bioactive compounds with antioxidant potential. *Pak J Bot*, 46(4), 1459-1462.

Anonim (2019). Türkiye İstatistik Kurumu, Bitkisel Üretim İstatistikleri. http://www.tuik.gov.tr/PreTablo.do?alt_id=1001. Erişim tarihi: 21.09.2020.

Anonim (2006). Türk Gıda Kodeksi (TGK) Reçel, jöle, marmelat ve tatlandırılmış kestane püresi tebliği (2006/55). Tarım ve Orman Bakanlığı. 30 Aralık 2006 tarih ve 26392 sayılı Resmî Gazete, Ankara.

Anonymous (2018). Food and Agriculture Organisation of the United Nations (FAOSTAT), FAOSTAT database. <http://www.fao.org/faostat/en/#data/QC>. Erişim tarihi: 21.09.2020.

Anuar, N.A., Salleh, R.M. (2019). Development of fruit jam from Averrhoa bilimbi L. *Journal of Food Processing and Preservation*, 43(4), e13904, doi:10.1111/jfpp.13904.

Basu, S., Shivhare, U.S., Singh, T.V. (2013). Effect of substitution of stevioside and sucralose on rheological, spectral, color and microstructural characteristics of mango jam. *J Food Eng*, 114(4), 465-476, doi:10.1016/j.jfoodeng.2012.08.035.

Besbes, S., Drira, L., Blecker, C., Deroanne, C., Attia, H. (2009). Adding value to hard date (*Phoenix dactylifera* L.): compositional, functional and sensory characteristics of date jam. *Food Chem*, 112(2): 406-411, Doi:10.1016/j.foodchem.2008.05.093.

Bocco, A., Cuvelier, M. E., Richard, H., Berset, C. (1998). Antioxidant activity and phenolic composition of citrus peel and seed extracts. *J Agric Food Chem*, 46(6): 2123-2129.

Burdurlu, H. S., Koca, N., Karadeniz, F. (2006). Degradation of vitamin C in citrus juice concentrates during storage. *J Food Eng*, 74(2), 211-216.

Cemeroğlu, B. (2007). *Gıda analizleri*. Gıda Teknolojisi Derneği Yayınları, Ankara, Türkiye, 535 s.

Cemeroğlu, B. (2010). *Gıda Analizleri*. Genişletilmiş 2. Baskı. Gıda Teknolojisi Derneği Yayınları No: 34, Bizim Grup Basımevi. Ankara, Türkiye, 657s.

Cemeroğlu, B., Karadeniz, F., Özkan M. (2003). *Meyve ve sebze işleme teknolojisi (3)*. Gıda teknolojisi derneği yayınları No:28, Ankara, Türkiye, 690 s. ISBN 975-93575-3-4.

Dea, S., Plotto, A., Manthey, J. A., Raithore, S., Irey, M., Baldwin, E. (2013). Interactions and thresholds of limonin and nomilin in bitterness perception in orange juice and other matrices. *Journal of Sensory Studies*, 28(4): 311-323, doi:10.1111/joss.12046.

Demirağ, K., Şahin, R. (2012). Bazı Katkı Maddelerinin Düşük Kalorili Greyfurt Kabuğu Reçelinin Duyusal Kalitesi Üzerine Etkisi. *Akademik Gıda*, 10(3): 6-13.

- Demırbaş, N., Oktay, D., Tosun, D. (2006). AB sürecindeki Türkiye’de gıda güvenliği açısından geleneksel gıdaların üretim ve pazarlanması. *Harran Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 10(3-4): 47-55.
- Fu, M., An, K., Xu, Y., Chen, Y., Wu, J., Yu, Y., Zou, B., Xiao, G., Ti, H. (2018). Effects of different temperature and humidity on bioactive flavonoids and antioxidant activity in Pericarpium Citri Reticulata (*Citrus reticulata* ‘Chachi’). *LWT*, 93, 167-173.
- García-Viguera, C., Zafrilla, P., Romero, F., Abellán, P., Artés, F., Tomás-Barberán, F. A. (1999). Color stability of strawberry jam as affected by cultivar and storage temperature. *J Food Sci*, 64(2): 243-247, doi: 10.1111/j.1365-2621.1999.tb15874.x.
- Ghanem, N., Mihoubi, D., Kechaou, N., Mihoubi, N. B. (2012). Microwave dehydration of three citrus peel cultivars: Effect on water and oil retention capacities, color, shrinkage and total phenols content. *Industrial Crops and Products*, 40: 167-177, doi:10.1016/j.indcrop.2012.03.009.
- Ghasemi, K., Ghasemi, Y., Ebrahimzadeh, M. A. (2009). Antioxidant activity, phenol and flavonoid contents of 13 citrus species peels and tissues. *Pakistan Journal of Pharmaceutical Sciences*, 22(3): 277-281.
- Gonçaves, E. M., Pinheiro, J., Abreu, M., Brandão, T. R., Silva, C. L. (2010). Carrot (*Daucus carota* L.) peroxidase inactivation, phenolic content and physical changes kinetics due to blanching. *J Food Eng*, 97(4): 574-581, doi:10.1016/j.jfoodeng.2009.12.005
- Gorinstein, S., Martín-Belloso, O., Park, Y. S., Haruenkit, R., Lojek, A., Číž, M., ... & Trakhtenberg, S. (2001). Comparison of some biochemical characteristics of different citrus fruits. *Food Chem*, 74(3): 309-315, doi: 10.1016/S0308-8146(01)00157-1.
- Guimaraes, R., Barros, L., Barreira, J. C., Sousa, M. J., Carvalho, A. M., Ferreira, I. C. (2010). Targeting excessive free radicals with peels and juices of citrus fruits: grapefruit, lemon, lime and orange. *Food Chem Toxicol*, 48(1): 99-106, doi:10.1016/j.fct.2009.09.022.
- Gürsoy, G. (1977). *Turunçgil Reçel Jele ve Marmelatları Yapım Tekniği*. Gıda Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı, Turunçgiller Araştırma İstasyonu Müdürlüğü Yayınları No:1, Antalya, Türkiye, 22 s.
- Güzel, M., Akpınar, Ö. (2017). Turunçgil kabuklarının biyoaktif bileşenleri ve antioksidan aktivitelerinin belirlenmesi. *Gümüşhane Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 7(2): 153-167, doi:10.17714/gufbed.2017.07.010.
- Hunlun, C., De Beer, D., Sigge, G. O., Van Wyk, J. (2017). Characterisation of the flavonoid composition and total antioxidant capacity of juice from different citrus varieties from the Western Cape region. *J Food Compos Anal*, 62:115-125, doi: 10.1016/j.jfca.2017.04.018
- Hussain, A., Ali, J., Abid, H. (2010). Chemical characteristics of instant powder drink prepared from sour oranges peel (*Citrus aurantium* L). *Pakistan Journal of Biochemistry and Molecular Biology*, 43(2): 94-8.
- Igual, M., Garcia-Martinez, E., Camacho, M. M., Martínez-Navarrete, N. (2013). Jam processing and storage effects on β -carotene and flavonoids content in grapefruit. *Journal of Functional Foods*, 5(2), 736-744, doi:10.1016/j.jff.2013.01.019.
- Igual, M., García-Martínez, E., Camacho, M. M., Martínez-Navarrete, N. (2016). Stability of micronutrients and phytochemicals of grapefruit jam as affected by the obtention process. *Food Sci Technol Int*, 22(3): 203-212, doi:10.1177/1082013215585417.
- Kamiloglu, S., Paşlı, A.A., Özcelik, B., Van Camp, J., Çapanoglu, E. (2015). Influence of different processing and storage conditions on in vitro bioaccessibility of polyphenols in black carrot jams and marmalades. *Food Chem*, 186, 74-82, doi:0.1016/j.foodchem.2014.12.046.
- Kırca, A., Cemeroglu, B. (2001). Askorbik Asidin Degradasyon Mekanizması. *Gıda*, 26(4): 233-242.
- Koç, E., Ömeroğlu, P. Y. (2019). Geleneksel Anjelika (Melek Otu) Reçelinin Fizikokimyasal ve Duyusal Özellikleri. *Akademik GIDA*, 17(4): 485-496, doi:10.24323/akademik-gida.667262.

- Kuljarachanan, T., Devahastin, S., & Chiewchan, N. (2009). Evolution of antioxidant compounds in lime residues during drying. *Food Chem*, 113(4): 944-949, doi:10.1016/j.foodchem.2008.08.026.
- Lozano, J. E., Ibarz, A. (1997). Colour changes in concentrated fruit pulp during heating at high temperatures. *J Food Eng*, 31(3): 365-373,
- M'hiri, N., Ioannou, I., Ghoul, M., & Mihoubi Boudhrioua, N. (2017). Phytochemical characteristics of citrus peel and effect of conventional and nonconventional processing on phenolic compounds: A review. *Food Rev Int*, 33(6): 587-619, doi:10.1080/87559129.2016.1196489.
- Manjarres-Pinzon, K., Cortes-Rodriguez, M., Rodríguez-Sandoval, E. (2013). Effect of drying conditions on the physical properties of impregnated orange peel. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 30(3): 667-676, doi:10.1590/S0104-66322013000300023.
- Manthey, J. A., Grohmann, K. (2001). Phenols in citrus peel byproducts. Concentrations of hydroxycinnamates and polymethoxylated flavones in citrus peel molasses. *J Agric Food Chem*, 49(7): 3268-3273, doi:10.1021/jf010011r.
- Naeem, M. M., Fairulnizal, M. M., Norhayati, M. K., Zaiton, A., Norliza, A. H., Syuriahti, W. W., ... Rusidah, S. (2017). The nutritional composition of fruit jams in the Malaysian market. *Journal of the Saudi Society of Agricultural Sciences*, 16(1): 89-96, doi:10.1016/j.jssas.2015.03.002.
- Nogata, Y., Sakamoto, K., Shiratsuchi, H., Ishii, T., YANO, M., Ohta, H. (2006). Flavonoid composition of fruit tissues of citrus species. *Bioscience, biotechnology, and biochemistry*, 70(1): 178-192. doi:10.1271/bbb.70.178.
- Oroian, M., Escriche, I. (2015). Antioxidants: Characterization, natural sources, extraction and analysis. *Food Res Int*, 74: 10-36. doi:10.1016/j.foodres.2015.04.018.
- Pathare, P. B., Opara, U. L., Al-Said, F. A. J. (2013). Colour measurement and analysis in fresh and processed foods: a review. *Food and Bioprocess Technology*, 6(1): 36-60, doi:10.1007/s11947-012-0867-9.
- Patras, A., Brunton, N. P., Tiwari, B. K., Butler, F. (2011). Stability and degradation kinetics of bioactive compounds and colour in strawberry jam during storage. *Food and Bioprocess Technology*, 4(7): 1245-1252, doi:10.1007/s11947-009-0226-7.
- Rababah, T. M., Al-u'datt, M., Almajwal, A., Brewer, S., Feng, H., Al-Mahasneh, M., Ereifej, K., Yang, W. (2012). Evaluation of the nutraceutical, physiochemical and sensory properties of raisin jam. *J Food Sci*, 77(6): C609-C613, doi:10.1111/j.1750-3841.2012.02708.x.
- Rababah, T.M., Al-Mahasneh, M.A., Kilani, I., Yang, W., Alhamad, M.N., Ereifej, K., Al-u'datt, M. (2011). Effect of jam processing and storage on total phenolics, antioxidant activity, and anthocyanins of different fruits. *J Sci Food Agric*, 91(6): 1096-1102, doi:10.1002/jsfa.4289.
- Rekha, C., Poornima, G., Manasa, M., Abhipsa, V., Devi, J. P., Kumar, H. T. V., Kekuda, T. R. P. (2012). Ascorbic acid, total phenol content and antioxidant activity of fresh juices of four ripe and unripe citrus fruits. *Chemical Science Transactions*, 1(2): 303-310. Doi:10.7598/cst2012.182.
- Renna, M., Pace, B., Cefola, M., Santamaria, P., Serio, F., Gonnella, M. (2013). Comparison of two jam making methods to preserve the quality of colored carrots. *LWT-Food Science and Technology*, 53(2): 547-554, doi:10.1016/j.lwt.2013.03.018.
- Sağlam, F. (2007). Antosiyanince zengin dut, kiraz ve gilaburu meyvelerindeki fenolikler ve antioksidan kapasitesi üzerine reçel yapım işleminin etkisi. Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi, Konya, Türkiye, 43 s.
- Sdiri, S., Navarro, P., Monterde, A., Benabda, J., Salvador, A. (2012). Effect of postharvest degreening followed by a cold-quarantine treatment on vitamin C, phenolic compounds and antioxidant activity of early-season citrus fruit. *Postharvest Biology and Technology*, 65: 13-21, doi:10.1016/j.postharvbio.2011.10.010.
- Shin, S., Bhowmik, S. R. (1995). Thermal kinetics of color changes in pea puree. *J Food Eng*, 24(1): 77-86, doi:10.1016/0260-8774(94)P1609-2

- Shinwari, K.J., Rao, P.S. (2018). Stability of bioactive compounds in fruit jam and jelly during processing and storage: A review. *Trends in Food Science and Technology*, 75: 181-193. doi:10.1016/j.tifs.2018.02.002.
- Spanos, G. A., Wrolstad, R. E. (1990). Influence of processing and storage on the phenolic composition of Thompson seedless grape juice. *J Agric Food Chem*, 38(7): 1565-1571, doi:10.1021/jf00097a030.
- Tamer, C. E. (2012). A research on raspberry and blackberry marmalades produced from different cultivars. *Journal of Food Processing and Preservation*, 36(1): 74-80, doi:10.1111/j.1745-4549.2011.00573.x.
- Turgut, D. Y., Tokgöz, H., Gölükçü, M., Toker, R., Yeğın, A. B. (2016). Farklı acılık giderme yöntemlerinin geleneksel turunc kabuğu reçelinin toplam fenolik madde ve flavonoid içeriğı üzerine etkisi. *Gıda*, 41(3): 155-162. doi: 10.15237/gıda.GD15060.
- Vasilopoulou, E., Dilis, V., Soukara, S., Trichopolilou, A. 2005. The Systematic Investigation of Traditional Foods in Europe. 1. International Food and Nutrition Congress, June 15, TÜBİTAK, İstanbul, Türkiye.
- Vatansever, H. (2016). Alıç (*Crataegus tanacetifolia*, *Crataegus monogyna*) Meyvesi Çeşitlerinden Üretilen Marmelat ve Reçellerin Bazı Özelliklerinin Belirlenmesi. Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliğı Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi, Afyon, Türkiye, 90 s.
- Wang, Y. C., Chuang, Y. C., Hsu, H. W. (2008). The flavonoid, carotenoid and pectin content in peels of citrus cultivated in Taiwan. *Food Chem*, 106(1):277-284, doi:10.1016/j.foodchem.2007.05.086.
- Xi, W., Fang, B., Zhao, Q., Jiao, B., Zhou, Z. (2014). Flavonoid composition and antioxidant activities of Chinese local pummelo (*Citrus grandis* Osbeck.) varieties. *Food Chem*, 161: 230-238, doi:10.1016/j.foodchem.2014.04.001.
- Yerlikaya, P., Gokoglu, N., Topuz, O. K., Gumus, B., Aydan Yatmaz, H. (2016). Antioxidant activities of citrus albedo and flavedo fragments against fish lipid oxidation. *Journal of Aquatic Food Product Technology*, 25(8), 1339-1347, doi:10.1080/10498850.2015.1059917.
- Yeşiloğlu, T., Yılmaz, B., İncesu, M., Çimen B. (2017). The Turkish citrus industry. *Chronica Horticulturae*, 57 (4): 17-22.
- Yoo, K. M., Moon, B. (2016). Comparative carotenoid compositions during maturation and their antioxidative capacities of three citrus varieties. *Food Chem*, 196: 544-549, doi:10.1016/j.foodchem.2015.09.079.
- Zhang, J. (2007). Flavonoids in Grapefruit and commercial grapefruit juices: concentration, distribution, and potential health benefits. In *Proceedings of the Florida State Horticultural Society*, 120: 288-294.
- Zhishen, J., Mengcheng, T., Jianming, W. (1999). The determination of flavonoid contents in mulberry and their scavenging effects on superoxide radicals. *Food Chem*, 64(4): 555-559, doi:10.1016/S0308-8146(98)00102-2
- Zid, M. B., Dhuique-Mayer, C., Lartaud, M., Collignan, A., Servent, A., Dornier, M., Bellagha, S. (2015). Effects of osmotic treatments on modulating bitter flavanones glycosides contents and microstructure of *Citrus aurantium* peels. *Food and Bioprocess Technology*, 8(12): 2461-2469. doi:10.1007/s11947-015-1596-7.
- Zou, Z., Xi, W., Hu, Y., Nie, C., Zhou, Z. (2016). Antioxidant activity of Citrus fruits. *Food Chem*, 196: 885-896, doi:10.1016/j.foodchem.2015.09.072.

İçindekiler / Content

Araştırmalar (İngilizce) / Researches (English)

- Karakas, Z. F., Tontul, I. *Influence of whey protein isolate-wax composite edible coating on the quality of fruit bars* / Peynir altı suyu protein izolatu-vaks bazlı kompozit yenilebilir kaplamanın meyve barlarının kalitesi üzerine etkisi.....21-31
- Oba, S., Toker, O. S., Pirouzian, H. R., Palabiyik, I., Konar, N., Artik, N., Sagdic, O. *Optimization of solid-phase microextraction conditions of milk chocolate / Sütü çikolata için katı faz mikroekstraksiyon yönteminin optimizasyonu*.....82-96
- Barut Gök, S., Pehlivan, E.C., Aydın Kurç, M., Erdoğan, Y. *Fatty acid composition of *Silybum marianum* L. seeds and antimicrobial activity of seed oil and silymarin extract / *Silybum marianum* L. tohumlarının yağ asidi kompozisyonu ile tohum yağı ve silymarin ekstraktının antimikrobiyal etkisi*.....110-118
- Polat, S. *Comparison of some chemical, textural and sensorial properties of commercial hazelnut-cacao spreads* / Kakaolu-fındık kremalarının bazı kimyasal, tekstürel ve duyuşal özelliklerinin karşılaştırılması.....190-200

Araştırmalar (Türkçe) / Researches (Turkish)

- Özkan Karabacak, A., Çopur, Ö. U. Farklı kurutma yöntemleri ile üretilen karışık sebze pestilinin kuruma karakteristikleri, renk değişim kinetiği, mineral madde içeriği ve tekstürel özelliklerinin belirlenmesi / *Determination of drying characteristics, colour degradation kinetics, mineral content and textural properties of mixed vegetable pestil produced by different drying methods*.....1-20
- Aybastier, Ö. Karaduttan (*Morus nigra* L.) antioksidan bileşiklerin kromatografik yöntemlerle izolasyonu ve tayini / *Isolation and determination of antioxidant compounds from black mulberry (*Morus nigra* L.) by chromatographic methods*32-41
- Köten, M., Atlı, A. Tam arpa unu ile zenginleştirilmiş spagetti makarnanın besinsel, tekstürel ve pişme özelliklerinin belirlenmesi / *Determination of nutritional, textural and cooking properties of spaghetti pasta enriched with whole barley flour*53-68
- Yüce, Ü. R., Aydın, T. Çeşitli gıda numunelerinin ışınlanıp ışınlanmadığının termoluminesans (TL) tekniği ile belirlenmesi konusunda yapılan bir uluslararası karşılaştırma çalışması / *An international comparison study on determination whether various food samples have been irradiated using thermoluminescence (TL) technique*97-109
- Saraç, M., Aslan Türker, D., Doğan, M. Ticari öneme sahip toz süt ürünlerinin morfolojik yapısı ve toz akış özelliklerinin belirlenmesi / *Determination of morphological structure and powder flow characteristics of commercially important powdered milk products*119-133
- Demirdöven, A., Tokatlı, K., Korkmaz, Y. Geleneksel ve ultrasonik yöntemlerle vişne posası antosiyaninlerinin ekstraksiyonu / *Extraction of sour cherry pomace anthocyanins by conventional and ultrasonic methods*168-179
- Ürkek, B., Gürmeriç, H. E. Şengül, M. Chia (*Salvia hispanica* L.) ilavesinin dondurmanın fizikokimyasal ve duyuşal özelliklerine etkisi / *Effect of addition of chia seed (*Salvia hispanica* L.) on physicochemical and sensory properties of ice cream*180-189
- Davarcıoğlu, E. S., Demirok Soncu, E. Glutensiz nuggetlarda lipolitik değişimler üzerine donmuş depolamanın etkisi / *Effect of frozen storage on lipolytic changes in gluten-free nuggets*201-215
- Yıldız Turgut, D., Tokgöz, H., Gölükü, M., Bayır Yeğin, A. Geleneksel turuncgil kabuk reçellerinin fiziko-kimyasal ve antioksidan özellikleri / *Physico-chemical and antioxidant properties of traditional citrus peel jams some quality characteristics of citrus peel jams*216-228

Derlemeler (Türkçe) / Reviews (Turkish)

- Öztürk, H. İ., Akın, N. Gıda proteinlerinden elde edilen biyoaktif peptidler: Fonksiyonları ve sağlık üzerinde oynadığı rollere göre sınıflandırılması / *Food proteins-derived bioactive peptides: Functions and classification according to their roles on health*42-52
- Aydın, M., Arslan, D., Türker, S. Propolisin genel özellikleri ve kullanımı / *General features of propolis and its use*69-81
- Polat, H., Yılmaz Tuncel, N. Sürdürülebilir et üretimi / *Sustainable meat production*134-151
- Candoğan, K., Gökçen Bulut, E. 3D Gıda baskısı: Güncel durum ve gelecek eğilimleri / *3D Food printing: An update and future trends*152-167