ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

DEPOLAMA SÜRESİNCE KEÇİBOYNUZU PEKMEZİNDE ENZİMATİK OLMAYAN ESMERLEŞME REAKSİYONLARI KİNETİĞİ

Nilgün Başak ÖZHAN

GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ANKARA
2008

Her hakkı saklıdır

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

DEPOLAMA SÜRESİNCE KEÇİBOYNUZU PEKMEZİNDE ENZİMATİK OLMAYAN ESMERLEŞME REAKSİYONLARI KİNETİĞİ

Nilgün Başak ÖZHAN

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Feryal KARADENİZ

Yüksek şeker ve aminoasit içeren birçok gıda, ısıl işlem ve depolama sonucunda enzimatik olmayan esmerleşme reaksiyonlarına maruz kalmakta böylece arzu edilmeyen bileşikler oluşmakta, gıdanın rengi değişerek doğal yapısı bozulmaktadır. Isıl işlem parametresi olması nedeniyle esmerleşme reaksiyonu sonucu oluşan 5-Hidroksimetil-2-furaldehit (HMF) bileşiğinin pekmez üretiminde ve depolama süresince kontrol edilmesi önem taşımaktadır.

Bu amaçla keçiboynuzu pekmezi 5º, 25º, 35º ve 45 ºC olmak üzere 4 farklı sıcaklıkta depolanmış ve depolama süresince en önemli kimyasal esmerleşme reaksiyonu olan Maillard reaksiyonu incelenmiştir.

HMF oluşumu spektrofotometrik yönteme göre, renk değerlerindeki değişim ise esmerleşme indeksi (A_{420}) ve CIE-L*a*b* renk sistemi olmak üzere iki farklı yönteme göre belirlenmiştir. Ayrıca depolama süresince pH, su aktivitesi ve briks değerleri ile antioksidan aktivite düzeyi de tespit edilmiştir.

Depolama sonucunda keçiboynuzu pekmezinde su aktivitesi ve briks değerlerinde önemli bir değişim gözlenmemişken ($p>0.05$), pH değeri 25º, 35º ve 45 ºC' de istatistiki açıdan önemli düzeyde bir düşüş göstermiştir ($p<0.05$).

Elde edilen bulgulara göre esmerleşme indeksindeki değişimin ve HMF oluşumunun sıfırıncı dereceden reaksiyon kinetiğine uyum gösterdiği belirlenmiştir. Başlangıç değeri 19.6 mg/kg olan HMF değeri, sıcaklık ve süreye bağlı olarak lineer bir artış göstermiş, 5º, 25º, 35º ve 45 ºC' de sırasıyla 20.8 mg/kg, 32.3 mg/kg, 111.9 mg/kg ve 179.8 mg/kg değerlerine ulaşmıştır. 420 nm'de belirlenen absorbans değerleri ise başlangıçta 0.272 iken 5º, 25º, 35º ve 45 ºC' de depolama sonunda sırasıyla 0.309, 0.549, 0.919 ve 1.179 olarak tespit edilmiştir. CIE-L*a*b* değerleri incelendiğinde ise genel olarak azalma şeklinde bir değişim saptanmış ancak yalnızca L* değerindeki değişimin tüm sıcaklıklarda önemli olduğu belirlenmiştir ($p<0.05$). Ayrıca HMF oluşumu ve esmerleşme indeksindeki değişime ait aktivasyon enerjisi değerleri sırasıyla 102.67 kj mol^{-1}, 75.86 kj mol^{-1} olarak tespit edilmiştir.

HMF ile esmer renkli pigment oluşumu arasında yüksek bir korelasyon belirlenmiş ancak antioksidan aktivite düzeyi ile HMF oluşumu veya esmer renkli pigment oluşumu arasında herhangi bir korelasyona rastlanmamıştır.

Kasım 2008, 49 sayfa

Anahtar Kelimeler: Keçiboynuzu, pekmez, enzimatik olmayan esmerleşme, depolama, HMF, kinetik, antioksidan aktivite.

ABSTRACT

Master Thesis

KINETICS OF NONENYZMATIC BROWNING REACTIONS IN CAROB PEKMEZ DURING STORAGE

Nilgün Başak ÖZHAN

Ankara University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Food Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Feryal KARADENİZ

Foods that have high sugar and aminoacid content are usually in the risk of nonenyzmatic browning during heat processing and storage, so unacceptable products will occur or the product will lose its natural form by the change of colour. Hydroxymethylfurfural (HMF) occured after browning reaction is essential to be controlled during the pekmez production and storage because of being parameter of heating process.

For this purpose carob pekmez was stored at four different temperature such as 5º, 25º, 35º and 45 ºC, then during storage Maillard, the most important browning reaction, was searched.

HMF accumulation was determined by spectrophotometric method and colour change was determined by measuring the absorbance at 420 nm and also by CIE-L*a*b* colour system. During storage pH, water activity, brix value and antioxidant activity of carob bean pekmez were also investigated.

The change in water activity and brix values of the carob pekmez were not significant statistically ($p>0.05$), but at 25º, 35º ve 45 ºC pH values changed significantly ($p<0.05$).

Analysis of data suggested zero order models for both browning index change and HMF accumulation. At the beginning of storage HMF was obtained as 19.6 mg/kg and then increased linearly by the time and temperature to 20.8 mg/kg, 32.3 mg/kg, 111.9 mg/kg and 179.8 mg/kg at 5º, 25º, 35º and 45 ºC respectively. The absorbance at 420 nm was 0.272 at the beginning of storage and then at 5º, 25º, 35º and 45 ºC increased to 0.309, 0.549, 0.919 and 1.179, respectively. Also the CIE-L*a*b* values all decreased during storage but this was not statistically important ($p>0.05$) except the change of L* values at all temperatures ($p<0.05$). Activation energies for the browning index and HMF accumulation were determined as 102.67 kj mol^{-1} and 75.86 kj mol^{-1}, respectively.

A high correlation between HMF and browning index was found. But there were not any correlation between antioxidant activity level and HMF accumulation or browning index.

November 2008, 49 pages

Key Words : Carob, pekmez, nonenzymatic browning, storage, HMF, kinetics, antioxidant activity.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmalarımın yürütülmesinde bilgisi, ilgisi ve anlayışıyla her an yanımda olan Sayın Hocam Prof. Dr. Feryal KARADENİZ'e (Ankara Üniversitesi Mühendislik Fakültesi) ve aynı şekilde Yrd. Doç. Dr. Hande Selen ERGE'ye, araştırma materyalini sağlayan ve pekmez konusunda öğrendiğim tüm bilgileri borçlu olduğum, aile gibi gördüğüm SEMAS Gıda şirketine, laboratuar aşamalarında birlikte çalıştığımız sevgili arkadaşım Neşe DURU'ya, yardımları için Laborant Önder YALÇIN'a, sonuçların istatistiksel değerlendirilmesinde yardımcı olan Dr. Özgür KOŞKAN'a ve her anımda yanımda olup anlayışını, desteğini, sabrını esirgemeyen ailemin tüm sevgili fertlerine sonsuz teşekkür ederim.

Nilgün Başak ÖZHAN

Ankara, Kasım 2008

İÇİNDEKİLER

ÖZET……..... i
ABSTRACT…….. ii
TEŞEKKÜR……..…… iii
SİMGELER DİZİNİ……..... vi
ŞEKİLLER DİZİNİ…….. vii
ÇİZELGELER DİZİNİ…… viii
1. GİRİŞ……..... 1
2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ÖZETLERİ…… 3
2.1 Enzimatik Olmayan Esmerleşme Reaksiyonları…..…….……... 3
2.2 Esmerleşme Reaksiyonlarına Etki Eden Faktörler…….…… 6
2.2.1 Sıcaklık ve süre…….…… 7
2.2.2 Su aktivitesi (a_w)…….…….... 7
2.2.3 Asitlik ve pH…….…… 8
2.2.4 Şekerler ve aminoasitler…….……..... 8
2.2.5 Fenolik maddeler ve metal iyonları…….……... 9
2.3 Kimyasal Esmerleşme Reaksiyonlarının Engellenmesi …….…… 9
2.4 Enzimatik Olmayan Esmerleşme Reaksiyonlarının Gıdalardaki ve Pekmezdeki Önemi…… 10
3. MATERYAL ve YÖNTEM……..……... 15
3.1 Materyal…….……..... 15
3.2 Yöntem…….…… 16
3.2.1 pH tayini.……...…….….. 16
3.2.2 Suda çözünür kuru madde analizi ……..…….. 16
3.2.3 Su aktivitesi (a_w) analizi ……...…….. 16
3.2.4 Hidroksimetilfurfural (HMF) analizi ……..…….. 16
3.2.5 Renk ölçüm yöntemleri ….……..... 17
3.2.6 Antioksidan madde ekstraksiyonu…….….... 18
3.2.7 Antioksidan aktivite analizi…… 18
3.2.8 Reaksiyon kinetiğinin hesaplanması…….. 19
3.2.9 Aktivasyon enerjisinin hesaplanması…….…... 20
3.2.10 Q_{10} değerinin hesaplanması…….…..... 20
3.2.11 İstatistik değerlendirme…… 21
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA……..... 22
4.1 Keçiboynuzu Pekmezinin Bazı Analitik Özelliklerinin Depolama Süresince Değişimi ……...…….. 22
4.2 Keçiboynuzu Pekmezinde Hidroksimetilfurfural Oluşumu……... 25
4.3 Keçiboynuzu Pekmezinde Renk Değişiminin Değerlendirilmesi.……..... 28
4.3.1 Esmerleşme indeksi (A_{420}) ile renk değişiminin değerlendirilmesi.…... 28
4.3.2 CIE sistemi ile renk değişiminin değerlendirilmesi…….. 29
4.4 Keçiboynuzu Pekmezinde Esmerleşme ve HMF Oluşum Kinetiği…..….. 33
4.5 Farklı Sıcaklıklarda Depolanan Keçiboynuzu Pekmezinde Antioksidan Aktivite Değişimi……..... 37
4.6 Keçiboynuzu Pekmezinde Depolama Süresince Belirlenen Parametreler Arasındaki Korelasyonlar..……..…….. 38
5. SONUÇ……..…… 40

KAYNAKLAR……..…… 41
EK 1 Arrhenius Grafikleri..……..……..... 48
ÖZGEÇMİŞ……..……..... 49

SİMGELER DİZİNİ

$ABTS^{*+}$	ABTS radikali katyonu
AGE	Gelişmiş glikolizasyon son ürünleri (advanced glycation end-products)
Briks	Suda çözünür kuru madde
CO_2	Karbondioksit
^{13}C	Karbon 13
CIE	International Commission on Illumination (**C**ommission **I**nternational de I'**E**clairage)
DNA	Deoksiribonükleik asit (**D**eoxyribo**n**ucleic **a**cid)
E_a	Aktivasyon enerjisi
HMF	Hidroksimetil furfural (5-**H**ydroxy**m**ethyl-2-**f**urfural)
IARC	International Agency for Research on Cancer (Uluslararası Kanser Araştırma Ensititüsü)
k	Reaksiyon hız sabiti
MRP	Maillard reaksiyonu ürünleri (Maillard reaction products)
ORAC	Oksijen radikali absorbans kapasitesi
Q_{10}	Sıcaklığın 10 °C artırılmasıyla reaksiyon hızının artış katsayısı
TEAC	Troloks eşdeğeri antioksidan kapasite (**T**rolox **e**quivalent **a**ntioxidant **c**apacity)
UV	Ultraviyole (**U**ltra**v**iyolet)

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1	Maillard reaksiyon şeması……..	5
Şekil 3.1	Keçiboynuzu pekmezi üretimine ait akım şeması…….	15
Şekil 3.2	HMF kalibrasyon kurvesi……...	17
Şekil 3.3	Troloks % inhibisyon kurvesi…….	19
Şekil 4.1	Farklı sıcaklıklarda depolanan keçiboynuzu pekmezinde HMF oluşumu……..	33
Şekil 4.2	Farklı sıcaklıklarda depolanan keçiboynuzu pekmezinde esmerleşme indeksi değişimi…….	34

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 4.1	Keçiboynuzu pekmezinde depolama süresince pH değeri değişimi...……	22
Çizelge 4.2	Keçiboynuzu pekmezinde depolama süresince briks değeri değişimi……...……	23
Çizelge 4.3	Keçiboynuzu pekmezinde depolama süresince su aktivitesi değeri değişimi……	24
Çizelge 4.4	Farklı sıcaklıklarda depolanan keçiboynuzu pekmezinde HMF oluşumu……...	26
Çizelge 4.5	Farklı sıcaklıklarda depolanan keçiboynuzu pekmezinde esmerleşme indeksi (A_{420})……...	29
Çizelge 4.6	Keçiboynuzu pekmezinin farklı sıcaklıklarda depolanması süresince belirlenen CIE L*a*b* C ve h değerleri…..…….	30
Çizelge 4.7	Farklı sıcaklıklarda depolanan keçiboynuzu pekmezinde HMF oluşumu ve esmerleşme indeksine (A_{420}) ilişkin kinetik parametreler…….	34
Çizelge 4.8	Farklı sıcaklıklarda depolanan keçiboynuzu pekmezinde HMF oluşumu ve esmerleşme indeksine (A_{420}) ilişkin Q_{10} değerleri...	35
Çizelge 4.9	Farklı sıcaklıklarda depolanan keçiboynuzu pekmezinde antioksidan aktivite düzeyindeki değişim……..…….	37
Çizelge 4.10	Depolama süresince keçiboynuzu pekmezinde belirlenen parametreler arasındaki korelasyonlar……	39

1. GİRİŞ

Keçiboynuzu (*Ceratonia siliqua L.*), eski çağlardan bu yana Akdeniz Bölgesinde yer alan bir çok ülkede özellikle ılıman, yarı kurak yerlerde ve zayıf toprağa sahip alanlarda yetişmektedir (www.crete-region.gr/greek 2006). Dünyada keçiboynuzu üretiminin yaklaşık 310.000 ton olduğu ve İspanya'nın yılda ortalama 135.000 ton üretim ile ilk sırada yer aldığı bildirilmektedir. Bunu sırasıyla İtalya, Fas, Portekiz ve Yunanistan izlemekte, Türkiye ise yaklaşık 14.000 ton üretim ile dünyada altıncı sırada yer almaktadır (Tunalıoğlu ve Özkaya 2003, www.fao.org 2006).

Keçiboynuzu meyvesi pulp (% 90) ve çekirdek (% 10) olmak üzere iki ana kısımdan oluşmaktadır. Pulp, yoğun olarak şeker (% 48-56) içermekte, bu şekerleri başlıca sakkaroz (% 30), glikoz (% 5-7), fruktoz (% 5-7) ve maltoz (% 5-6) oluşturmaktadır. Keçiboynuzunun şeker kamışı ve şeker pancarından daha fazla şeker içerdiği bildirilmektedir (Petit and Pinilla 1995). Yüksek şeker içeriği ve ucuz hammadde olması nedeniyle de keçiboynuzu pulpunun, birçok akdeniz ülkesinde fermentasyonla endüstriyel alkol üretiminde kullanıldığı bildirilmektedir (www.crete-region.gr/greek 2006). Yoğun polisakkarit içeren çekirdek kısmı ise özellikle gıda endüstrisinde yaygın olarak kullanılan ve "carob bean gum" ya da "locust bean gum" olarak adlandırılan doğal bir gıda katkısı olan keçiboynuzu gamı üretiminde önem taşımaktadır (Yurdagel ve Teke 1985, Makris and Kefalas 2004). Buna ilaveten keçiboynuzu meyvesi önemli düzeyde selüloz ve hemiselüloz (% 18) içermektedir (Silanikove *et al.* 2006, Biner *et al.* 2007).

Harnup olarak da bilinen keçiboynuzu doğrudan çerez olarak tüketilebildiği gibi, keçiboynuzu tozu haline getirilerek şekerleme ürünlerinde kakao yerine ve çikolata sanayinde kafeinsiz çikolata üretiminde değerlendirilmektedir (Yurdagel ve Teke 1985, Yousif and Alghzawi 2000, Silanikove *et al.* 2006). Ülkemizde, keçiboynuzu önemli geleneksel gıdalarımızdan biri olan pekmez üretiminde yaygın olarak kullanılmakta ancak bu ürünün pekmeze işlenme oranı tam olarak bilinmemektedir. Pekmez ve keçiboynuzu tozu üretiminde özellikle şeker içeriği yüksek, kültüre alınmış keçiboynuzu türlerinin tercih edildiği bildirilmektedir (Biner *et al.* 2007).

Keçiboynuzu pekmezi mineral madde dağılımı incelendiğinde keçiboynuzu meyvesi gibi yüksek potasyum ve düşük sodyum içeriği ile kan basıncını düzenlemesi açısından önem taşımaktadır. Keçiboynuzu meyvesinin antioksidan aktiviteye sahip olduğu ve bu özelliğin özellikle de proantosiyanidinlerden kaynaklandığı belirtilmektedir (Makris and Kefalas 2004). Ayrıca bu ürünlerin diyareye iyi gelmesi gibi sağlık açısından olumlu birçok etkisinin olduğu ileri sürülmektedir (Akşit *et al*. 1998).

Pekmez, yüksek oranda şeker içeren bir ürün olması sebebiyle depolama süresince enzimatik olmayan esmerleşme reaksiyonlarına maruz kalmakta, özellikle indirgen şekerler ile azotlu maddeler arasında gerçekleşen Maillard reaksiyonu sonucu ürünün besin değeri, tat, koku ve renginde olumsuz değişmeler meydana gelmektedir. Ayrıca bu reaksiyon sonucu; önemli bir kalite kriteri olarak değerlendirilen hidroksimetilfurfural oluşumu söz konusu olmaktadır (Burdurlu and Karadeniz 2003, Rada-Mendoza *et al.* 2004).

Esmerleşmeyi minimum düzeyde tutmak ve gıdanın kalitesini koruyabilmek için enzimatik olmayan esmerleşme sırasında meydana gelen reaksiyonların incelenmesi, bu reaksiyonlarda etkili başlıca faktörlerin tespit edilmesi gerekmektedir. Keçiboynuzu pekmezinin kimyasal bileşimi üzerine bazı çalışmalar yapılmış olmakla birlikte (Ekşi ve Artık 1986, Akkan *et al*. 2001, Şengül *et al*. 2007) depolama süresince oluşan reaksiyonların incelendiği bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bu araştırma ile keçiboynuzu pekmezinde depolama süresince meydana gelen en önemli reaksiyonlardan biri olan kimyasal esmerleşme reaksiyon kinetiğinin saptanması amaçlanmıştır.

2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ÖZETLERİ

2.1 Enzimatik Olmayan Esmerleşme Reaksiyonları

Birçok gıdaya pişirme, kızartma, kavurma, pastörizasyon ve sterilizasyon gibi ısıl işlemler uygulanmaktadır. Bu işlemlerin amacı, mikroorganizmaların ve enzimlerin inaktivasyonu ile ürünün muhafazasını sağlamanın yanı sıra gıdada istenen tat, lezzet, renk ve tekstürün oluşturulmasıdır. Ancak ısıl işlem sonucu; süt, meyve suyu gibi gıdalarda istenmeyen kalite kayıpları ve besin değeri kaybı oluşmasına karşın (Hodge 1953, Labuza and Schmidl 1986, Handwerk and Coleman 1988) ekmek, gevrek, çikolata, kahve, fındık, malt ve pişmiş et gibi birçok gıdada ise arzu edilen renk ve aroma oluşumu söz konusudur (Heimann 1980, Richardson 2001).

Gıdalarda enzim etkisi olmadan, indirgen şeker ve aminoasit varlığında gerçekleşen özellikle sıcaklık, su aktivitesi, oksijen, metal iyonu varlığı ve ortam pH'sı gibi faktörlerden etkilenen reaksiyon dizisine enzimatik olmayan esmerleşme reaksiyonları adı verilmektedir. Enzimatik olmayan esmerleşme reaksiyonları; askorbik asit degradasyonu, karamelizasyon ve Maillard reaksiyonu olmak üzere 3 grup altında toplanmaktadır (Ibarz *et al*. 1999).

Askorbik asit degradasyonu, askorbik asidin okside olması ve dehidroaskorbik aside dönüşmesi, daha sonra dehidro askorbik asidin aminoasitlerle reaksiyona girerek parçalanması olayıdır. Hem oksijenli hem de oksijensiz ortamda gelişebilen bu reaksiyon sonucu hoşa gitmeyen renk ve lezzet oluşumu gerçekleşmektedir (Gregory III 1996).

Karamelizasyon ise amino grubu içermeyen ortamda, karbonhidratlara, ergime noktalarının oldukça üzerinde bir sıcaklık uygulanması sonucu gerçekleşen reaksiyonlar dizisidir. Özellikle pH, tuz ve sakkaroz konsantrasyonundan etkilenen ve karamel rengin oluşması ile kendini gösteren bu reaksiyonun, bazı gıdalarda arzu edilirken, kontrol altına alınamadığında istenmeyen acı ve yanık tat oluşumuna neden olduğu aktarılmaktadır (Ibarz *et al*. 1999, Quintas *et al.* 2007).

Sonuncu ve en önemli enzimatik olmayan esmerleşme reaksiyonu ise Maillard reaksiyonudur. Bu reaksiyon adını, aminoasitlerin ve karbonhidratların reaksiyonları üzerinde çalışmış olan Fransız bilim adamı Louis Camille Maillard'dan almıştır (Eskin 1990, Ajandouz *et al.* 2008). Maillard reaksiyonu ile ilgili ilk araştırma 1912 yılında Maillard tarafından gerçekleştirilmiş, ardından Amadori, kendi adının verildiği glikoz ve aminoasitten oluşan stabil bir bileşik tespit etmiş, Heyns de fruktozdan benzer bir bileşik oluştuğunu ortaya çıkarmıştır (Richardson 2001). Hodge (1953) ise tüm bu reaksiyonları içeren ayrıntılı bir şema oluşturmuştur.

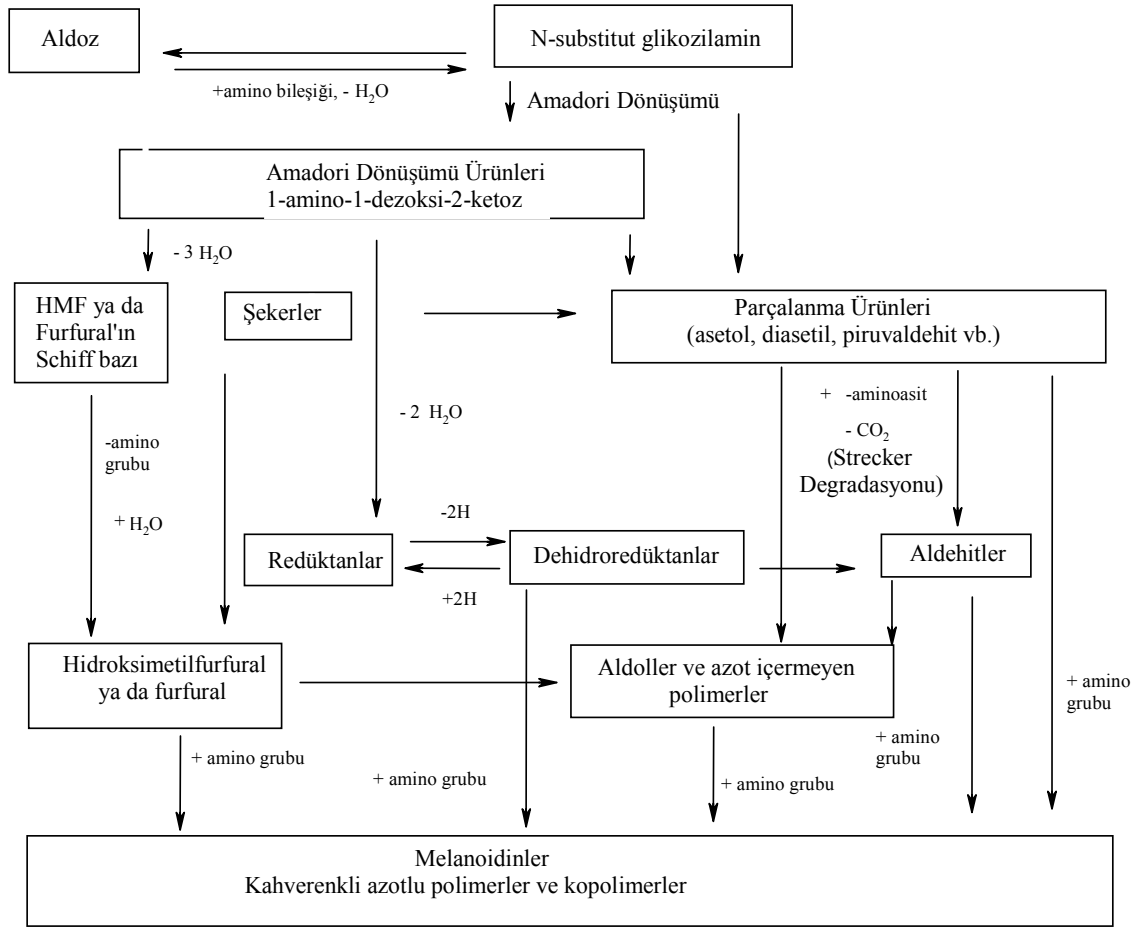
Maillard reaksiyonunun gerçekleşebilmesi için ortamda mutlaka indirgen özellikte şekerler ile serbest aminoasit veya proteinlerin bulunması gerekmektedir (Toribio *et al.* 1984, Martins *et al.* 2001). Şekerlerin indirgen özellikte olması yani serbest aldehit ya da keton grupları içermesi azotla kolayca reaksiyona girmesini sağlamaktadır. İndirgen şekerleri glikoz, fruktoz gibi heksozlar veya maltoz, laktoz gibi disakkaritler oluşturmaktadır. Sakkaroz gibi indirgen olmayan disakkaritler ve bağlı şekerler (glikolipitler, glikoproteinler ve flavonoidler) ancak hidrolize olduklarında reaksiyona katılabilmektedirler.

Gıdalarda Maillard reaksiyonu ile renk esmerleşmesinin sonucunda melanoidin adı verilen koyu renkli pigmentler oluşmakta ve bu oluşum 4 basamakta gerçekleşmektedir (Şekil 2.1);

I. **Basamak;** Bu basamakta şekerlerin aldehit grupları ile proteinlerin amino grupları arasında kondensasyon gerçekleşmekte bunun sonucunda ise stabil olmayan kapalı halka formundaki glikozilaminler oluşmaktadır. Bu reaksiyon glikozilaminlerin sulu çözeltilerde kolaylıkla hidrolize olması nedeniyle geri dönüşümlü olarak gerçekleşebilmektedir (Burdurlu ve Karadeniz 2002).

II. **Basamak**; İkinci basamakta ise, glikozilaminler Amadori dönüşümüne katılmakta ve aminoketozları (1-amino-1-dezoksi-2 ketoz) oluşturmaktadır. Eğer reaksiyonda ketoz yerine eşit miktarda aldoz bulunuyorsa aynı şekilde glikozilamin oluşmakta

ancak daha sonra aminoaldoz (Heyns Bileşiği) oluşumunun gerçekleştiği ters Amadori (Heyns) dönüşümü meydana gelmektedir (Daniel and Whistler 1985).



Şekil 2.1 Maillard reaksiyon şeması (Hodge 1953)

III. Basamak; Bu basamakta 3 farklı tepkime yolu bulunmaktadır. Birinci yolda 1-amino-1-dezoksi-2-ketoz'dan 2 mol su ayrılmasıyla redüktanlar oluşmakta, ikinci yolda şekerlerin dehidrasyonuyla yani 1-amino-1-dezoksi-2-ketoz'dan 3 mol su ayrılmasıyla furfural bileşikleri (5-Hidroksimetilfurfural ve furfural) oluşmaktadır. Strecker degradasyonu adı verilen üçüncü yolda ise 1-amino-1-dezoksi-2-ketoz etkisiyle ortamdaki aminoasitlerin oksidasyonu gerçekleşmekte ve sonuçta aldehit ile CO_2 oluşmaktadır. Strecker degradasyonunda en önemli nokta halka yapısının açılarak 1,2 ve 2,3 enolizasyonlarının gerçekleşmesidir. Enolizasyonu, dehidrasyon ve oldukça reaktif olan birçok dikarbonil bileşenlerinin oluşumuna

neden olan parçalanma reaksiyonları takip etmektedir (Daniel and Whistler 1985, Eskin 1990, Richardson 2001).

IV. **Basamak;** Son basamakta ise 3 basamakta oluşan bileşiklerin aminlerle kondensasyonu veya birbirleriyle polimerizasyonu gerçekleşmekte, sonuçta en kritik aşama olarak kabul edilen kollodial, çözünmeyen nitelikteki kahverengi melanoidinler ile pirazinler gibi önemli lezzet bileşiklerinin oluşumu gerçekleşmektedir (Daniel and Whistler 1985, Yaylayan 1990, Richardson 2001, Van Boekel 2006).

Son yıllarda yapılan detaylı araştırmalarda ^{13}C etiketli monosakkaritler ya da disakkaritler ve aminoasitler kullanılarak bu iki önemli gıda bileşenine ilişkin Maillard reaksiyonunun farklı yolları tanımlanmıştır. Proteinlerde Maillard reaksiyonunun etkisi incelendiğinde; genellikle lisinin katıldığı enzimatik olmayan glikolizasyon aşamasının önem taşıdığı aktarılmaktadır. Bu reaksiyonda ilk glikolizasyon ürünleri olan Amadori bileşiği, fruktozillisin'e dönüşmekte bu da komşu proteinlerle ya da diğer amino gruplarıyla çapraz bağ yapmaktadır. Sonuçta da gelişmiş glikolizasyon son ürünleri (AGEs) olarak adlandırılan polimer bileşikler oluşmaktadır (Richardson 2001). Maillard reaksiyonu ile oluşan AGEs' lerin floresans özelliğe sahip olması nedeniyle reaksiyonun belirlenmesinde indikatör olarak kullanılabileceği belirtilmektedir (Matiacevich and Buera 2006).

2.2 Esmerleşme Reaksiyonlarına Etki Eden Faktörler

Bir yüzyıla yakın çalışılmış olmasına rağmen, Maillard reaksiyonları oldukça kompleks bir yapıya sahip olduğundan çok sayıda reaksiyon ve oluşum yolları halen açıklık kazanmamıştır. Sıcaklık, süre, su aktivitesi (a_w), pH ve gıdanın kimyasal bileşimi Maillard reaksiyonlarının oluşmasında etkili en önemli faktörlerdir ve bu faktörlere aşağıda değinilmiştir.

2.2.1 Sıcaklık ve süre

Reaksiyon hızına etki eden en önemli faktörün sıcaklık olduğu bildirilmekte (Carabasa-Giribet and Ibarz-Ribas 2000, Tsai *et al*. 2005, Yılmaz and Toledo 2005), her 10 °C'lik sıcaklık artışının Maillard reaksiyon hızını 4 kat artırdığı aktarılmaktadır (Eskin 1990).

Maillard reaksiyonunda sıcaklık kadar depolama süresinin de etkili olduğu ve depolama süresi arttıkça esmerleşmenin de arttığı bildirilmektedir (Toribio *et al.* 1984). Ayrıca sıcaklık ve sürenin artmasıyla HMF miktarının arttığı belirtilmektedir (Lee and Nagy 1988a).

2.2.2 Su aktivitesi (a_w)

Gıdaların işlenmesi ve depolanması aşamalarında meydana gelen bozulmalar ile kalite kayıpları arasındaki bağıntıların, en iyi su aktivitesi ile ifade edildiği belirtilmektedir (Fellows 2000). Maillard esmerleşmesinde su aktivitesi büyük önem taşımaktadır. Esmerleşmenin maksimum hıza ulaşmasında etkili su aktivite değeri gıdaya göre değişim göstermektedir. Ancak, konuyla ilgili çalışmalar; genel olarak düşük ve yüksek su aktivitesine sahip ortamlarda Maillard reaksiyon hızının yavaşladığını, 0.6-0.7 su aktivitesi değerine sahip ortamlarda ise reaksiyon hızının maksimum düzeyde gerçekleştiğini ortaya koymaktadır (Fellows 2000). Düşük su aktivitesindeki gıdalarda viskozite artışının Maillard reaksiyon oluşumunu inhibe ettiği, buna karşılık yüksek su aktivitesi değerlerindeki gıdalarda substrat derişiminin azalmasıyla reaksiyon hızının düştüğü belirtilmektedir (Toribio *et al.* 1984, Buera *et al.* 1987).

Örneğin; % 10 su içeren yulaf, şeker, melas, fındık gibi 0.65 a_w değerine sahip gıdalarda Maillard reaksiyon hızının maksimum değere ulaştığı bildirilirken (Fellows 2000), bazı kaynaklarda da reaksiyon hızının 0.65-0.75 a_w değerine sahip gıdalarda maksimum olduğu aktarılmaktadır (Telatar 1985a, Richardson 2001, Yan *et al*. 2008). Özellikle kurutulmuş, konsantre edilmiş ya da orta nemli gıdalarda, su aktivitesine bağlı olarak gelişen enzimatik olmayan esmerleşme reaksiyonlarının önem taşıdığı belirtilmektedir (Eskin 1990).

2.2.3 Asitlik ve pH

Asitlik ve pH değerinin Maillard reaksiyonunda büyük öneme sahip olduğu aktarılmaktadır. Amino grubunun asidik koşullarda protonlanması ve glikozilamin oluşumunun engellenmesi nedeniyle Maillard reaksiyonunun asidik çözeltilerde daha yavaş gerçekleştiği (Daniel and Whistler 1985), yüksek pH değerlerinde (~pH 10.0) ise reaksiyon hızının arttığı bildirilmektedir (Ashoor and Zent 1984, Petriella *et al.* 1985). Ayrıca alkali pH değerlerinde esmer pigment oluşumunun arttığı (Oh *et al.* 2006) düşük pH değerlerinde ise HMF miktarının arttığı belirtilmektedir (Hodge 1953, Telatar 1985a, Nakama *et al.* 1993).

2.2.4 Şekerler ve aminoasitler

Şekerler ve aminoasitler Maillard reaksiyonundaki aktiviteleri bakımından farklılık göstermektedirler. Tartışmalı olmakla birlikte şekerler, reaksiyona katılma önceliğine göre; pentozlar (L-ksiloz, L-arabinoz), heksozlar (D-galaktoz, D-mannoz, D-glikoz, D-fruktoz) daha sonra disakkaritler (maltoz, laktoz) ve oligosakkarit (sakkaroz) olarak sıralanmaktadır. Ayrıca aldozların da ketozlardan daha önce reaksiyona katıldığı belirtilmektedir (Daniel and Whistler 1985, Richardson 2001).

Büyük moleküllü şekerlerin aminoasitlerle daha yavaş reaksiyona girmesi nedeniyle Maillard reaksiyonunu yavaşlattığı; riboz gibi pentoz şekerlerin ise heksoz şekerler ile disakkaritlere kıyasla reaksiyon hızını artırdığı aktarılmaktadır (Eskin 1990).

Ayrıca monosakkaritlerin çeşidi de reaksiyon hızını etkilemektedir. Fruktoz içeren reaksiyonun glikoz içeren reaksiyona oranla 40 katı hızda gerçekleştiği belirtilmektedir (Gentry and Roberts 2004). HMF oluşumunda ise fruktozun (Buera *et al*. 1987) ve sakkarozun (O'Brien 1996) glikoza kıyasla daha etkili olduğu aktarılmaktadır.

Aminoasitlerin Maillard reaksiyonuna etkisi incelendiğinde bazik olanların (lisin, β-alanin), asidik olanlara (glutamik asit) kıyasla daha kolay reaksiyona girdiği bildirilmektedir (Namiki 1988). Yapısında bulunan iki amino grubu ile lisinin diğer aminoasitlere kıyasla reaksiyonu hızlandırdığı belirtilmektedir. Sülfür grubu içermesi

nedeni ile sisteinin ise spesifik lezzetlere neden olduğu fakat lisine kıyasla esmer renk oluşumunda daha az etkili olduğu bildirilmektedir (Daniel and Whistler 1985).

Ayrıca alanin, aspartik asit, γ-aminobütirik asit gibi aminoasitlerin HMF konsantrasyonunu artırdığı aktarılmaktadır (Lee and Nagy 1988b).

2.2.5 Fenolik maddeler ve metal iyonları

Maillard reaksiyonunda fenolik maddelerin ve tanenlerin (Bozkurt *et al*. 1999, Xu *et al*. 2007) ayrıca ovalbumin-glikoz sisteminde yapılan bir çalışmada ise metal iyonlarının (Na^{+2}, Fe^{+3}, Cu^{+2}) reaksiyonu hızlandırıcı etkiye sahip olduğu aktarılmaktadır (Eskin 1990). Ayrıca tuz ya da tampon maddelerin Maillard reaksiyon hızını etkilediği belirtilmektedir (Matiacevich and Buera 2006). Kalsiyum, potasyum ve magnezyum gibi minerallerin de HMF konsantrasyonunu artırdığı bildirilmektedir (Lee and Nagy 1988b).

2.3 Kimyasal Esmerleşme Reaksiyonlarının Engellenmesi

Aminoasit ve indirgen şeker içeren gıdalar ısıtıldığında, Maillard reaksiyonlarını önlemenin çok zor olduğu veya mümkün olmadığı belirtilmektedir. Proses ve depolamada sıcaklığın belirli bir düzeyin altında tutulması, bağıl nemin düşük olması, amino grubunun ya da karbonil grubunun inhibitör yardımıyla bloke edilmesi ve glikozun parçalanmasının sağlanması gibi işlemlerin esmerleşme reaksiyonunu engelleyebildiği ya da azaltabildiği aktarılmaktadır (Burdurlu and Karadeniz 2003).

Gıdalardaki amino gruplarının formaldehitle metilasyonu (Bolin and Steele 1987) ve D-glikoz oksidaz enzimi kullanılarak D-glikozun parçalanması sayesinde esmerleşmenin azaldığı bildirilmektedir (Daniel and Whistler 1985).

Kuru gıdalarda da kimyasal esmerleşmeyi önlemek amacıyla kükürtdioksit, sülfit veya sülfidril grubu içeren aminoasitlerin inhibitör olarak kullanılabildiği aktarılmaktadır. Esmerleşmenin inhibisyonunun sağlanması ise bisülfitlerin indirgen şekerlerdeki aldehit

veya keton grubu ile NH_2 gruplarına göre 200-300 kez daha hızlı reaksiyona girmesi ile açıklanmaktadır (Friedman and Molnar-Perl 1990).

Maillard esmerleşme reaksiyonunun inhibe edilebilmesi amacıyla pH değerinin, aminoasitlerin, peptidlerin ve proteinlerin izoelektrik noktasının altına çekilmesi, sıcaklığın ısıl işlem ve depolama süresince minimumda tutulması, seyreltme uygulanabiliyorsa, örneğin su kullanılarak reaktanlar arasındaki mesafenin artırılması, indirgen şekerler yerine indirgen olmayan şekerlerin tercih edilmesi gerektiği belirtilmektedir (Richardson 2001).

Mangan ve kalay gibi metal iyonlarının Maillard reaksiyonunu inhibe ettiği, inert gaz uygulanarak ambalajlanan gıdalarda ise ortamdaki oksijenin uzaklaştırılmasıyla lipit oksidasyonunun engellendiği böylece oksidasyon ürünlerinin aminoasitlerle reaksiyona girmesinin ve dolayısıyla esmerleşmenin önlediği aktarılmaktadır (Eskin 1990).

L-aspartik asit ve L-glutamik asit kullanımının da patates cipsinde esmerleşme hızını düşürdüğü bildirilmektedir (Eskin 1990).

Serpen *et al.* (2007) tarafından şeker şuruplarında bulunan Maillard reaksiyonu ürünleri üzerine stiren divinil propilen bazlı reçinenin etkisi incelenmiş ve reçinenin MRP'leri adsorbe ederek üründeki miktarında azalma sağladığı belirlenmiştir. Ayrıca düşük sıcaklık uygulamasının adsorbsiyonu daha etkin kıldığı bildirilmektedir.

2.4 Enzimatik Olmayan Esmerleşme Reaksiyonlarının Gıdalardaki ve Pekmezdeki Önemi

Kuru madde içeriği % 65'den fazla olan konsantre ürünler, mikrobiyolojik olarak risk oluşturmamaktadır. Ancak yüksek sıcaklık uygulaması ya da uzun süre depolama sonucunda bu ürünler enzimatik olmayan esmerleşme reaksiyonlarına maruz kalmakta; kimyasal ve duyusal kalite açısından bazı değişiklikler meydana gelebilmektedir.
Karamelizasyon sadece şekerlerin ergime noktalarının üzerindeki sıcaklıklarda (120-150 °C) oluşurken, Maillard reaksiyonları oda sıcaklığında bile meydana

gelebilmektedir. Maillard reaksiyonları; ekmek, kurabiye, kek, et, bira, çikolata, patlamış mısır gibi birçok gıdanın lezzetinden kısmen sorumludur. Lezzet oluşumu, Maillard reaksiyonları ve karamelizasyonun bir kombinasyonu olarak gerçekleşebilmektedir. Maillard reaksiyonu sırasında indirgen özellikte (Ninomiya *et al.* 1992) ve heterosiklik yapıda (Daniel and Whistler 1985) birçok bileşiğin oluştuğu, bunların da tat, aroma ve renk değişime neden olduğu, bazılarının antibakteriyel (Einarsson 1987a) ve antioksidan (Lingnert and Waller 1983, Shaker *et al.* 1995, Nicoli *et al.* 1999, Manzocco *et al*. 2001, Sumaya-Martinéz *et al.* 2005), bazılarının ise toksik, karsinojenik veya mutajenik özellik gösterdiği belirtilmektedir (Shinohara *et al.* 1986, Gazzani *et al.* 1987, Friedman and Molnar-Perl 1990, Nakama *et al.* 1993, Xu *et al.* 2007*).* Maillard reaksiyonu sonucu oluşan akrilamid (Martins and Van Boekel 2005, Van Boekel 2006, Yuan *et al.* 2008), HMF ve heterosiklik aminlerin toksik nitelikte bileşikler olduğu (Richardson 2001), özellikle HMF'nin bakteri DNA'sı üzerinde olumsuz etkisi bulunduğu bildirilmektedir (Shinohara *et al.* 1986).

Bu reaksiyonla başta lisin olmak üzere arjinin, histidin ve metiyonin gibi aminoasitlerde kayıpların meydana geldiği, çapraz bağlanma yolu ile biyoyararlılığın, sindirilebilirliğin ve emilimin azalması sonucunda da gıdaların besin değerinin düştüğü çeşitli kaynaklarda aktarılmaktadır (Baxter 1995, O'Brien 1996, Burdurlu 2000, Fellows 2000, Richardson 2001, Ajandouz *et al.* 2008).

Hayvanlar üzerine yapılmış çalışmalarda birçok heterosiklik aminin karsinojenik etkiye sahip olduğu, Uluslararası Kanser Araştırma Ensititüsü (IARC)'nün yaptığı açıklamaya göre de bu bileşiklerin insanlarda kanserojen etkiye sahip olabileceği belirtilmiştir (Richardson 2001). Ancak bu ürünlere daha çok kızartılmış et ve balık ürünlerinde rastlanıldığı bildirilmektedir (Daniel and Whistler 1985, Richardson 2001).

Maillard reaksiyonu sonucunda antioksidan (Lingnert and Waller 1983) ve antimikrobiyel (Einarsson 1987a,b) nitelikte bileşiklerin oluştuğu çalışmalara sıklıkla rastlanmaktadır. Triptofan ve glikoz/fruktoz arasındaki reaksiyon sonucu oluşan Maillard reaksiyonu ürünlerinin (MRP) lipit oksidasyonuna etkisi ile aktif oksijen yakalama etkisi incelendiğinde bu ürünlerin antioksidan etkiyi artırdığı aktarılmaktadır

(Richardson 2001). Ayrıca birçok model sistemde yapılan araştırmalarda MRP'lerin farklı antioksidan etkilerinin olduğu ortaya konulmuş, ısıtılmış histidin ve glikoz ile yapılan denemede, $ORAC_{PE}$ yönetimiyle, peroksil radikallerini yakaladığı belirlenmiştir (Yılmaz and Toledo 2005). Yüksek sıcaklık uygulaması ile indirgen şekerlerin amino gruplarına kıyasla daha fazla bulunmasının Maillard ürünlerinin antioksidatif etkisini artırdığı belirtilmektedir (Bressa *et al.* 1996). Ayrıca yüksek pH değerinin de bu etkiyi artırdığı aktarılmaktadır (Eskin 1990).

Model sistemlerde yapılmış çalışmalarda ise Maillard reaksiyonu sonunda antimikrobiyel etkiye sahip ürünlerin açığa çıktığı belirtilmiştir (Richardson 2001). Örneğin *S. aureus* NCTC 6571 suşunda yapılan bir çalışmada Maillard reaksiyonu ürünlerinin sıcaklık ve süreye bağlı olarak farklı antimikrobiyel etkiye sahip oldukları, sıcaklık arttıkça bu etkinin arttığı belirlenmiştir (Einarsson 1987b). Maillard reaksiyon ürünlerinin, çeşide ve konsantrasyona ayrıca besiyeri özelliklerine, pH değerine, sıcaklığa ve molekül ağırlığına bağlı olarak farklı bakteriyostatik aktiviteye sahip olduğu, molekül ağırlığının artmasıyla bakteriyostatik etkinin de arttığı belirtilmektedir. Örneğin pH değeri 7 ve 9 olduğunda antimikrobiyel etkinin en üst seviyede olduğu, pH 3 ve 11 de ise en düşük olduğu saptanmıştır (Einarsson 1987b). Bir araştırmaya göre MRP'nin oksidasyonu ve mikrobiyel gelişmeyi azaltarak gıdaların raf ömrünü artırabileceği bildirilmektedir (Rufian-Henares and Morales 2007).

Maillard reaksiyonu sırasında gıdaların her bir çeşidinde çok özel lezzet bileşikleri oluştuğu bu bileşiklerin de parçalanarak 100'ün üzerinde yeni lezzet bileşiklerine dönüştüğü belirtilmektedir (Fellows 2000). Maillard reaksiyonu sırasında oluşan aroma bileşikleri 3 grupta toplanmıştır (Richardson 2001);

- Basit şeker dehidrasyonu sonucu oluşan bileşikler; *furanlar, piranlar, siklopentenler, karboniller ve asitler*,
- Basit aminoasit degradasyon ürünleri; *Strecker aldehitleri ve sülfür bileşikleri*,
- Bazı interaksiyonlar sonucu oluşan uçucu aroma bileşikleri; *piroller, piridinler, imidazoller, pirazinler, okzasoller, tiyazoller ve aldol kondenzasyon ürünleri*

Bu bileşiklerden furanların karamel benzeri, tiyazollerin pişmiş et aroması, oksazol ve oksazolinlerin karamel aroması ile kavrulmuş fındık aroması verdiği belirtilirken,

pirazinlerin ise kavrulmuş bir tat (Umano *et al.* 1995) ve kakao aroması (Arnoldi *et al.* 1988) verdiği aktarılmaktadır.

Depolama süresince gerçekleşen Maillard reaksiyonu ile arzu edilmeyen renk, tat, koku değişimleri ortaya çıkarken asidik koşullarda 5-Hidroksimetilfurfural (5-HMF) ve esmer renkli pigment oluşumu gerçekleşmektedir. Enzimatik olmayan esmerleşme reaksiyonlarının meyve suları ve meyve pürelerinde (Toribio *et al.* 1984, Toribio and Lozano 1987, Rhim *et al.* 1989, Cohen *et al.* 1998, Garza *et al*. 1999, Burdurlu and Karadeniz 2003), balda (Tosi *et al.* 2002, Fallico *et al.* 2004), bebek mamalarında (Rada-Mendoza *et al.* 2002, Rada-Mendoza *et al.* 2004) ve pekmez ürünlerinde (Üstün ve Tosun 1997, Bozkurt *et al.* 1999, Tosun and Üstün 2003) oldukça önemli olduğu ayrıca bu reaksiyonlar sonucu açığa çıkan HMF'nin kalite indikatörü olarak değerlendirildiği aktarılmaktadır. HMF gerek proses aşamasında maruz kalınan ısıl işlem hakkında bilgi vermesi gerekse polimerize olarak esmer renkli pigment oluşumuna neden olmasıyla önem taşımaktadır. Maillard reaksiyonunun ve olası esmerleşmenin bir göstergesi olarak kabul edilen HMF'nin (Lee and Nagy 1988b) henüz ısıl işlem görmemiş, taze gıdalarda sıfır ya da sıfıra yakın değerde olduğu proses sonucunda ise önemli seviyelere yükseldiği bildirilmektedir (Telatar 1985a,b, Babsky *et al.* 1986, Bozkurt *et al*. 1999, Gentry and Roberts 2004). HMF'nin Maillard reaksiyonunun yanı sıra asit ortamda ve yüksek sıcaklıkta şeker degradasyonu yoluyla da oluştuğu bildirilmekte (Resnik and Chirife 1979) gıdanın içerdiği malik asidin ve birçok organik asidin şeker degradasyonunu katalizleyerek bu oluşumda etkili olduğu aktarılmaktadır (Shinohara *et al.* 1986, Gentry and Roberts 2004).

Maillard reaksiyonu pH 5 ve altında gerçekleştiğinde; pentozlardan furfural ve heksozlardan 5-hidroksimetilfurfural oluşurken pH 5'in üzerinde reaktif siklik yapıdaki bileşikler (HMF ve diğerleri) hızla polimerize olmakta ve koyu renkli çözünmeyen azot içeren bileşikler yani melanoidinler açığa çıkmaktadır (Fennema 1996, Oh *et al.* 2006).

Özellikle Maillard reaksiyonu olmak üzere şekerlerin reaksiyonunda, başlangıç pH değeri büyük önem taşımaktadır (Martins and Van Boekel 2005). Maillard reaksiyonunda; pH değerine göre melanoidinlerin, aroma bileşiklerinin, ayrıca düşük

sayıda karbon içeren bileşiklerin ve organik asitlerin (formik asit, asetik asit gibi) oluşumu gerçekleşmektedir (Martins *et al.* 2001). Başlangıç pH değeri arttıkça şeker degradasyon hızının aynı oranda arttığı, şeker degradasyon hızına bağlı olarak formik asit, asetik asit, dikarbonil bileşikleri, melanoidin gibi son ürünlerin konsantrasyonlarının arttığı belirtilmektedir (Martins *et al.* 2003a,b). pH değeri düştükçe 5-hidroksimetilfurfural oluşumunun arttığı (Martins and Van Boekel 2005) ancak esmer renkli pigment oluşumunun pH 7' nin üzerinde gerçekleştiği ve pH düştükçe bu oluşumun azaldığı belirtilmektedir (Richardson 2001, Oh *et al*. 2006).

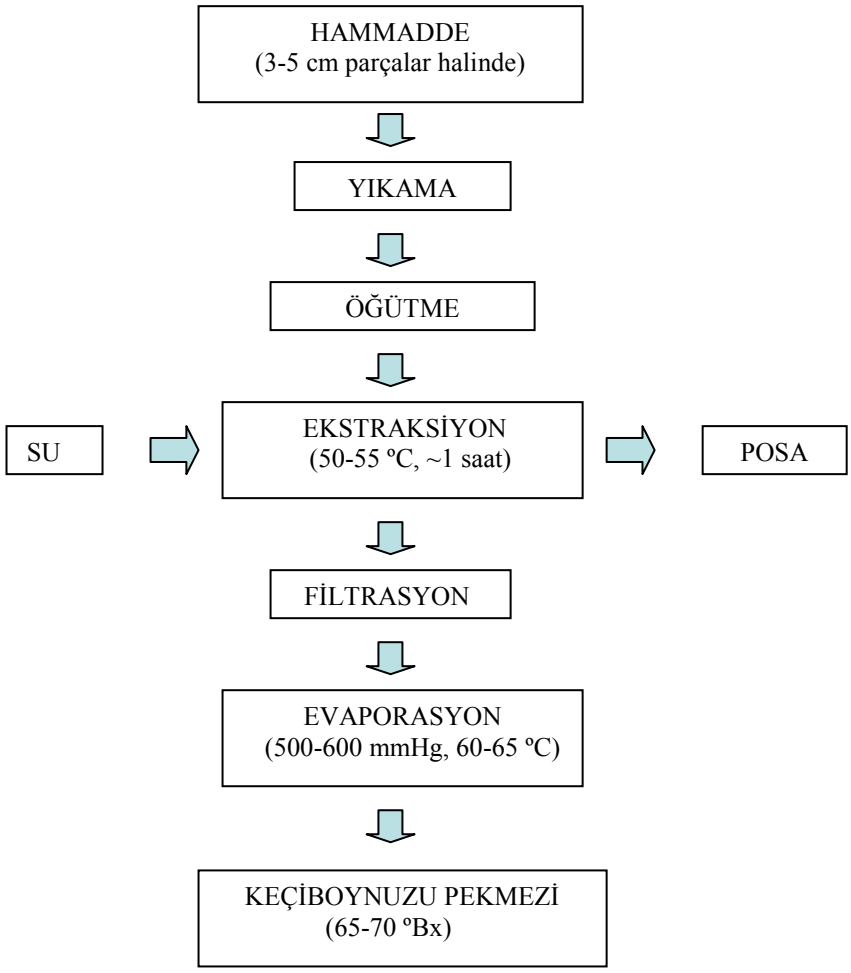
Esmerleşme reaksiyonlarının tespitinde genellikle HMF parametresinden yararlanıldığı gibi kuru gıdalarda ε-pirolelisin, süt ve süt ürünlerinde furosin, karboksimetillisin veya lisinoalanin (LAL) oluşumlarından da yararlanıldığı belirtilmektedir (Richardson 2001).

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1 Materyal

Araştırma materyali olarak kullanılan keçiboynuzu pekmezi, Eylül 2006 tarihinde üretilmiş ve Semas Gıda Şirketi (Ankara) tarafından sağlanmıştır.

Yaklaşık 3-5 cm uzunluğunda kırık parçalar halinde işletmeye gelen keçiboynuzu meyvesi yıkama işleminden sonra 50-55 ºC'de ters akım prensibine göre çoklu ekstraksiyon işlemine tabi tutulmakta, elde edilen şıra daha sonra filtre edilmekte ve vakumlu evaporatörlerde konsantrasyonu artırılarak (65-70 ºBx) pekmez haline getirilmektedir. Keçiboynuzu pekmezi üretimine ait akım şeması Şekil 3.1'de gösterilmektedir.



Şekil 3.1 Keçiboynuzu pekmezi üretimine ait akım şeması

3.2 Yöntem

Keçiboynuzu pekmezinde enzimatik olmayan esmerleşme kinetiğinin belirlenmesi amacıyla; 2 kg'lık cam kavanozlarda depolanan pekmezlerden 45 ºC'de haftada bir, 35 ºC'de iki haftada bir, 5 ºC ve 25 ºC'de ise ayda bir kez alınan örneklerde aşağıda belirtilen analizler yapılmış ve tüm analizler 2 tekerrürlü olarak yürütülmüştür.

3.2.1 pH tayini

Pekmezin pH değeri, pekmez ile saf su 1/1 oranında karıştırıldıktan sonra, pH metre (Consort P407, Schott Gerate, Belgium) ile belirlenmiştir.

3.2.2 Suda çözünür kuru madde analizi

Keçiboynuzu pekmezi örneklerinde suda çözünür kuru madde miktarı Abbe refraktometresi (NOW, Nippon Optical Work Co., Ltd., Tokyo) ile 20 ºC sıcaklıkta belirlenmiş ve sonuçlar briks derecesi (ºBx) olarak ifade edilmiştir.

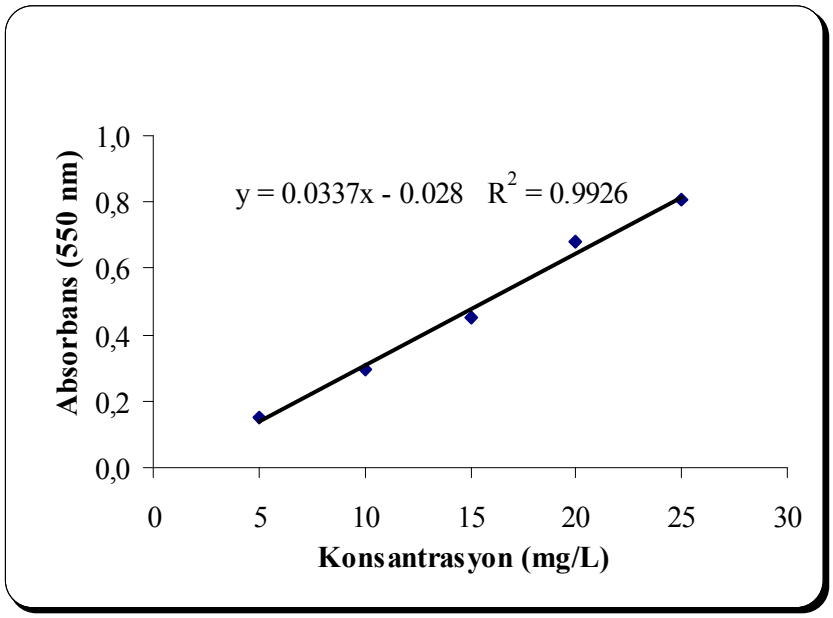
3.2.3 Su aktivitesi (a_w) analizi

Su aktivitesi değerleri, su aktivite cihazı ile (Thermoconstanter Novasina TH200, İsviçre) 25 ºC'de belirlenmiştir.

3.2.4 Hidroksimetilfurfural (HMF) analizi

Keçiboynuzu pekmezinde depolama süresince Maillard reaksiyonu sonucu oluşan HMF miktarı Anonymous (1984)'a göre belirlenmiştir. 5 g pekmez örneği saf su ile seyreltildikten sonra üzerine Carrrez I (potasyum ferrosiyanid; $K_4Fe(CN)_63H_2O$) ve Carrez II (çinko asetat; $Zn(CH_3CO_2)2H_2O$) çözeltilerinden 2'şer mL eklenerek 100 mL'ye tamamlanıp karıştırılmış daha sonra kaba filtre kağıdıyla süzülmüştür. Süzüntüden 2'şer mL alınarak üzerine 5 mL p-toluidin çözeltisi, 1 mL barbitürik asit çözeltisi eklenerek karıştırıcıda karıştırılmış, 3 dk içinde UV-VIS spektrofotometre'de

550 nm'de okuma yapılmıştır. Şahit için; aynı işlemler uygulanmış karışımda barbitürik asit çözeltisi yerine 1 mL saf su kullanılmış ve örnek ile şahit arasındaki fark, HMF konsantrasyonunun hesaplanmasında kullanılmıştır. Hidroksimetilfurfural standardına ait kalibrasyon kurvesi Şekil 3.2'de gösterilmektedir.



Şekil 3.2 HMF kalibrasyon kurvesi

3.2.5 Renk ölçüm yöntemleri

Keçiboynuzu pekmezinde enzimatik olmayan esmerleşme reaksiyonu sonucu gerçekleşen renk değişimi aşağıda belirtilen 2 yönteme göre belirlenmiştir.

Spektrofotometre ile suda çözünür esmer renkli pigmentlerin belirlenmesi; Esmerleşme indeksinin belirlenmesi amacıyla 2 mL asetik asit 100 mL'ye saf su ile tamamlanarak % 2' lik (v/v) asetik asit çözeltisi hazırlanmış daha sonra 2,48 mL formaldehit bu çözelti ile 100 mL'ye tamamlanarak % 1'lik (v/v) asetik asit-formaldehit çözeltisi elde edilmiştir. 0.5 g pekmez örneğinin üzerine elde edilen bu çözeltiden 25 mL ilave edilerek 10 dk süresince karıştırıcıda karıştırılmış daha sonra bu karışım 4000 rpm'de 10 dk süreyle santrifüj edilerek üstteki berrak kısım alınmıştır. Elde edilen berrak kısmın absorbans değeri ışık yolu 1 cm olan kuvartz küvetlerde, 420 ve 600 nm olmak üzere iki farklı dalga

boyunda UV-VIS spektrofotometre (Unicam, İngiltere)'de ölçülmüştür. Esmerleşme indeksi, bu iki absorbans değeri arasındaki fark alınarak hesaplanmıştır (Toribio and Lozano 1984, Ashoor and Zent 1984, Baxter 1995).

Reflektans kolorimetresi ile rengin belirlenmesi; Pekmez örneklerinin rengi, Minolta CR-300 (Osaka, Japan) reflektans kolorimetresi kullanılarak hiçbir ön işlem yapılmadan doğrudan ölçülmüştür. Kolorimetre cihazı her ölçümden önce beyaz plakaya karşı standardize edilmiştir. Parlaklık değeri olan L* (aydınlık/karanlık) ile a*(kırmızı/yeşil) ve b*(sarı/mavi) renk koordinatlarının değerleri belirlenmiş, ayrıca renk yoğunluğunu ifade eden C (kroma) ile renk tonunu gösteren h (hue) değerleri saptanmıştır.

3.2.6 Antioksidan madde ekstraksiyonu

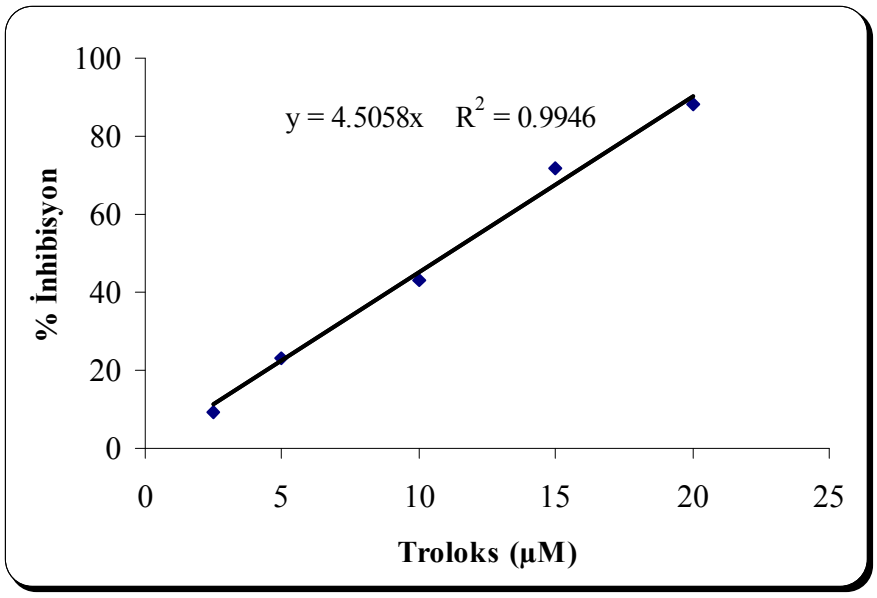
Antioksidan maddelerin ekstraksiyon aşamasında; 5 g pekmez, üzerine 25 mL % 80'lik aseton ilave edilerek 1 dk süreyle ultra turraks homojenizatör ile homojenize edilmiştir. Tekrar 25 mL % 80'lik aseton ilave edilerek 15 dk karıştırıcıda karıştırılmış ve Whatman 1 no'lu filtre kağıdında Buchner hunisinden vakum pompası yardımıyla süzülmüştür. Elde edilen filtrat, 45 ºC'de döner buharlaştırıcıda (R-3000 Buchi, İsviçre) asetonun % 90'ı uzaklaşıncaya kadar buharlaştırılmıştır. % 80'lik aseton ile 10 mL'ye tamamlanmış ekstraktlar kahverengi şişelere alınıp analiz süresine kadar -26 ºC'de depolanmıştır (Dewanto *et al.* 2002).

3.2.7 Antioksidan aktivite analizi

Keçiboynuzu pekmezinde antioksidan aktivitenin belirlenmesinde meyve ve sebzelerde yaygın olarak kullanılan TEAC (Trolox equivalent antioxidant activity) yönteminden yararlanılmıştır (Re *et al.* 1999).

Yöntemin prensibi; potasyum persülfat ($K_2S_2O_8$) ve ABTS (2,2'-azinobis-(3-etilbenzothiazoline-6-sülfonik asit)) çözeltilerinin karışımından oluşan $ABTS^{*+}$ radikalinin belirli zaman aralığında indirgenmesi esasına dayanmaktadır. Buna göre 1 mL radikal çözeltisi ile belli konsantrasyondaki örnek karıştırılmakta ve 734 nm dalga

boyunda 6 dk boyunca absorbans değerindeki değişim ölçülmektedir. Radikalin indirgenmesi absorbans değerinin yüzde inhibisyonu olarak ifade edilmektedir. 1 g/L konsantrasyonundaki antioksidan bileşik ile aynı inhibisyon yüzdesini veren, standart referans madde olarak kullanılan E vitamini analoğu olan Troloks'un konsantrasyonu (µmol/L) hesaplanmaktadır. Pekmezlerin antioksidan aktivite değerleri µmol Troloks/g cinsinden ifade edilmiştir. $ABTS^{*+}$ radikalinin farklı konsantrasyonlardaki Troloks (6-hydroxy-2,5,7,8-tetramethychroman-2-carboxylic acid) standardına karşı elde edilen % inhibisyon kurvesi Şekil 3.3 de gösterilmiştir.



Şekil 3.3 Troloks % inhibisyon kurvesi

3.2.8 Reaksiyon kinetiğinin hesaplanması

Kalite kriterlerinde meydana gelen değişim aşağıdaki matematiksel denklem ile gösterilmektedir.

$$\frac{dC}{dt} = kC^n$$

Bu eşitlikte *C* kalite faktörü; *t* zaman; k sıcaklığa bağlı hız sabiti; n ise reaksiyonun derecesini belirten kuvvet faktörüdür. d*C*/d*t* zamana karşı kalite faktöründeki değişimin

hızını ifade etmektedir. Sıfırıncı dereceden reaksiyon kinetiğine ait denklem aşağıdaki gibidir.

$C = kt + C_i$ $(y = ax+b)$

k: Sıfırıncı dereceden reaksiyonun hız sabiti
C_i: Başlangıç konsantrasyonu

3.2.9 Aktivasyon enerjisinin hesaplanması

Reaksiyonun sıcaklık derecesinden etkilenmesi, Arrhenius eşitliği kullanılarak hesaplanan aktivasyon enerjisi (E_a) ile belirlenmiştir (Labuza and Riboh 1982).

$k = k_0 . e^{-Ea/RT}$

k: Hız sabiti
k_0: Frekans faktörü
E_a: Aktivasyon enerjisi (kJ mol^{-1})
R: Gaz sabiti ($8.314x10^3$ kJ mol^{-1} K^{-1})
T: Sıcaklık (K)

Bu amaçla incelenen reaksiyona ilişkin k değerlerinin doğal logaritmaları (ln k) aritmetik skalalı bir grafiğin Y eksenine ve bu değerlere karşılık gelen sıcaklık (K) değerlerinin resiprokali (1/T), aynı grafiğin X eksenine işlenerek linear bir eğri elde edilmiştir. Bu eğriye regresyon analizi uygulanmış ve elde edilen denkleme ait eğim ile gaz sabiti çarpılarak aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır.

3.2.10 Q_{10} değerinin hesaplanması

Bir reaksiyonun sıcaklık derecesine bağımlılık düzeyini belirlemek için kullanılan Q_{10} değeri aşağıdaki eşitlikten yararlanılarak hesaplanmıştır (Labuza and Schmidl 1985);

$Q_{10} = (k_2/k_1)^{10/T_2-T_1}$

T_1, T_2: reaksiyonun gerçekleştiği sıcaklıklar (K)

k_1: T_1 sıcaklığında gerçekleşen reaksiyona ait hız sabiti

k_2: T_2 sıcaklığında gerçekleşen reaksiyona ait hız sabiti

3.2.11 İstatistik değerlendirme

Keçiboynuzu pekmezinin depolanması sırasında incelenen özellikler (HMF, pH, briks, a_w, esmerleşme indeksi (A_{420}), CIE renk değerleri (L*, a*, b*, C, h), antioksidan aktivite düzeyi) her bir sıcaklıkta ayrı ayrı tek yönlü varyans analizi (one way – ANOVA) tekniği kullanılarak değerlendirilmiştir. Tüm analizler 2 tekerrürlü olarak yürütülmüş ve sonuçlar aritmetik ortalama ± ortalamanın standart hatası (SE) şeklinde verilmiştir. Ortalamalar arasındaki farklılıklar ise Duncan çoklu karşılaştırma testi ile belirlenmiştir. İstatistik değerlendirmede MINITAB 14.0 ve SPSS 9.05 paket programlarından yararlanılmıştır.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

4.1 Keçiboynuzu Pekmezinin Bazı Analitik Özelliklerinin Depolama Süresince Değişimi

Keçiboynuzu pekmezi 4 farklı sıcaklıkta depolanmış ve depolama süresince bazı analitik özelliklerindeki değişim incelenmiştir. Keçiboynuzu pekmezinin depolanması sonucunda pH değerinde meydana gelen değişim ise Çizelge 4.1'de gösterilmektedir. Keçiboynuzu pekmezinin başlangıç pH değeri 5.39 olarak belirlenmiş ve depolama süresince bu değerin 5ºC hariç tüm sıcaklıklarda belirgin bir şekilde düştüğü gözlenmiştir.

Çizelge 4.1 Keçiboynuzu pekmezinde depolama süresince pH değeri değişimi*

Depolama süresi (Hafta)	Sıcaklık (ºC)			
	5	25	35	45
0	5.39 ± 0.04	5.39 ± 0.04 A	5.39 ± 0.04 A	5.39 ± 0.04 A
1	-	-	-	5.32 ± 0.04 A
2	-	-	5.36 ± 0.02 A	5.23 ± 0.03 B
3	-	-	-	5.17 ± 0.04 BC
4	5.38 ± 0.02	5.35 ± 0.02 ABC	5.32 ± 0.05 AB	5.12 ± 0.02CD
5	-	-	-	5.09 ± 0.01 CDE
6	-	-	5.28 ± 0.02 ABC	5.05 ± 0.03 DEF
7	-	-	-	5.01 ± 0.01 EF
8	5.39 ± 0.05	5.36 ± 0.01 AB	5.23 ± 0.03 BCD	4.99 ± 0.02 F
10	-	-	5.17 ± 0.02 CDE	-
12	5.40 ± 0.02	5.32 ± 0.04ABCD	5.14 ± 0.03 DE	-
14	-	-	5.09 ± 0.06 E	-
16	5.40 ± 0.01	5.28 ± 0.01 AB	5.08 ± 0.04 E	-
20	5.39 ± 0.02	5.27 ± 0.01CDE	-	-
24	5.37 ± 0.02	5.29 ± 0.02 BCDE	-	-
28	5.39 ± 0.05	5.25 ± 0.05 DE	-	-
32	5.38 ± 0.01	5.21 ± 0.02 E	-	-
% Değişim	-0.19	-3.34	-5.75	-7.42

* Aynı sütundaki farklı büyük harfler hafta ortalamaları arasındaki farkın önemli olduğunu ifade etmektedir ($p<0.05$).

5 ºC'de 32 hafta sonunda bu düşüş % 0.19 iken, 25 ºC' de % 3.34, 35ºC'de 16 hafta sonunda % 5.75, 45 ºC'de 8 hafta sonunda ise % 7.42 düzeyinde gerçekleşmiştir.

İstatistiksel açıdan yalnızca 25º, 35º ve 45 ºC'deki pH değişimlerin önemli olduğu belirlenmiştir ($p<0.05$). Bu değişimin Maillard reaksiyonu sonucu ortaya çıkan organik asitlerden (formik asit, asetik asit gibi) kaynaklanabileceği tahmin edilmektedir. Ayrıca en düşük pH değerinin özellikle 45 ºC'de tespit edilmesi enzimatik olmayan esmerleşme reaksiyonunun en hızlı bu sıcaklıkta gerçekleştiğini ortaya koymaktadır.

Keçiboynuzu pekmezinde depolama sürecinde suda çözünen kuru madde değerleri de belirlenmiş ve bu değerler Çizelge 4.2'de sunulmuştur. 69.5 ºBx olarak belirlenen başlangıç briks değerinin depolama sonunda 4 sıcaklıkta da değişmediği saptanmıştır.

Çizelge 4.2 Keçiboynuzu pekmezinde depolama süresince briks değeri değişimi

Depolama süresi (Hafta)	Sıcaklık (ºC)			
	5	25	35	45
0	69.50 ± 0.25	69.50 ± 0.25	69.50 ± 0.25	69.50 ± 0.25
1	-	-	-	69.75 ± 0.25
2	-	-	69.50 ± 0.25	69.50 ± 0.50
3	-	-	-	69.50 ± 0.25
4	69.63 ± 0.13	69.25 ± 0.25	69.50 ± 0.00	69.75 ± 0.25
5	-	-	-	69.50 ± 0.25
6	-	-	69.50 ± 0.25	69.50 ± 0.00
7	-	-	-	69.50 ± 0.00
8	69.25 ± 0.25	69.50 ± 0.00	69.25 ± 0.25	69.50 ± 0.25
10	-	-	69.25 ± 0.00	-
12	69.25 ± 0.25	69.63 ± 0.13	69.50 ± 0.25	-
s	-	-	69.50 ± 0.25	-
16	69.13 ± 0.13	69.25 ± 0.25	69.50 ± 0.00	-
20	69.25 ± 0.25	69.25 ± 0.25	-	-
24	69.50 ± 0.00	69.50 ± 0.00	-	-
28	69.38 ± 0.13	69.38 ± 0.13	-	-
32	69.50 ± 0.25	69.50 ± 0.25	-	-
% Değişim	0.00	0.00	0.00	0.00

Ayrıca Maillard reaksiyon hızını etkilediği bildirilen su aktivite değeri de araştırılmış ve bu değer depolama başlangıcında 0.598 olarak belirlenmiştir. Su aktivite değeri 5 ºC'de 32 hafta sonunda 0.602, 25 ºC'de 32 hafta sonunda 0.605, 35 ºC'de 16 hafta sonunda

0.606, 45 ºC'de 8 hafta sonunda ise 0.608 değerine ulaşmıştır (Çizelge 4.3). Su aktivitesi değerindeki değişimin 4 farklı sıcaklıkta da istatistik olarak önemli olmadığı belirlenmiştir ($p > 0.05$).

Çizelge 4.3 Keçiboynuzu pekmezinde depolama süresince su aktivitesi değeri değişimi

Depolama süresi (Hafta)	Sıcaklık (ºC)			
	5	25	35	45
0	0.598 ± 0.019	0.598 ± 0.019	0.598 ± 0.019	0.598 ± 0.019
1	-	-	-	0.600 ± 0.001
2	-	-	0.603 ± 0.003	0.610 ± 0.001
3	-	-	-	0.604 ± 0.004
4	0.610 ± 0.009	0.605 ± 0.011	0.602 ± 0.005	0.612 ± 0.003
5	-	-	-	0.605 ± 0.017
6	-	-	0.605 ± 0.008	0.610 ± 0.002
7	-	-	-	0.611 ± 0.001
8	0.609 ± 0.003	0.605 ± 0.009	0.608 ± 0.008	0.608 ± 0.008
10	-	-	0.610 ± 0.011	-
12	0.606 ± 0.012	0.592 ± 0.012	0.604 ± 0.010	-
14	-	-	0.608 ± 0.006	-
16	0.610 ± 0.005	0.601 ± 0.009	0.606 ± 0.006	-
20	0.606 ± 0.008	0.597 ± 0.009	-	-
24	0.609 ± 0.017	0.611 ± 0.009	-	-
28	0.607 ± 0.013	0.609 ± 0.005	-	-
32	0.602 ± 0.002	0.605 ± 0.008	-	-
% Değişim	0.67	1.17	1.34	1.67

Ekşi ve Artık (1986) keçiboynuzu pekmezinin suda çözünür kuru madde miktarının 68.5-79.4 g/100g, pH değerinin ise 5.3-5.7 aralığında olduğunu belirlemişlerdir. Elde edilen bulguların bu çalışmadaki veriler ile uyumlu olduğu görülmektedir.

Pekmezlerde yürütülen çalışmalarda su aktivitesinin belirlendiği çalışmalara rastlanmamıştır ancak depolama süresince keçiboynuzu pekmezinde saptanan su aktivite değerinin (0.598-0.612) literatürlerde belirtilen Maillard reaksiyon hızının en yüksek seviyede gerçekleştiği aralıkta (0.600-0.700) olduğu görülmektedir.

Yumlu (2006) tarafından organik üzüm pekmezinin geliştirilmesi üzerine yapılan çalışmada pekmezin depolama süresince pH değerindeki değişim incelenmiştir. Başlangıç pH değeri 5.40 iken bu değerin 100 gün depolama sonunda 4 °C'de 5.19, 20 °C'de 5.12, 30 °C'de 4.96, 35 °C'de ise 4.71 değerine ulaştığı tespit edilmiştir.

Tosun and Üstün (2003) zile pekmezinde pH değerinin ilk 4 ay sonunda arttığını, 8 ay sonunda ise başlangıç değerinin altına düştüğünü tespit etmişlerdir.

Aslanova (2005) ise 10º, 20º ve 37 ºC olmak üzere 3 farklı sıcaklıkta 6 ay boyunca depolanan 4 çeşit reçelde (çilek, kayısı, vişne ve gül) enzimatik olmayan esmerleşme reaksiyonu sonucu depolama süresi ve sıcaklığına bağlı olarak pH değerinde ve briks değerlerinde önemli bir değişim gözlenmediğini belirtmektedir.

Martins *et al.* (2001) kinetik model üzerine yürüttüğü çalışma sonucu düşük pH (5.5) değerinde Maillard reaksiyonunun 1-2 enolizasyon yolunu, yüksek pH (6.8) değerinde ise 2-3 enolizasyon yolunu tercih ettiğini belirtmişlerdir.

4.2 Keçiboynuzu Pekmezinde Hidroksimetilfurfural Oluşumu

Farklı sıcaklıklarda depolanan keçiboynuzu pekmezinde enzimatik olmayan esmerleşme reaksiyonları sonucu belirlenen HMF miktarları Çizelge 4.4'de görülmektedir.

Depolama başlangıcında 19.6 mg/kg olarak belirlenen HMF konsantrasyonu 5°, 25°, 35° ve 45 °C'de depolama sonunda sırasıyla 20.8 mg/kg, 32.3 mg/kg, 111.9 mg/kg ve 179.8 mg/kg değerlerine ulaşmıştır.

Çizelge 4.4 Farklı sıcaklıklarda depolanan keçiboynuzu pekmezinde HMF oluşumu*

Depolama süresi (Hafta)	HMF (mg/kg)			
	5ºC	25ºC	35ºC	45ºC
0	19.6 ± 0.6	19.6 ± 0.6 D	19.6 ± 0.6 E	19.6 ± 0.6 G
1	-	-	-	42.4 ± 5.0 FG
2	-	-	29.1 ± 1.2 E	65.9 ± 2.4 EF
3	-	-	-	79.5± 3.0 DE
4	19.6 ± 1.2	22.0 ± 0.6 CD	36.5 ± 2.7 DE	102.7 ± 13.1 CD
5	-	-	-	120.8 ± 13.4 BC
6	-	-	44.2 ± 3.3 DE	140.4 ± 9.8 B
7	-	-	-	144.8 ± 11.9 B
8	19.6 ± 0.6	23.1 ± 0.6 CD	56.1 ± 5.0CD	179.8 ± 14.8 A
10	-	-	70.6 ± 7.7 BC	-
12	19.6 ± 1.2	23.7 ± 1.2 BCD	83.1 ± 12.5 B	-
14	-	-	94.7 ± 11.0 AB	-
16	19.9 ± 0.9	27.9 ± 1.8 ABC	111.9 ± 11.6 A	-
20	20.2 ± 1.2	29.4 ± 2.1 AB	-	-
24	20.2 ± 0.6	29.7 ± 2.4 AB	-	-
28	20.8 ± 1.2	30.3 ± 3.0 A	-	-
32	20.8 ± 0.6	32.3 ± 2.1 A	-	-
% Değişim	6.12	64.80	470.92	817.35

* Aynı sütundaki farklı büyük harfler hafta ortalamaları arasındaki farkın önemli olduğunu ifade etmektedir ($p<0.01$).

Tarım ve Köyişleri Bakanlığı'nın 15.06.2007 tarihli resmi gazetesinde yayımlanan 26553 sayılı üzüm pekmezi tebliğine göre; pekmezlerde 75 mg/kg HMF oluşumuna izin verilmekteyken keçiboynuzu pekmezine ilişkin herhangi bir yasal düzenleme bulunmamaktadır. Bu nedenle üzüm pekmezi ile kıyaslandığında; HMF konsantrasyonu süre ve sıcaklığa bağlı olarak artarak 35 °C'de 12 hafta sonunda, 45 °C' de ise 3 hafta sonunda üzüm pekmezi için verilen yasal limiti oldukça aşmaktadır. 5° ve 25 °C'de 32 hafta depolama sonunda belirlenen HMF konsantrasyonları ise yasal limitlere uyum göstermektedir.

5 °C'de depolanan keçiboynuzu pekmezlerindeki HMF konsantrasyonu depolama süresince önemli bir değişim göstermezken ($p>0.05$), 25°, 35° ve 45 °C'de depolananlarda önemli bir artış belirlenmiştir ($p<0.01$).

Nitekim keçiboynuzu pekmezinde sıcaklık artışı ile birlikte furfural ve hidroksimetilfurfural miktarında artış olduğu Akkan *et al*. (2001) tarafından da tespit edilmiştir.

HMF oluşumunun proses koşullarına ve konsantrasyon düzeyine göre farklılık gösterdiği bildirilmektedir. Taze üzüm şırasında 15 mg/L düzeyinde saptanan HMF miktarının, bakır kaplarda uygulanan ısıl işlem sonucunda; % 35 konsantre edilmiş üründe 216 mg/L'ye, % 60 konsantre edilmiş üründe 391 mg/L'ye, % 70 konsantre edilmiş üründe ise 592 mg/L'ye yükseldiği, çelik kaplarda ise % 60 konsantre edilmiş üründe 448 mg/L düzeyine yükseldiği saptanmıştır (Piva *et al.* 2008).

Golden Delicious ve Amasya çeşitlerinden üretilmiş elma suyu konsantrelerinde HMF düzeyinin depolama boyunca 5° ve 20 °C' de önemli bir değişim göstermediği, 37 °C' de ise oldukça yüksek değerlere ulaştığı belirtilmektedir. Özellikle Golden Delicious çeşidinden üretilmiş elma suyu konsantresinde 37 °C' de 65, 70 ve 75 °Bx değerlerinde başlangıç HMF değerleri sırasıyla 0.17, 0.18 ve 0.62 mg/kg iken 4 ay depolama süresi sonunda 706.32, 835.87, 962.82 mg/kg değerlerine ulaşmıştır (Burdurlu 2001).

Reçellerde ve meyve içeren bebek mamalarında yürütülen bir çalışmada HMF miktarındaki değişim 20 °C'de 12 ay depolama süresi sonunda çok düşük düzeyde gerçekleşmişken, 35 °C'de oldukça yüksek düzeyde gerçekleşmiştir (Rada-Mendoza *et al.* 2004).

Solomon *et al.* (1995) tarafından ise portakal sularının 8 °C'de 52 gün boyunca depolanmaları sonucunda HMF düzeyinde bir değişim gözlenmediği belirlenmiştir.

Ayrıca Kuş *et al.* (2005) tarafından HMF düzeyi çeşitli meyve konsantrelerinde 0.4-0.5 mg/kg, domates ve biber salçasında 0.4-18 mg/kg olarak belirlenmişken ısıl işlem görmüş meyve sularında 12.8-3500 mg/kg gibi oldukça farklı değer aralığında saptanmıştır.

Zile pekmezinde depolama süresince enzimatik olmayan esmerleşme reaksiyonunun incelendiği bir çalışmada 8 ay sonunda esmerleşmenin gerçekleşmesiyle HMF düzeyinde istatistik açıdan önemli düzeyde bir artış belirlenmiştir (Tosun and Üstün 2003).

4.3 Keçiboynuzu Pekmezinde Renk Değişiminin Değerlendirilmesi

5º, 25º, 35º ve 45 ºC olmak üzere 4 farklı sıcaklıkta depolanan keçiboynuzu pekmezinde rengin değişimi esmerleşme indeksi (A_{420}) ve reflektans kolorimetresi ile saptanan CIE L*, a*, b*, C ve h parametrelerine göre değerlendirilmiştir.

4.3.1 Esmerleşme indeksi (A_{420}) ile renk değişiminin değerlendirilmesi

Depolama süresince keçiboynuzu pekmezinde esmerleşme indeks değeri (A_{420}) belirlenmiş, bu değişime ait bulgular ise Çizelge 4.5' de verilmiştir. Bu verilere göre keçiboynuzu pekmezinde esmerleşme indeksi 32 hafta sonunda 5 ºC'de % 14 oranında, 25 ºC'de % 102 oranında, 16 hafta sonunda ise 35 ºC'de % 238 oranında artış göstermiştir. Başlangıç absorbans değeri 0.272 olan keçiboynuzu pekmezinde en kısa sürede en fazla esmerleşme 45°C'de gerçekleşmiş ve 8 hafta sonunda % 333'lük artışla 1.179 değerine ulaşmıştır. Bu değerlere göre esmerleşme indeksinin süre ve depolama sıcaklığı ile doğru orantılı olarak arttığı tespit edilmiştir. Ayrıca 25°, 35° ve 45 °C'de depolanan pekmezlerde depolama süresince esmerleşme indeksinde gerçekleşen değişim istatistik açıdan önemli bulunmuştur ($p<0.01$).

Burdurlu (2001), Golden Delicious ve Amasya çeşitlerinden üretilmiş elma suyu konsantrelerinin farklı sıcaklıklarda depolanması süresince A_{420} değerinde en yüksek artışın 37 °C'de gerçekleştiğini, bunu 20° ve 5 °C sıcaklıklardaki değişimin izlediğini bildirmektedir.

Çizelge 4.5 Farklı sıcaklıklarda depolanan keçiboynuzu pekmezinde esmerleşme indeksi (A_{420})*

Depolama süresi (Hafta)	Sıcaklık (ºC)			
	5	25	35	45
0	0.272 ± 0.007	0.272 ± 0.007 E	0.272 ± 0.007 H	0.272 ± 0.007 G
1	-	-	-	0.471 ± 0.030 F
2	-	-	0.375 ± 0.021 GH	0.546 ± 0.028 EF
3	-	-	-	0.656 ± 0.049 DE
4	0.283 ± 0.018	0.323 ± 0.028 DE	0.444 ± 0.034 FG	0.792 ± 0.067 CD
5	-	-	-	0.878 ± 0.045 C
6	-	-	0.518 ± 0.031 EF	0.938 ± 0.051 BC
7	-	-	-	1.036 ± 0.056 AB
8	0.284 ± 0.016	0.374 ± 0.022 CD	0.629 ± 0.033 DE	1.179 ± 0.059 A
10	-	-	0.674 ± 0.041 CD	-
12	0.290 ± 0.009	0.383 ± 0.033 CD	0.761 ± 0.028 BC	-
14	-	-	0.834 ± 0.052 AB	-
16	0.296 ± 0.016	0.440 ± 0.004 BC	0.919 ± 0.058 A	-
20	0.298 ± 0.016	0.461 ± 0.040 ABC	-	-
24	0.298 ± 0.021	0.506 ± 0.022 AB	-	-
28	0.304 ± 0.013	0.532 ± 0.046AB	-	-
32	0.309 ± 0.013	0.549 ± 0.034 A	-	-
% Değişim	14	102	238	333

* Aynı sütundaki farklı büyük harfler hafta ortalamaları arasındaki farkın önemli olduğunu ifade etmektedir ($p<0.01$).

4.3.2 CIE sistemi ile renk değişiminin değerlendirilmesi

Keçiboynuzu pekmezinin farklı sıcaklıklarda depolanması sonucu CIE L*, a*, b*, C ve h değerlerindeki değişim belirlenmiş, bu değerlere ait veriler ise Çizelge 4.6'da verilmiştir.

Keçiboynuzu pekmezinde başlangıç L* (parlaklık) değeri 19.43 iken 5 ºC'de 32 hafta sonunda 19.30, 25 ºC'de 32 hafta sonunda 19.26, 35 ºC'de 16 hafta sonunda 19.23 ve 45 ºC'de ise 8 hafta sonunda 19.20 değerine düşmüştür. L* değerinde en az değişimin % 0.67'lik bir düşüş ile 5 ºC'de gözlendiği, 25º, 35º ve 45 ºC'de ise sırasıyla % 0.87, % 1.03, % 1.18'lik bir azalmanın gerçekleştiği saptanmıştır.

Çizelge 4.6 Keçiboynuzu pekmezinin farklı sıcaklıklarda depolanması süresince belirlenen CIE L* a* b* C ve h değerleri♦

Süre (Hafta)	Sıcaklık (°C)									
	5					25				
	L*	a*	b*	C	h	L*	a*	b*	C	h
0	19.43 ± 0.01 AB	0.77 ± 0.02	0.47 ± 0.02	0.91 ± 0.03	31.21 ± 0.36	19.43 ± 0.01 AB	0.77 ± 0.02	0.47 ± 0.02	0.91 ± 0.03	31.21 ± 0.36
4	19.45 ± 0.02 A	0.79 ± 0.10	0.45 ± 0.04	0.91 ± 0.07	30.05 ± 5.37	19.46 ± 0.01 A	0.74 ± 0.04	0.49 ± 0.01	0.89 ± 0.04	33.48 ± 0.74
8	19.48 ± 0.03 A	0.79 ± 0.02	0.43 ± 0.03	0.90 ± 0.03	28.58 ± 0.90	19.46 ± 0.02 A	0.73 ± 0.04	0.51 ± 0.04	0.89 ± 0.01	34.96 ± 3.41
12	19.43 ± 0.03 AB	0.73 ± 0.02	0.42 ± 0.03	0.85 ± 0.04	29.89 ± 1.08	19.40 ± 0.03 ABC	0.70 ± 0.03	0.48 ± 0.03	0.85 ± 0.01	34.79 ± 2.43
16	19.39 ± 0.01 B	0.76 ± 0.00	0.40 ± 0.01	0.86 ± 0.01	27.47 ± 0.45	19.36 ± 0.02 BCD	0.68 ± 0.03	0.48 ± 0.01	0.83 ± 0.02	35.42 ± 1.80
20	19.32 ± 0.01 C	0.70 ± 0.01	0.43 ± 0.01	0.82 ± 0.01	31.17 ± 0.63	19.33 ± 0.05 CD	0.71 ± 0.01	0.49 ± 0.04	0.86 ± 0.03	34.61 ± 2.25
24	19.31 ± 0.01 C	0.68 ± 0.00	0.39 ± 0.01	0.78 ± 0.00	29.47 ± 0.22	19.39 ± 0.04 ABC	0.73 ± 0.05	0.43 ± 0.02	0.84 ± 0.03	30.67 ± 2.75
28	19.30 ± 0.01 C	0.70 ± 0.02	0.36 ± 0.03	0.79 ± 0.01	26.98 ± 2.28	19.32 ± 0.03 CD	0.69 ± 0.07	0.40 ± 0.01	0.79 ± 0.06	30.52 ± 1.49
32	19.30 ± 0.02 C	0.71 ± 0.00	0.42 ± 0.03	0.83 ± 0.02	30.31 ± 1.50	19.26 ± 0.04 D	0.71 ± 0.01	0.41 ± 0.01	0.82 ± 0.02	29.90 ± 0.22
% Değişim	-0.67	-7.79	-10.64	-8.89	-2.88	-0.87	-7.79	-12.77	-9.89	-4.20

♦ Aynı sütundaki farklı büyük harfler hafta ortalamaları arasındaki farkın önemli olduğunu ifade etmektedir ($p<0.05$).

Çizelge 4.6 Keçiboynuzu pekmezinin farklı sıcaklıklarda depolanması süresince belirlenen CIE L* a* b* C ve h değerleri♦ (devam)

Süre (Hafta)	Sıcaklık (°C)									
	35					45				
	L*	a*	b*	C	h	L*	a*	b*	C	h
0	19.43 ± 0.01 AB	0.77 ± 0.02	0.47 ± 0.02 A	0.91 ± 0.03	31.21 ± 0.36	19.43 ± 0.01 A	0.77 ± 0.02	0.47 ± 0.02 A	0.91 ± 0.03 A	31.21 ± 0.36 A
1	-	-	-	-	-	19.40 ± 0.01 AB	0.79 ± 0.06	0.47 ± 0.01A	0.92 ± 0.05 A	31.29 ± 2.34 A
2	19.44 ± 0.04A	0.76 ± 0.04	0.46 ± 0.02 A	0.88 ± 0.04	31.15 ± 0.00	19.39 ± 0.02 B	0.81 ± 0.01	0.47 ± 0.01 A	0.93 ± 0.02 A	30.00 ± 0.11 A
3	-	-	-	-	-	19.34 ± 0.02 C	0.80 ± 0.01	0.46 ± 0.01 A	0.92 ± 0.01 A	29.75 ± 0.285 A
4	19.46 ± 0.01 A	0.75 ± 0.02	0.46 ± 0.00 A	0.88 ± 0.02	31.54 ± 0.60	19.29 ± 0.01 D	0.79 ± 0.01	0.42 ± 0.02 AB	0.89 ± 0.02 AB	27.89 ± 0.64 AB
5	-	-	-	-	-	19.27 ± 0.01 DE	0.78 ± 0.04	0.38 ± 0.03 BC	0.87 ± 0.02 AB	26.02 ± 2.75 ABC
6	19.41 ± 0.03 ABC	0.74 ± 0.02	0.45 ± 0.01 A	0.86 ± 0.02	31.17 ± 0.01	19.25 ± 0.01 E	0.80 ± 0.05	0.34 ± 0.03 CD	0.87 ± 0.04 AB	23.09 ± 2.78 BC
7	-	-	-	-	-	19.21 ± 0.01 F	0.75 ± 0.05	0.31 ± 0.00 D	0.81 ± 0.04 BC	22.65 ± 1.10 BC
8	19.38 ± 0.03 BC	0.74 ± 0.03	0.46 ± 0.04 A	0.87 ± 0.00	31.77 ± 2.99	19.20 ± 0.02 F	0.73 ± 0.01	0.29 ± 0.01 D	0.78 ± 0.01 C	21.18 ± 0.39 C
10	19.36 ± 0.00 CD	0.70 ± 0.01	0.43 ± 0.05AB	0.82 ± 0.01	31.58 ± 3.23	-	-	-	-	-
12	19.31 ± 0.00 DE	0.72 ± 0.03	0.40 ± 0.01 ABC	0.83 ± 0.03	28.79 ± 0.68	-	-	-	-	-
14	19.28 ± 0.01 EF	0.71 ± 0.03	0.35 ± 0.03 C	0.78 ± 0.04	25.87 ± 0.47	-	-	-	-	-
16	19.23 ± 0.01 F	0.72 ± 0.03	0.36 ± 0.00 BC	0.80 ± 0.03	26.32 ± 0.93	-	-	-	-	-
% Değişim	-1.03	-6.49	-23.40	-11.11	-15.67	-1.18	-5.19	-38.29	-13.33	-32.14

♦ Aynı sütundaki farklı büyük harfler hafta ortalamaları arasındaki farkın önemli olduğunu ifade etmektedir ($p<0.05$).

Buna göre esmerleşme düzeyi ve sıcaklık artışıyla pekmezin parlaklığının azaldığı ve bu değişimin tüm sıcaklıklarda istatistik açıdan önem taşıdığı belirlenmiştir ($p<0.05$). Aynı şekilde kırmızı tonunu ifade eden + a değerinde de benzer değişim gözlenmiş 5º, 25º, 35º ve 45 ºC' de sırasıyla % 7.79, % 7.79, % 6.49 ,% 5.19 oranında azalma belirlenmiştir. Ancak bu değişimin istatistik olarak önemli olmadığı saptanmıştır ($p>0.05$).

Başlangıç değeri 0.47 olan +b değeri ise 5º, 25º, 35º ve 45 ºC' de depolama sonunda sırasıyla 0.42, 0.41, 0.36, 0.29 değerlerine düşmüştür. Buna göre sarılığın ifadesi olan +b değerinde sırasıyla % 10.64, % 12.77, % 23.40 ve % 38.29 azalma tespit edilmiş ayrıca +b değerindeki değişimin 35º ve 45 ºC' de istatistik açıdan önemli olduğu belirlenmiştir ($p<0.05$). + a ve + b parametrelerinden yararlanılarak elde edilen chroma ve hue değerlerinde de azalma meydana gelmiştir. Çizelge 4.6' da görüldüğü gibi C ve h değerlerinde gerçekleşen değişimin yalnızca 45 ºC' de önemli olduğu tespit edilmiştir ($p<0.05$).

Burdurlu (2001) tarafından farklı briks derecelerinde depolanan elma suyu konsantresinde sıcaklık artışıyla +a değerinde önemli düzeyde bir azalma tespit edilmişken, armut püresinde yapılan bir çalışmada esmerleşme ile birlikte +a değerinde artış belirlenmiştir (Ibarz *et al.* 1999).

Bilindiği gibi L* değeri gıdalarda esmerleşme indeksi olarak kullanılmaktadır (Aguilera *et al.* 1987, Lozano and Ibarz 1997). Piva *et al.* (2008) de üzüm şırasında evaporasyon işlemi sonucu Maillard reaksiyonu ile renkteki değişimi incelerken L* ve h değerlerinden yararlanmışlardır. Başlangıç L* değeri 28.77 olan üzüm şırasının bakır kaplarda ısıl işlem sonucu % 35 konsantre edilmiş üründe 23.40, % 60 konsantre edilmiş üründe 18.98, % 70 konsantre edilmiş üründe ise 14.3 değerine, çelik kap kullanıldığında ise 20.26 değerine düştüğünü saptamışlardır.

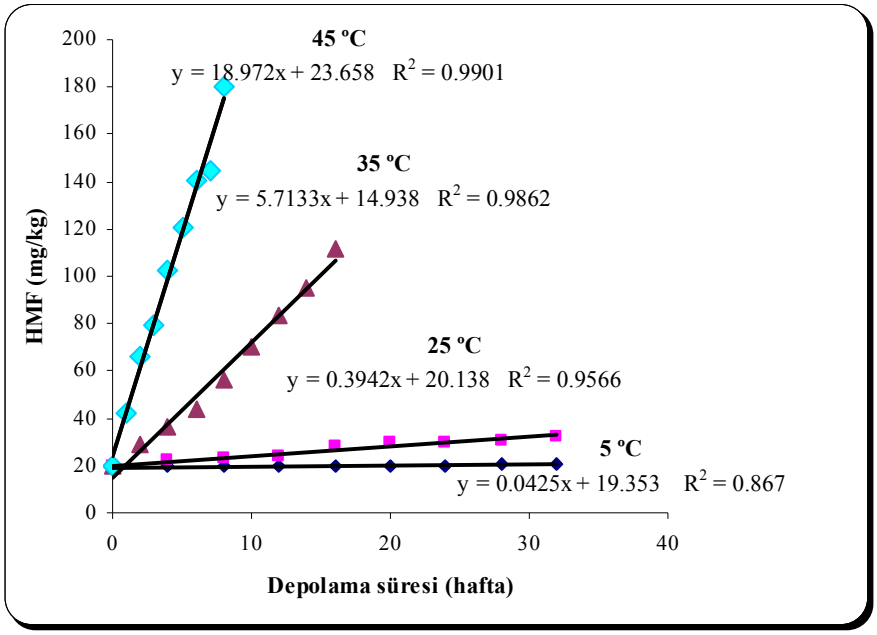
Zile pekmezinde depolama süresince enzimatik olmayan esmerleşme reaksiyonu incelenmiş, 8 ay sonunda L* değerinde düşüş, buna paralel olarak a* ve b* değerlerinde ise artış belirlenmiştir (Tosun and Üstün 2003).

Aslanova (2005), 10º, 20º ve 37 ºC olmak üzere 3 farklı sıcaklıkta 6 ay boyunca depolanan 4 çeşit reçelde (çilek, kayısı, vişne ve gül) enzimatik olmayan esmerleşme reaksiyonunu incelemiş ve vişne reçeli hariç tüm reçel çeşitlerinde her 3 sıcaklıkta L* değerinin azaldığını tespit etmiştir.

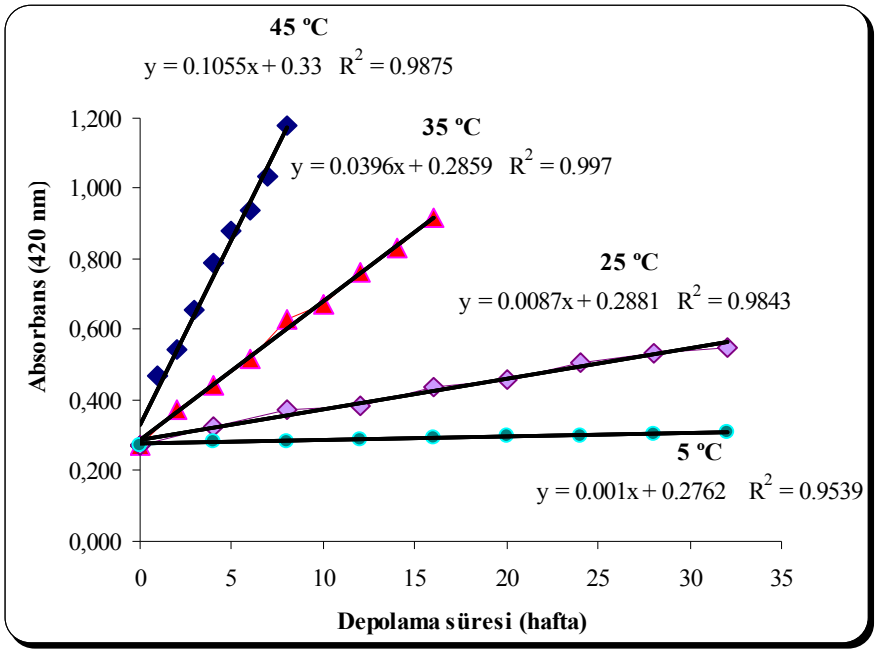
Garza *et al.* (1999) Maillard reaksiyonu sonucu b* değerinin azaldığını, Damasceno *et al.* (2008) ise durultulmuş elma suyunda sıcaklık arttıkça b* değerinin arttığını, a* değerinin yüksek sıcaklıklarda artış, daha düşük sıcaklıklarda (88 ºC) ise azalış gösterdiğini belirtmektedir.

4.4 Keçiboynuzu Pekmezinde Esmerleşme ve HMF Oluşum Kinetiği

Gıdaların depolanması sırasında gözlenen kimyasal esmerleşme reaksiyonlarının daha çok Maillard reaksiyonundan kaynaklandığı aktarılmaktadır (Ibarz *et al*. 1990). Bu nedenle keçiboynuzu pekmezinde reaksiyon kinetiği incelenen kimyasal esmerleşme reaksiyonu Maillard reaksiyonu olarak ele alınmış; esmerleşme indeksi ile HMF miktarlarındaki değişimlerden yararlanılmıştır. Elde edilen veriler depolama süresine karşı grafiğe aktarıldığında doğrusal bir hat elde edilmiş ve reaksiyonunun sıfırıncı dereceden kinetik modele göre gerçekleştiği belirlenmiştir (Şekil 4.1, 4.2). Reaksiyona ilişkin kinetik parametreler ise Çizelge 4.7' de gösterilmektedir.



Şekil 4.1 Farklı sıcaklıklarda depolanan keçiboynuzu pekmezinde HMF oluşumu



Şekil 4.2 Farklı sıcaklıklarda depolanan keçiboynuzu pekmezinde esmerleşme indeksi değişimi

Çizelge 4.7 Farklı sıcaklıklarda depolanan keçiboynuzu pekmezinde HMF oluşumu ve esmerleşme indeksine (A_{420}) ilişkin kinetik parametreler

Parametre	Sıcaklık (ºC)	Hız sabiti, k (hafta^{-1})	k_0 (hafta^{-1})	E_a (kj mol^{-1})
HMF	5	0.0420 (*0.8670*)*	41.29	102.67
	25	0.3944 (*0.9577*)	41.06	
	35	5.7122 (*0.9862*)	41.26	
	45	18.9710 (*0.9902*)	41.22	
A_{420}	5	0.0010 (*0.9539*)	25.94	75.86
	25	0.0087 (*0.9843*)	26.28	
	35	0.0396 (*0.9970*)	25.97	
	45	0.1055 (*0.9875*)	26.04	

* Keçiboynuzu pekmezinde HMF oluşumu ve esmerleşme indeksine (A_{420}) ait determinasyon katsayıları

Sıcaklığın; A_{420} ve HMF oluşumundaki etkisinin saptanması amacıyla elde edilen veriler Arrhenius grafiğine işlenerek (EK 1; Şekil 1,2) Maillard reaksiyonuna ait aktivasyon enerjileri (E_a) ve Q_{10} değerleri hesaplanmıştır (Çizelge 4.8).

Çizelge 4.8 Farklı sıcaklıklarda depolanan keçiboynuzu pekmezinde HMF oluşumu ve esmerleşme indeksine (A_{420}) ilişkin Q_{10} değerleri

Parametre	Q_{10}					
	5º-25º C	5º-35º C	5º-45º C	25º-35º C	25º-45º C	35º-45º C
HMF	3.06	5.14	4.61	14.48	6.94	3.32
A_{420}	2.95	3.41	3.20	4.55	3.48	2.66

Farklı sıcaklıklarda depolanan keçiboynuzu pekmezinde HMF oluşumuna ait aktivasyon enerjisi (E_a) 102.67 kj mol^{-1} olarak belirlenirken esmerleşme indeksine ait E_a değeri 75.86 kj mol^{-1} olarak belirlenmiştir. Her bir özelliğe ait Q_{10} değerleri incelendiğinde keçiboynuzu pekmezinde esmerleşme indeksindeki artışın, sıcaklığın 25 ºC'den 35 ºC'ye yükseltilmesiyle en yüksek değere ulaştığı ve reaksiyon hızını 4.55 kat artırdığı gözlenmiştir. Aynı şekilde HMF oluşum hızı da 25º-35 ºC aralığında 14.48 kat artarak oldukça yüksek değerlere ulaşmıştır.

Literatürde keçiboynuzu pekmezinin renk ve HMF değerlerinin sıcaklık ile ilişkisini gösteren E_a ve Q_{10} değerleri ile ilgili herhangi bir çalışmaya rastlanmamış bu nedenle benzer ürünlerin depolanması ve ısıl işlemi sonunda elde edilen verilere değinilmiştir.

Ananas suyu kalitesine ısıl işlemin etkisinin incelendiği bir çalışmada HMF oluşumu ile esmerleşme indeksi (A_{420}) değişiminin sıfırıncı dereceden reaksiyon kinetiğine uygun olarak ilerlediği belirlenmiştir. Bu çalışmada HMF oluşum kinetiğine ait aktivasyon enerjisi 29.401 kj mol^{-1} olarak tespit edilmişken, esmerleşme indeksi (A_{420}) değişimine ait aktivasyon enerjisi 42.794 kj mol^{-1} olarak belirlenmiştir. Reaksiyon sırasında sakkarozun hidrolize olarak Maillard reaksiyonu substratlarından glikoz ve fruktozun açığa çıktığı bu nedenle HMF oluşum hızının sıcaklık arttıkça arttığı belirtilmektedir (Rattanathanalerk *et al.* 2005).

Esmerleşme indeksi değişimi Beveridge and Harrison (1984) tarafından armut suyunda, Cohen *et al.* (1998) tarafından ise elma suyunda incelenmiş ve her iki çalışmada da reaksiyonun sıfırıncı dereceden reaksiyona uygun olarak ilerlediği saptanmıştır.

Golden Delicious çeşidinden üretilmiş elma suyu konsantrelerinde yapılan bir çalışmada esmerleşme indeksine (A_{420}) ait aktivasyon enerjisinin 65, 70 ve 75 °Bx değerlerinde sırasıyla 21.3, 21.4, 21.0 kcal mol^{-1} olduğu ve reaksiyonun sıfırıncı dereceden reaksiyon kinetiğine uyduğu belirlenmiştir. Ayrıca 65, 70 ve 75 °Bx değerlerinde Q_{10} değerleri 20º-37 ºC aralığında sırasıyla 5.26, 5.16, 6.28 olarak bulunmuştur (Burdurlu 2001).

Aynı şekilde Peterson *et al.* (1994) ve Stamp and Labuza (1983) model sistemlerde yaptıkları çalışmada Maillard reaksiyonunun sıfırıncı dereceden reaksiyon kinetiğine uyduğunu belirtmişlerdir.

Ibarz *et al.* (1999) armut suyunda esmerleşme indeksi değişiminin sıfırıncı dereceden reaksiyon kinetiğine uyduğunu ve bu reaksiyona ait aktivasyon enerjisinin ise 62.8 kj mol^{-1} olduğunu bildirmektedir. Aynı çalışmada HMF oluşumunun ve L değerindeki değişimin ise birinci dereceden reaksiyon kinetiğine göre geliştiği ve bu reaksiyonlara ait E_a değerlerinin ise sırasıyla 113.49 kj mol^{-1} ve 76.43 kj mol^{-1} olduğu saptanmıştır.

Galaktoz ve glisin model sisteminde suda çözünen esmer renkli bileşiklerin miktarının lineer olarak arttığı ve reaksiyonun sıfırıncı dereceden kinetiğe uyum gösterdiği; reaksiyona ait E_a değerinin ise 69.0 kj mol^{-1} olduğu belirlenmiştir (Liu *et al.* 2008).

Damasceno *et al.* (2008), durultulmuş elma suyunda 420 nm'de belirlenen absorbans değerinin sıcaklık arttıkça arttığını ve birinci dereceden reaksiyon kinetiğine uyum gösterdiğini belirtmiştir.

Model sistemde yürütülen bir çalışmada farklı pH ve sıcaklık değerlerinin Maillard reaksiyonu üzerine etkisi incelenmiş glikoz, glikoz-kazein ve glikoz-BSA (bovine serum albumin) içeren sistemlerde esmerleşmeye ait aktivasyon enerjileri sırasıyla pH 9.7'de 123 kj mol^{-1}, 107 kj mol^{-1}, 101 kj mol^{-1}, pH 8.0 de ise 152 kj mol^{-1}, 128 kj mol^{-1}, 129 kj mol^{-1} olarak belirlenmiştir (Ajandouz *et al.* 2008).

Aslanova (2005), 10º, 20º ve 37 ºC olmak üzere 3 farklı sıcaklıkta 4 çeşit reçelde (çilek, kayısı, vişne ve gül) enzimatik olmayan esmerleşme reaksiyonu kinetiğinin belirlenmesi üzerine çalışmış ve reaksiyonun sıfırıncı dereceden reaksiyon kinetiğine uyduğunu tespit etmiştir. Depolama süresince HMF değerleri esas alınarak belirlenen E_a değerleri ise çilek, kayısı, vişne ve gül reçellerinde sırasıyla 109.16 kj mol^{-1}, 162.84 kj mol^{-1}, 157.44 kj mol^{-1} ve 112.13 kj mol^{-1} olarak belirlenmiştir.

4.5 Farklı Sıcaklıklarda Depolanan Keçiboynuzu Pekmezinde Antioksidan Aktivite Değişimi

Keçiboynuzu pekmezinde TEAC yöntemine göre belirlenen antioksidan aktivite değerlerinin sıcaklık ve süreye bağlı değişimi Çizelge 4.9' da gösterilmiştir.

Çizelge 4.9 Farklı sıcaklıklarda depolanan keçiboynuzu pekmezinde antioksidan aktivite düzeyindeki değişim*

Depolama süresi (Hafta)	Antioksidan aktivite (µmol trolox/g)			
	5 ºC	25 ºC	35 ºC	45 ºC
0	44.91 ± 0.54	44.91 ± 0.54 A	44.91 ± 0.54	44.91 ± 0.54
1				46.19 ± 0.93
2			45.83 ± 1.86	45.93 ± 0.03
3				44.58 ± 0.13
4	44.72 ± 0.37	42.12 ± 0.52 BC	43.96 ± 0.54	45.97 ± 0.59
5				46.90 ± 0.92
6			43.77 ± 0.54	44.66 ± 0.10
7				46.75 ± 0.66
8	41.96 ± 1.03	41.45 ± 0.56 C	44.32 ± 0.37	45.28 ± 1.21
10			45.00 ± 1.23	
12	41.87 ± 0.71	43.36 ± 0.38 ABC	45.04 ± 0.81	
14			44.72 ± 1.21	
16	43.66 ± 1.20	45.26 ± 0.68A	43.25 ± 0.83	
20	44.06 ± 0.58	44.66 ± 0.52 A		
24	43.26 ± 0.68	43.46 ± 1.07 ABC		
28	42.62 ± 0.86	45.19 ± 0.01 A		
32	44.75 ± 0.49	44.22 ± 1.15 AB		
% Değişim	- 0.96	- 1.53	- 3.70	0.84

* Aynı sütundaki farklı büyük harfler hafta ortalamaları arasındaki farkın önemli olduğunu ifade etmektedir ($p<0.05$).

Başlangıç antioksidan aktivite düzeyi 44.91 µmol trolox/g olarak tespit edilmiş, bu değerin 32 hafta sonunda 5 ºC' de % 0.96, 25 ºC' de % 1.53, 16 hafta sonunda 35 ºC' de % 3.7 oranında azaldığı, 8 hafta sonunda ise 45 ºC'de % 0.84 oranında arttığı tespit edilmiştir. Ancak depolama süresince antioksidan aktivitede gerçekleşen bu değişimler yalnızca 25 ºC' de istatistik olarak önemli bulunmuştur ($p<0.05$).

Piva *et al.* (2008) üzüm şırasında sıcaklık ve konsantrasyon artışına bağlı olarak toplam antioksidan aktivitenin arttığını ancak fenolik fraksiyonun antioksidan aktivitesinin azaldığını tespit etmişlerdir.

Liu *et al.* (2008) galaktoz ve glisin içeren model sistemde Maillard reaksiyonuyla antioksidan aktivite değişimini incelemişler ve bu değerin 60°, 75° ve 90 °C olmak üzere 3 farklı sıcaklıkta doğrusal olarak azaldığını tespit etmişlerdir. Turkmen *et al.* (2006) ise balda esmer renkli pigment oluşumu ile birlikte antioksidan aktivitenin arttığını tespit etmişlerdir.

Tatlı şaraplarda CIE L*a*b* ve A_{420} parametreleri ile esmerleşme düzeyinin incelendiği bir çalışmada bu parametrelerin antioksidan aktivite ile ilişkisi belirlenmiş ve antioksidan aktivite ile renk parametreleri ya da esmerleşme indeksi arasında herhangi bir korelasyon olmadığı ortaya konmuştur. Yüksek moleküllü esmer renkli bileşiklerin şarapların renginden sorumlu olduğu ancak antioksidan aktivite üzerinde herhangi bir etkisinin olmadığı öne sürülmüştür (Rivero-Pérez *et al.* 2002).

4.6 Keçiboynuzu Pekmezinde Depolama Süresince Belirlenen Parametreler Arasındaki Korelasyonlar

Keçiboynuzu pekmezinde incelenen bazı parametreler arasındaki korelasyonlar tespit edilmiş ve bu korelasyonlar Çizelge 4.10'da verilmiştir.

Çizelge 4.10 Depolama süresince keçiboynuzu pekmezinde belirlenen parametreler arasındaki korelasyonlar

Parametreler		Sıcaklık (ºC)			
		5	25	35	45
A_{420}	L*	-0.849♦	-0.847♦	-0.942♦	-0.990♦
	a*	-0.760♦	-0.672♦	-0.856♦	-0.518
	b*	-0.752♦	-0.728♦	-0.903♦	-0.942♦
	C	-0.801♦	-0.867♦	-0.932♦	-0.858♦
	H	-0.337	-0.406	-0.773♦	-0.950♦
HMF	L*	-0.921♦	-0.893♦	-0.968♦	-0.983♦
	a*	-0.748♦	-0.652	-0.814♦	-0.504
	b*	-0.657	-0.674♦	-0.931♦	-0.954♦
	C	-0.770♦	-0.829♦	-0.945♦	-0.863♦
	H	-0.250	-0.360	-0.829♦	-0.966♦
A_{420}	HMF	0.879♦	0.983♦	0.989♦	0.995♦
	TEAC	-0.097	0.355	-0.386	0.195
TEAC	HMF	0.116	0.425	-0.371	0.135

♦ Belirtilen parametreler arasındaki ilişkiler istatistik olarak önemlidir ($p<0.05$).

5º, 25º, 35º ve 45 ºC olmak üzere 4 farklı sıcaklıkta CIE parametrelerinden L* ve C değerlerindeki değişimin hem esmerleşme indeksi (A_{420}) hem de HMF oluşumu ile negatif bir korelasyon gösterdiği saptanmıştır. Aynı şekilde esmerleşme indeksi ile HMF oluşumu arasında da oldukça yüksek bir korelasyon belirlenmiştir. Ancak TEAC yöntemine göre belirlenen antioksidan aktivite düzeyindeki değişim ile esmerleşme indeksi (A_{420}) ve HMF oluşumu arasında herhangi bir ilişki saptanmamıştır.

5. SONUÇ

- ✓ Keçiboynuzu pekmezinde depolama süresince briks ve su aktivitesi değerlerinde önemli bir değişim gözlenmemişken ($p>0.05$), pH değerinde gerçekleşen önemli düzeydeki değişimin Maillard reaksiyonu sonucu oluşan organik asitlerden kaynaklanabileceği düşünülmektedir.

- ✓ Keçiboynuzu pekmezinde depolama süresince gerçekleşen enzimatik olmayan esmerleşme reaksiyonları sonucunda gerçekleşen HMF oluşumu ile esmerleşmenin çok önemli olduğu, bu reaksiyonlara ait reaksiyon hızının sıcaklık arttıkça arttığı, 45 ºC' de ise en yüksek düzeyde gerçekleştiği belirlenmiştir.

- ✓ Esmerleşme indeksi (A_{420}) değişimi ve HMF oluşumu reaksiyonlarının sıfırıncı dereceden reaksiyon kinetiğine uygun olarak geliştiği saptanmış, esmerleşme indeksi (A_{420}) ve HMF oluşumuna ait E_a değerleri ise sırasıyla 75.86 kj mol^{-1}, 102.67 kj mol^{-1} olarak belirlenmiştir.

- ✓ Renk değerleri CIE-L*a*b* renk sistemi ile belirlenmiş ve 4 farklı sıcaklıktaki renk değerlerinin tümünde bir azalma tespit edilmiştir. Ayrıca L* değerindeki düşüş ile esmer renkli pigment oluşumu ve HMF oluşumu arasında yüksek bir korelasyon belirlenmiştir.

- ✓ Depolama süresince antioksidan aktivite düzeyindeki değişimin önemli olmadığı tespit edilmiş ve bu özellik ile HMF oluşumu ya da esmer renkli pigment oluşumu arasında herhangi bir korelasyon saptanmamıştır.

- ✓ Depolamanın keçiboynuzu pekmezindeki etkisi irdelendiğinde sıcaklık ve süreye bağlı olarak ürün kalitesinin azaldığı bu nedenle özellikle depolama sıcaklığının çok önemli olduğu kanısına varılmıştır. Keçiboynuzu pekmezinde oldukça öneme sahip Maillard reaksiyonunun minimum düzeyde tutulabilmesi için ürünün düşük sıcaklıklarda muhafaza edilmesinin daha doğru olacağı ve depolama süresinin sıcaklığa bağlı olarak belirlenmesi gerektiği sonucuna varılmıştır.

KAYNAKLAR

Aguilera, J.M., Oppermann, K. and Sanches, F. 1987. Kinetics of browning of Sultana grapes. Journal of Food Science, 52, 990-993.

Ajandouz, E.H., Desseaux, V., Tazi, S. and Puigserver, A. 2008. Effects of temperature and pH on the kinetics of caramelisation, protein cross-linking and Maillard reactions in aqueous model systems. Food Chemistry, 107, 1244-1252.

Akkan, A. A., Özdemir, Y. and Ekiz, H. L. 2001. Derivative spectrophotometric determination of 5-(hydroxymethyl)-2-furaldehyde (HMF) and furfural in Locust bean extract. Nahrung/Food, 45 (1), 43-46.

Akşit, S., Çağlayan, S., Cukan, R. and Yaprak, I. 1998. Carob bean juice: a powerful adjunct to oral rehydration solution treatment diarrhoea. Paediatric and Perinatal Epidemiology, 12, 176-181.

Anonymous. 1984. International federation of fruit juice producer methods. Analysen-Analyses. Zug, Switzerland, 1962-1974, 12, 1-2.

Anonymous. 2006. http://www.crete-region.gr/greek. Web sitesi. Erişim tarihi: 22.07.2008.

Anonymous. 2006. FAO (Food and Agriculture Organization). Web sitesi. http://www.fao.org. Erişim tarihi: 18.06.2008.

Arnoldi, A., Arnoldi, C., Baldi, O. and Griffini, A. 1988. Flavor components in the Maillard reaction of different aminoacids with fructose in cocoa butter-water. Qualitative and quantitative analysis of pyrazines. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 36, 988-992.

Ashoor, S.H. and Zent, J.B 1984. Maillard browning of common aminoacids and sugars. Journal of Food Science, 49, 1206-1207.

Aslanova, D. 2005. Reçel üretimi ve depolanması sürecinde HMF oluşum kinetiği. Yüksek lisans tezi. Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. 51s. Ankara.

Babsky, N.E., Toribio, J.L. and Lozano, J.E. 1986. Influence of storage on the composition of clarified apple juice concentrate. Journal of Food Science, 51, 564-567.

Baxter, J.H. 1995. Free aminoacid stability in reducing sugar systems. Journal of Food Science, 60 (2), 405-408.

Beveridge, T. and Harrison, J.E. 1984. Nonenzymatic browning in pear juice concentrate at elevated temperatures. Journal of Food Science, 49, 1335-1340.

Biner B., Gubbuk, H., Karhan, M., Aksu, M. and Pekmezci, M. 2007. Sugar profiles of the pods of cultivated and wild types of carob bean (*Ceratonia siliqua* L.) in Turkey. Food Chemistry, 100 (4), 1453-1455.

Bolin, H. R. and Steele, R. J. 1987. Nonenzymatic browning in dried apples during storage. Journal of Food Science, 52(6), 1654-1657.

Bozkurt, H., Göğüş, F. and Eren, S. 1999. Nonenzymic browning reactions in boiled grape juice and its models during storage. Food Chemistry, 64, 89-93.

Bressa, F., Tesson, N. , Rosa, M. D. , Sensidoni, A. and Tubaro, F. 1996. Antioxidant effect of Maillard reaction products: Application to a butter cookie of a competition kinetics analysis. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 44, 692-695.

Buera, M. D., Chirife, J., Resnik, S. L. and Graciela, W. 1987. Nonenzymatic browning in liquid model systems of high water activity: Kinetics of color changes due to Maillard's reaction between different single sugars and glycine and comparison with caramelization browning. Journal of Food Science, 52(4), 1063-1067.

Burdurlu, H. S. 2000. Gıdalarda enzimatik olmayan esmerleşme reaksiyonları. Seminer notları. 13 s.

Burdurlu, H.S. 2001. Elma suyu konsantresinin depolanması sırasında oluşan enzimatik olmayan esmerleşme reaksiyon kinetiği. Yüksek lisans tezi (basılmamış). Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. 44s. Ankara

Burdurlu, H. S. ve Karadeniz, F. 2002. Gıdalarda Maillard reaksiyonu. Gıda 27, 77-83.

Burdurlu, H. S. and Karadeniz, F. 2003. Effect of storage on nonenzymatic browning of apple juice concentrates. Food Chemistry, 80, 91-97.

Carabasa-Giribet, M. and Ibarz-Ribas, A. 2000. Kinetics of colour development in aqueous glucose systems at high temperatures. Journal of Food Engineering, 44, 181-189.

Cohen, E., Birk, Y., Mannheim, C.H. and Saguy, I. S. 1998. A rapid method to monitor quality of apple juice during thermal processing. Lebensmittel Wissenschaft und Technologie, 31, 612-616.

Damasceno, L.F., Fernandes, F.A.N., Magalhaes, M.M.A. and Brito, E.S. 2008. Non-enzymatic browning in clarified cashew apple juice during thermal treatment: kinetics and process control. Food Chemistry, 106 (1), 172-179.

Daniel, J. R. and Whistler, R. L. 1985. Carbonhydrates. In 'Food Chemistry', O. R. Fennama (Ed.), second edition, Marcel Dekker, p. 70-137, New York.

Dewanto, V., Wu, X., Adom, K.K. and Liu, R.H. 2002. Thermal processing enhances the nutritional value of tomatoes by increasing total antioxidant activity. J. Agric. Food Chem., 50, 3010-3014.

Einarsson, H. 1987a. The effect of pH and temperature on the antibacterial effect of Maillard reaction products. Lebensm. - Wiss. u- Technol, 20, 56-58.

Einarsson, H. 1987b. The effect of time, temperature, pH and reactants on the formation of antibacterial compounds in the Maillard reaction. Lebensm.- Wiss. u.- Technol, 20, 51-55.

Ekşi, A. ve Artık, N. 1986. Harnup (Keçiboynuzu) meyvesi ve pekmezinin kimyasal bileşimi. Ank. Üni. Ziraat Fakültesi Yıllığı, Cilt 36, Fasikül 1.

Eskin, N.A.M. 1990. Biochemistry of food processing: browning reactions in foods. In 'Biochemistry of Foods', second edition, Academic Press, p. 240-295, London.

Fallico, B., Zappala, M., Arena, E. and Verzera, A. 2004. Effects of conditioning on HMF content in unifloral honeys. Food Chemistry, 85(2), 305-313.

Fellows, P.J. 2000. Food Processing Technology. Principles and Practice. 2. Edition. CRC Pres. 565, New York.

Fennema, O. R. 1996. Food Chemistry. Marcel Dekker Inc., 1069. United States of America.

Friedman, M. and Molnar-Perl, I. 1990. Inhibition of browning by sulfur aminoacids. 1. heated amino acid-glucose systems. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 38, 1642-1647.

Garza, S., Ibarz, A., Pagan, J. and Giner, J. 1999. Non-enzymatic browning in peach puree during heating. Food Research International, 32, 335-343.

Gazzani, G., Vagnarelli, P., Cuzzoni, M. T. and Mazza, P. G. 1987. Mutagenic activity of the Maillard reaction products of ribose with different aminoacids. Journal of Food Science, 52(3), 757-760.

Gentry, T. S. and Roberts, J.S. 2004. Formation kinetics and application of 5 hydroxymethylfurfural as a time-temperature indicator of lethality for continuous pasteurization of apple cider. Innovative Food Science and Emerging Technologies, 5, 327-333.

Gregory III, J. F. 1996. Vitamins. In 'Food Chemistry', O.R. Fennema (Ed.), third edition, Marcel Dekker, p.532- 610, New York.

Handwerk, R. L. and Coleman, R. L. 1988. Approaches for the citrus browning problem. A review. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 36, 231-236.

Heimann, I. W. 1980. Carbonhydrates. In 'Fundamentals of Food Chemistry', I. Morton and R. Scott (Ed.), Ellis Horwood Limited, p. 129-194, England.

Hodge, J. E. 1953. Dehydrated foods: Chemistry of browning reactions in model system. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1, 928-943.

Ibarz, A., Gonzales, C., Esplugas, S. and Miguelsanz, R. 1990. Non-enzymatic browning kinetics of clarified and peach juice at different temperatures. Confructa 34, 152-159.

Ibarz, A., Pagan, J. and Garza, S. 1999. Kinetic models for colour changes in pear puree during heating at relatively high temperatures. Journal of Food Engineering, 39, 415-422.

Kuş, S., Göğüş, F. and Eren, S. 2005. Hydroxymethyl furfural content of concentrated food products. International Journal of Food Properties, 8, 367-375.

Labuza, T. P. and Riboh, D. 1982. Theory and application of Arrhenius kinetics to the prediction of nutrient losses in foods. Food Technology, 66-74.

Labuza, T.P. and Schmidl, M.K. 1985. Accelerated shelf-life testing of foods. Food Technology. 39(9), 57-62.

Labuza, T. P. and Schmidl, M. K. 1986. Advances in the control of browning reactions in foods. In 'role of chemistry in the quality of processed food', O. R. Fennema, W. H. Chang and C. Y. Lee (Ed.), Food and Nutrition Press, 65 p., Westport, Conn.

Lee, H. S. and Nagy, S. 1988a. Relationship of sugar degradation to detrimental changes in citrus juice quality. Food Technology, 91-97.

Lee, H. S. and Nagy, S. 1988b. Quality changes and nonenzymic browning intermediates in grapefruit juice during storage. Journal of Food Science, 52(1), 168-172.

Lingnert, H. and Waller, G.R. 1983. Antioxidants formed from histidine and glucose by the Maillard reaction. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 31, 27-30.

Liu, S.C., Yang, D.J., Jin, S.Y., Hsu, C.H. and Chen, S.L. 2008. Kinetics of color development, pH decreasing and antioxidative activity reduction of Maillard reaction in galactose/glycine model systems. Food Chemistry, 108, 533-541.

Lozano, J.E. and Ibarz, A. 1997. Colour changes in concentrated fruit pulp during heating at high temperatures. Journal of Food Engineering, 31, 365-373.

Makris, D. P. and Kefalas, P. 2004. Carob pods (*Ceratonia siliqua* L.) as a source of polyphenolic antioxidants. Food Technol. Biotecnol., 42 (2), 105-108.

Manzocco, L., Calligaris, S., Mastrocola, D., Nicoli, M.C. and Lerici, C.R. 2001. Review of non-enzymatic browning and antioxsidant capacity in processed foods. Trends in Food Science & Technology, 11, 340-346.

Martins, S.I.F.S, Jongen, W.M.F and Van Boekel, M.A.J.S. 2001. A review of Maillard reaction in food and implications to kinetic modelling. Trends in Food Science & Technology, 11, 364-373.

Martins, S.I.F.S., Marcelis, A.T.M. and Van Boekel, M.A.J.S. 2003a. Kinetic modelling of Amadori N-(1-deoxy-D-fructos-1-yl)-glycine degradation pathways. Part II-Kinetic analyses. Carbohydrate Research, 338, 1665-1678.

Martins, S.I.F.S., Marcelis, A.T.M. and Van Boekel, M.A.J.S. 2003b. Kinetic modelling of Amadori N-(1-deoxy-D-fructos-1-yl)-glycine degradation pathways. Part I-reaction mechanism. Carbohydrate Research, 338, 1651-1663.

Martins, S.I.F.S. and Van Boekel, M.A.J.S. 2005. Kinetics of the glucose/glycine Maillard reaction pathways: influences of pH and reactant initial concentrations. Food Chemistry, 92, 437-448.

Matiacevich, S.B. and Buera, M.P. 2006. A critical evaluation of fluorescence as a potential marker for the maillard reaction. Food Chemistry, 423-430.

Nakama, A., Kim, E., Shinohara, K. and Omura, H. 1993. Formation of furfural derivatives in amino-carbonyl reaction. Biosci. Biotech. Biochem., 57(10), 1757-1759.

Namiki, M. 1988. Chemistry of Maillard reactions: Recent studies on the browning reaction mechanism and the development of antioxidants and mutagens. In 'Advances in Food Research', C. O. Chichester, B. S. Schweigert (Ed.), Academic Press, vol. 32, p. 116-184, London.

Nicoli, M.C., Anese, M. and Parpinel, M. 1999. Influence of processing on the antioxidant properties of fruit and vegetables. Trends in Food Science and Technology, 10, 94-100.

Ninomiya, M., Matsuzaki, T. and Shigematsu, H. 1992. Formation of reducing substances in the Maillard reaction between D-glucose and γ-aminobutyric acid. Biosci. Biotech. Biochem., 56(5), 806-807.

O'Brien, J. 1996. Stability of trehalose, sucrose and glucose to nonenzymatic browning in model systems. Journal of Food Science, 61(4), 679-682.

Oh, S.H., Lee, Y.S., Kim, J.H., Kim, J.H., Lee, J.W., Kim, M.R., Yook, H.S. and Byun, M.W. 2006. Effect of pH on non-enzymatic browning reaction during γ-irridation processing using sugar and sugar-glycine solutions. Food Chemistry, 94, 420-427.

Peterson, B. I., Tong, C., Ho, C. and Welt, B. A. 1994. Effect of moisture content on Maillard browning kinetics of a model system during microwave heating. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 42, 1884-1887.

Petit, M.D. and Pinilla, J.M. 1995. Production and purification of a sugar syrup from carob pods. Food Science and Technology, 28 (1), 145-152.

Petriella, C., Resnik, S.L., Lozano, R.D. and Chirife, J. 1985. Kinetics of deteriorative reactions in model food systems of high water activity: Color changes due to nonenzymatic browning. Journal of Food Science, 50, 622-626.

Piva, A., Mattia, D.C., Neri, L., Dimitri G., Chiarini, M. and Sacchetti, G. 2008. Heat-induced chemical, physical and functional changes during grape must cooking. Food Chemistry, 106, 1057-1065.

Quintas, M.A.C., Branda, T.R.S. and Silva, C.L.M. 2007. Modelling colour changes during the caramelisation reaction. Journal of Food Engineering, 83, 483-491.

Rada-Mendoza, M., Olano, A. and Villamiel, M. 2002. Determination of hydroxymethylfurfural in commercial jams and in fruit-based infant foods. Food Chemistry, 79, 513-516.

Rada-Mendoza, M., Sanz, M. L., Olano, A. and Villamiel, M. 2004. Formation of hydroxymethylfurfural and furosine during storage of jams and fruit-based infant foods. Food Chemistry, 85, 605-609.

Rattanathanalerk, M., Chiewchan, N. and Scrichumpoung, W. 2005. Effect of thermal processing on the quality loss of pineapple juice. Journal of Food Engineering, 66, 259-265.

Re, R., Pellegrini, N., Proteggente, A., Pannala, A., Yang, M. and Rice-Evans, C. 1999. Antioxidant activity applying an improved ABTS radical cation decolorization assay. Free Radical Biol. Med, 26, 1231-1237.

Resnik, S. and Chirife, J. 1979. Effect of moisture content and temperature on some aspects of nonenzymatic browning in dehydrated apple. Journal of Food Science, 44(2), 601-605.

Richardson, P. 2001. Thermal technologies in food processing. Woodhead publishing, 294, England.

Rhim, J.W., Nunes, R.V. and Swartzel, K.R. 1989. Kinetics of colour change of grape juice generated using clearly increasing temperature. Journal of Food Science, 54, 776-777.

Rivero-Pérez, M.D., Pérez-Magarino, S. and Gonzàlez-San José, M.L. 2002. Role of melanoidins in sweet wines. Analytica Chimica Acta., 458, 169-175.

Rufian-Henares, J.A. and Morales, F.J. 2007. Functional properties of melanoidins: In vitro antioxidant, antimicrobial and antihypertensive activities. Food Research International, 40, 995-1002.

Serpen, A., Ataç, B. and Gökmen, V. 2007. Adsorption of Maillard reaction products from aqueous solutions and sugar syrups using adsorbent resin. Journal of Food Engineering, 82, 342-350.

Shaker, E. S., Ghazy, M. A. and Shibanoto, T. 1995. Antioxidants activity of volatile browning reaction products and related compounds in a hexanol/hexanoic acid system. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 43, 1017-1022.

Shinohara, K., Kim, E. H. and Omura, H. 1986. Furans as the mutagens formed by amino-carbonyl reactions. In 'Amino-carbonyl reactions in food and biological systems', M. Fujimaki, M. Namiki, H. Kato (Ed.), Elsevier, p.353-361, Amsterdam.

Silanikove, N., Landau, S., Or, D., Kababya, D., Bruckental, I. and Nitsan, Z. 2006. Analytical approach and effects of condensed tannins in carob pods (Ceratonia siliqua) on feed intake, digestive and metabolic responses of kids. Livestock Science, 99, 29-38.

Solomon, O., Svanberg, U. and Sahlström, A. 1995. Effect of oxygen and flourescent light on the quality of orange juice during storage at 8°C. Food Chemistry, 53, 363-368.

Stamp, J. A. and Labuza, T. P. 1983. Kinetics of the Maillard reaction between aspartame and glucose in solution at high temperatures. Journal of Food Science, 48, 543-547.

Sumaya-Martinéz M.T., Thomas, S., Linard, B., Binet, A. and Guerard, F. 2005. Effect of Maillard reaction conditions on browning and antiradical activity of sugar-tuna stomach hydrolsate model system. Food Research International, 38, 1045-1050.

Şengül, M., Ertugay, M. F., Sengül, M. and Yüksel, Y. 2007. Rheogical characteristics of carob pekmez. International Journal of Food Properties, 10(1), 39-46.

Telatar, Y. K. 1985a. Elma suyu ve konsantrelerinde hidroksimetilfurfural (HMF) II. Farklı elma suyu konsantrelerinin depolanması sürecinde HMF oluşumu ve buna bağlı olarak bazı bileşim öğelerinde meydana gelen değişimler. Gıda, 10(5), 271-280.

Telatar, Y. K. 1985b. Elma suyu ve konsantrelerinde hidroksimetilfurfural (HMF) I. Farklı elma çeşitlerinin elma suyu ve konsantresine işlenmesi sürecinde HMF oluşumu. Gıda, 10(4), 195-200.

Toribio, J. L. and Lozano, J. E. 1984. Nonenzymatic browning in apple juice concentrate during storage. J. of Food Sci., 49; 889-892.

Toribio, J. L., Nunes, R. V. and Lozano, J. E. 1984. Influence of water activity on the nonenzymatic browning of apple juice concentrate during storage. Journal of Food Science, 49, 1630-1631.

Toribio, J. L. and Lozano, J.E. 1987. Formation of 5-hydroxymethylfurfural in clarified apple juice during heating at elevated temperatures. Food Science and Technology, 20, 59-62.

Tosi, E., Chiappini, M., Re, E. and Luceno, H. 2002. Honey thermal treatment effects on hydroxymethylfurfural content. Food Chemistry, 77, 71-74.

Tosun, İ. and Üstün, N.S. 2003. Nonenzymatic browning during storage of white hard grape pekmez (Zile pekmezi). Food Chemistry, 80, 441-443.

Tsai, P.J. Delva, L., Yu, T.Y., Huang, Y.T. and Dufosse, L. 2005. Effect of sucrose on the anthocyanin and antioxidant capacity of mulberry extract during high temperature heating. Food Research International, 38, 1059-1065.

Tunalıoğlu, R. ve Özkaya, M.T. 2003. Keçiboynuzu. T.E.A.E Bakış, 3, 1-4.

Turkmen, N., Sarı, F., Poyrazoğlu, E. and Velioğlu, Y.S. 2006. Effects of prolonged heating on antioxidant activity and color of honey. Food Chemistry, 95, 653-657.

Umano, K., Hagi, Y., Nakahara, K., Shyoji, A. and Scibamoto, T. 1995. Volatile chemicals formed in the headspace of a heated D-glucose/L-cycteine Maillard model system. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 43, 2212-2218.

Üstün, N.Ş. ve Tosun, İ. 1997. Pekmezlerin bileşimi. Gıda, 22, 417-423.

Van Boekel, M.A.J.S. 2006. Formation of flavor compounds in the Maillard reaction. Biotechnology Advances, 24, 230-233.

Xu, Q., Ying-hua, L. and Xiu-yang, L. 2007. Investigation on influencing factors of 5-HMF content in *Schisandra.* Journal of Zheijang University Science B., 8(6), 439-445.

Yan, Z., Gallagher, M.J.S. and Oliveira, F.A.R. 2008. Mathematical modelling of the kinetic of quality deterioration of intermediate moisture content banana during storage. Journal of Food Engineering, 84, 359-367.

Yaylayan, V. 1990. In search of alternative mechanisms for the Maillard reaction. Trends in Food Science and Technology, 20-22.

Yılmaz, Y. and Toledo, R. 2005. Antioxidant activity of water soluble maillard reaction products. Food Chemistry, 93, 273-278.

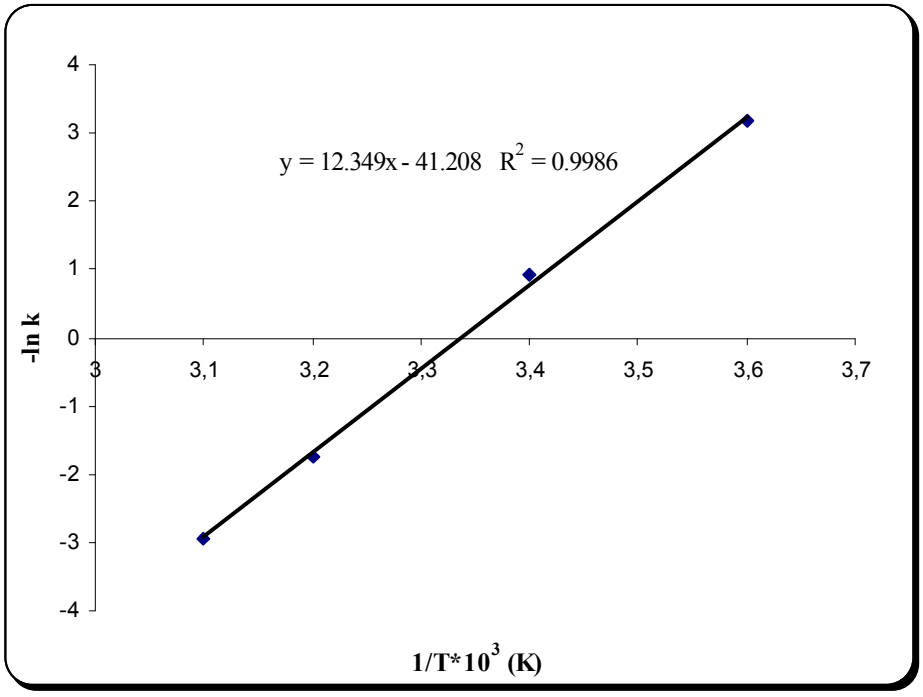
Yousif, A. K. and Alghzawi, H.M. 2000. Processing and characterization of carob powder. Food Chemistry, 69, 283-287.

Yuan, Y., Zhao, G., Chen, F., Liu, J., Wu, J. and Hu, X. 2008. Correlation of methylglyoxal with acrylamide formation in fructose/asparagine Maillard reaction model system. Food Chemistry, 108, 885-890.

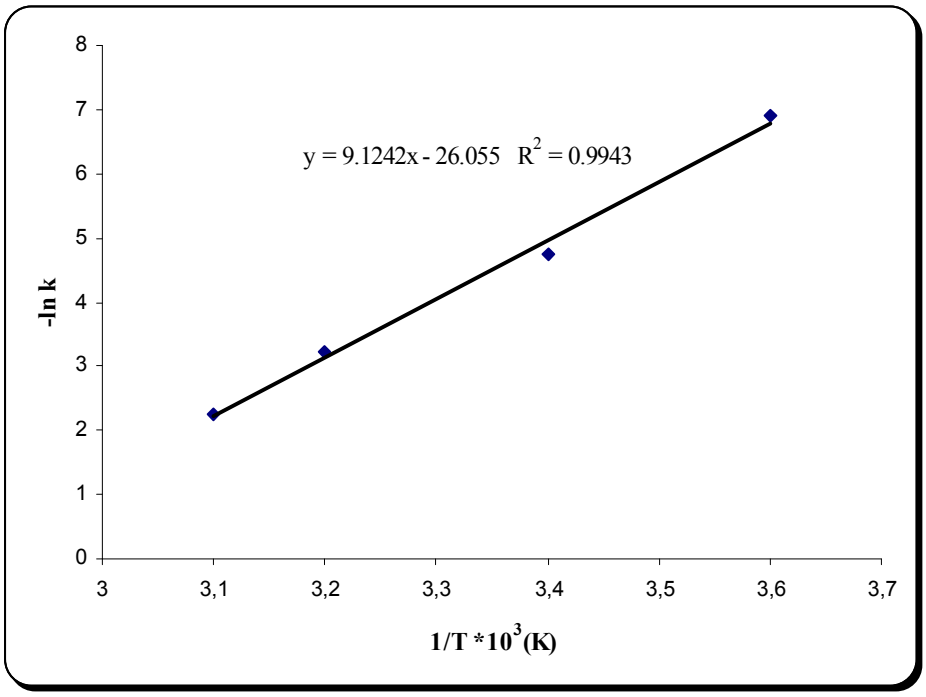
Yumlu, A. 2006. Organik pekmez ürünü geliştirilmesi, raf ömrünün ve kalite parametrelerinin belirlenmesi. Y.Lisans Tezi. (basılmamış). İstanbul Teknik Üniversitesi. 104 s., İstanbul.

Yurdagel, Ü. ve Teke, İ. 1985. Keçiboynuzu meyvesinin kavrulması ile oluşan renk değişimlerinin araştırılması, Gıda 10(1), 39-42.

EK 1 Arrhenius Grafikleri



Şekil 1 Farklı sıcaklıklarda depolanan keçiboynuzu pekmezinde HMF oluşumuna ilişkin Arrhenius grafiği



Şekil 2 Farklı sıcaklıklarda depolanan keçiboynuzu pekmezinde esmerleşme indeksine ilişkin Arrhenius grafiği

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Nilgün Başak ÖZHAN

Doğum Yeri : Kırşehir

Doğum Tarihi: 22.04.1983

Medeni Hali : Bekar

Yabancı Dili : İngilizce (Upper Intermediate), Almanca

Eğitim Durumu

Lise	:	Ankara Atatürk Lisesi
Lisans	:	Ankara Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümü (2001-2005)
Yüksek Lisans:		Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı (Eylül 2005-Kasım 2008)

Çalıştığı Kurum/Kurumlar

Semas Gıda Tur. San. Tic. Ltd. Şti
Kalite Kontrol Mühendisi (2005 – 2007)

Sodexo Toplu Yemek ve Servis A.Ş
İşletme Müdürü 2008 -