T.C.
DİCLE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DİYARBAKIR'DA SATIŞA SUNULAN BAZI GIDA ÜRÜNLERİNDE HİDROKSİMETİLFURFURAL MİKTARININ HPLC İLE TAYİNİ

Ayhan ELMASTAŞ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

DİYARBAKIR
Haziran 2011

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans ve tez çalışmalarımın yürütülmesinde bilgisi, ilgisi ve yardımını esirgemeyen değerli Hocam, Danışmanım Sayın Doç.Dr. Fırat AYDIN'a teşekkür ederim. Desteklerinden dolayı TKB Diyarbakır İl Kontrol Laboratuvar Müdürü Sayın Düriye ERKEK'e, Laboratuvar çalışmalarım sırasında emeği geçen arkadaşlarıma, araştırmalarım sırasında göstermiş oldukları sabır ve manevi destek için eşime ve aileme, bütün içtenliğimle teşekkür ederim. Ayrıca finansal desteklerinden dolayı Dicle Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğüne teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

		Sayfa
TEŞEKKÜR……		I
İÇİNDEKİLER……		II
ÖZET……		IV
ABSTRACT……		V
ÇİZELGE LİSTESİ……		VI
ŞEKİL LİSTESİ……		VII
KISALTMA VE SİMGELER……		IX
1.	**GİRİŞ**……	1
2.	**KAYNAK ÖZETLERİ**……	3
2.1.	Enzimatik Olmayan Esmerleşme Reaksiyonları ……	3
2.1.1.	Askorbik Asit Esmerleşmesi……	3
2.1.2.	Karamelizasyon……	4
2.1.3.	Maillard Reaksiyonu……	4
2.2.	Maillard Reaksiyonlarına Etki Eden Faktörler……	9
2.2.1.	Sıcaklık ve Depolanma Süresi……	9
2.2.2.	Su Aktivitesi (aw)……	9
2.2.3.	Asitlik ve pH……	10
2.2.4.	Şekerler ve Aminoasitler……	10
2.2.5.	Fenolik Maddeler ve Metal İyonları……	11
2.3.	Gıdalarda HMF Oluşumu……	11
2.3.1.	Balda HMF Oluşumu……	12
2.3.2.	Pekmezde HMF Oluşumu……	13
2.3.3.	Reçellerde HMF Oluşumu……	14
2.3.4.	Meyve Sularında HMF Oluşumu……	15
2.4.	Önceki Çalışmalar……	16
2.5.	Kromatografi……	18
2.5.1.	Yüksek Basınçlı Sıvı Kromatografisi (HPLC)……	19
2.5.2.	Ters Faz Kromatografisinin Avantajları……	21
2.6.	Bazı Gıdalarda HMF Limitleri……	21

3.	**MATERYAL ve METOT**……	23
3.1.	Materyal……	23
3.2.	Metot……	25
3.2.1.	Kullanılan Alet ve Ekipmanlar……	26
3.2.2.	Çözeltiler, Kimyasal ve Standart Maddeler……	27
3.2.3.	İşlem……	28
3.2.3.1.	Kromatografik Şartlar……	28
3.2.3.2.	Doğrusallık……	29
3.2.3.3.	Tayin limiti (LOD) ve Tespit limiti (LOQ)……	30
3.2.3.4.	Ekstraksiyon……	31
3.2.4.	Hesaplama……	31
3.2.5.	Metot Doğrulama……	32
4.	**BULGULAR VE TARTIŞMA**……	35
4.1.	Bal Örneklerinde HMF(mg/kg) Miktarları……	35
4.2.	Pekmez Örneklerinde HMF(mg/kg) Miktarları.....	37
4.3.	Çilek Reçeli Örneklerinde HMF(mg/kg) Miktarları……	39
4.4.	Kayısı Reçeli Örneklerinde HMF(mg/kg) Miktarları……	41
4.5.	Vişne Reçeli Örneklerinde HMF(mg/kg) Miktarları……	43
4.6.	Elma Suyu Örneklerinde HMF(mg/L) Miktarları……	44
4.7.	Kayısı Nektarı Örneklerinde HMF(mg/L) Miktarları……	46
4.8.	Portakal Nektarı Örneklerinde HMF(mg/L) Miktarları……	47
4.9.	Şeftali Nektarı Örneklerinde HMF(mg/L) Miktarları……	49
4.10.	Vişne Nektarı Örneklerinde HMF(mg/L) Miktarları……	50
5.	**SONUÇ VE ÖNERİLER**……	53
6.	**KAYNAKLAR**……	55
	ÖZGEÇMİŞ……	60

ÖZET

DİYARBAKIR'DA SATIŞA SUNULAN BAZI GIDA ÜRÜNLERİNDE HİDROKSİMETİLFURFURAL MİKTARININ HPLC İLE TAYİNİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

AYHAN ELMASTAŞ

DİCLE ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

2011

Bu çalışmada, gıdaların işlenmesi ve depolanması sırasında oluşan Hidroksimetilfurfural (HMF) miktar tayini araştırılmış, sonuçlar Türk Gıda Kodeksi ve TSE standartlarına göre değerlendirilmiştir. Çalışma kapsamında 10 farklı gıda grubunda (bal, pekmez, çilek reçeli, kayısı reçeli, vişne reçeli, elma suyu, kayısı nektarı, portakal nektarı, şeftali nektarı, vişne nektarı) HMF analizi yapılmıştır. Belirlenen gıda örneklerinde HMF analizleri yüksek basınçlı sıvı kromatografisi (HPLC-DAD) kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Çalışma kapsamında incelenen gıda örneklerinde HMF miktarları:

Örnekler	HMF miktarı
Bal	0-214.06 mg/kg
Pekmez	7.82 -204.00 mg/kg
Çilek reçeli	5.92-22.41 mg/kg
Kayısı reçeli	6.00-65.41 mg/kg
Vişne reçeli	9.18-55.87 mg/kg
Elma Suyu	1.01-2.70 mg/L
Kayısı Nektarı	0-8.70 mg/L
Portakal Nektarı	0-6.62 mg/L
Şeftali Nektarı	1.04-5.51 mg/L
Vişne Nektarı	0-5.63 mg/L

Anahtar Kelimeler: Hidroksimetilfurfural (HMF),(HPLC-DAD)

ABSTRACT

DETERMINATION OF HYDROXYMETHYLFURFURAL CONTENTS OF SOME FOODS ON THE MARKET IN DİYARBAKIR BY HPLC METHOD

Msc. THESIS
Ayhan ELMASTAŞ

DEPARTMENT OF CHEMSTRY

INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

UNIVERSITY OF DICLE

2011

In the present study, amounts of hydroxymethylfurfural (HMF), which forms during processing and storage of foods, were determined and the results were assessed in terms of Turkish Food Codex and TSE standards. Within scope of the study, HMF contents were analyzed in 10 different foods groups (honey, grape molasses, strawberry jam, apricot jam, sour cherry jam, apple juice, apricot nectar, orange nectar, peach nectar, sour cherry nectar). HMF analyses in the food samples were carried out by using High Performance Liquid Chromatography (HPLC-DAD).

HMF amounts in the food samples are as follows:

Samples	HMF amounts
Honey	0-214.06 mg/kg
Grape Molasses	7.82 -204.00 mg/kg
Strawberry Jam	5.92-22.41 mg/kg
Apricot Jam	6.00-65.41 mg/kg
Sour Cherry Jam	9.18-55.87 mg/kg
Apple Juice	1.01-2.70 mg/L
Apricot Nectar	0-8.70 mg/L
Orange Nectar	0-6.62 mg/L
Peach Nectar	1.04-5.51 mg/L
Sour Cherry Nectar	0-5.63 mg/L

Keywords: Hydroxymethylfurfural (HMF), (HPLC-DAD)

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge No		Sayfa
Çizelge 2.1.	Bazı gıda ürünlerinde HMF'nin T.K.G. ve TSE standartlarına göre üst limiti miktarı	21
Çizelge 3.1.	Gıda ürünlerinin üretim yeri ve tüketim süreleri	23
Çizelge 3.2.	HMF'nin kimyasal ve fiziksel özellikleri	28
Çizelge 3.3.	HMF çalışma aralığı	29
Çizelge 3.4.	LOD-LOQ tespiti	31
Çizelge 3.5.	Bal örneklerinde geri kazanım oranı	32
Çizelge 3.6.	Pekmez örneklerinde geri kazanım oranı	32
Çizelge 3.7.	Çilek reçeli örneklerinde geri kazanım oranı	33
Çizelge 3.8.	Kayısı reçeli örneklerinde geri kazanım oranı	33
Çizelge 3.9.	Vişne reçeli örneklerinde geri kazanım oranı	33
Çizelge 3.10.	Elma suyu örneklerinde geri kazanım oranı	33
Çizelge 3.11.	Kayısı nektarı örneklerinde geri kazanım oranı	33
Çizelge 3.12.	Portakal nektarı örneklerinde geri kazanım oranı	34
Çizelge 3.13.	Şeftali nektarı örneklerinde geri kazanım oranı	34
Çizelge 3.14.	Vişne nektarı örneklerinde geri kazanım oranı	34
Çizelge 4.1.	Bal örneklerinde HMF miktarları	36
Çizelge 4.2.	Pekmez örneklerinde HMF miktarları	38
Çizelge 4.3.	Çilek reçeli örneklerinde HMF miktarları	40
Çizelge 4.4.	Kayısı reçeli örneklerinde HMF miktarları	42
Çizelge 4.5.	Vişne reçeli örneklerinde HMF miktarları	43
Çizelge 4.6.	Elma Suyu örneklerinde HMF miktarları	45
Çizelge 4.7.	Kayısı nektarı örneklerinde HMF miktarları	46
Çizelge 4.8.	Portakal nektarı örneklerinde HMF miktarları	48
Çizelge 4.9.	Şeftali nektarı örneklerinde HMF miktarları	49
Çizelge 4.10.	Vişne nektarı örneklerinde HMF miktarları	51

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil No		Sayfa
Şekil 2.1.	Maillard reaksiyonu	7
Şekil 2.2.	Monosakkaritler'den HMF' nin asitli ortamda oluşma reaksiyonu	12
Şekil 3.1.	HMF standardı için 3 boyutlu kromatogramı	26
Şekil 3.2.	HPLC cihazı	27
Şekil 3.3.	Kalibrasyon Kürvesi	30
Şekil 3.4.	HMF standardı için kromatogram	30
Şekil 4.1.	Bal örneklerinde HMF miktarlarının grafiksel gösterimi	36
Şekil 4.2.	Bal örneklerinde HMF kromatogramı	37
Şekil 4.3.	Pekmez örneklerinde HMF miktarlarının grafiksel gösterimi	38
Şekil 4.4.	Pekmez örneklerinde HMF kromatogramı	39
Şekil 4.5.	Çilek reçeli örneklerinde HMF miktarlarının grafiksel gösterimi	40
Şekil 4.6.	Çilek reçeli örneklerinde HMF kromatogramı	41
Şekil 4.7.	Kayısı reçeli örneklerinde HMF miktarlarının grafiksel gösterimi	42
Şekil 4.8.	Kayısı reçeli örneklerinde HMF kromatogramı	42
Şekil 4.9.	Vişne reçeli örneklerinde HMF miktarlarının grafiksel gösterimi	44
Şekil 4.10.	Vişne reçeli örneklerinde HMF kromatogramı	44
Şekil 4.11.	Elma suyu örneklerinde HMF miktarlarının grafiksel gösterimi	45
Şekil 4.12.	Elma suyu örneklerinde HMF kromatogramı	46
Şekil 4.13.	Kayısı nektarı örneklerinde HMF miktarlarının grafiksel gösterimi	47
Şekil 4.14.	Kayısı nektarı örneklerinde HMF kromatogramı	47
Şekil 4.15.	Portakal nektarı örneklerinde HMF miktarlarının grafiksel gösterimi	48
Şekil 4.16.	Portakal nektarı örneklerinde HMF kromatogramı	49
Şekil 4.17.	Şeftali nektarı örneklerinde HMF miktarlarının grafiksel gösterimi	50

Şekil 4.18. Şeftali nektarı örneklerinde HMF kromatogramı 50

Şekil 4.19. Vişne nektarı örneklerinde HMF miktarlarının grafiksel gösterimi 51

Şekil 4.20. Vişne nektarı örneklerinde HMF kromatogramı 52

KISALTMA VE SİMGELER

AGEs :Gelişmiş glikolizasyon son ürünleri

aw :Su aktivitesi

DAD :Diode-Array Dedektör

GC :Gaz kromatografisi

HMF :Hidroksimetilfurfural

HPLC :Yüksek basınçlı sıvı kromatografisi

LC : Sıvı kromatografisi

LOD : Tayin limiti

LOQ :Tespit limiti

MeOH : Methanol

TLC :İnce tabaka kromatografisi

T.G.K :Türk Gıda Kodeksi

TSE :Türkiye Standartları Enstitüsü

1 GİRİŞ

Ülkemizde insanlar kahvaltı sofralarında mutlaka en az bir çeşit reçel, bal ve benzeri gıdalar tüketmektedir. Bu ürünler tatlı ve aromalı ürünler oldukları için tüketiciler tarafından beğenilirler. İçerdikleri şeker ve meyvelerden dolayı bal, pekmez, reçel gibi ürünler çok önemli enerji ve vitamin kaynaklarıdır.

İçecek olarak tükettiklerimizin arasında meyve nektarları önemli bir yer almaktadır. Yaşantımızı devam ettirmek için tükettiğimiz gıdaların bozuk olması veya istenilen kalite ve besin değerinde olmaması, sağlımıza zarar vermektedir. Bilinçli bir tüketicinin yediği ve içtiği gıdalarda bilgi sahibi olması gerekir. Gıda maddelerinde istenmeyen bir madde olan Hidroksimetilfurfural (HMF), genel olarak meyve suyu, reçel, marmelat, bal, pekmez, kuru meyveler ile şarap, bira gibi alkollü içeceklerde belirlenmiş ve ilgili bazı ürünler için Türk Gıda Kodeksi (T.G.K) ve Türk Standartları Enstitüsünce (T.S.E) sınırlandırmalar getirilmiştir.

Birçok gıda 'da HMF düzeyi, ısıl işlem şiddetinin ve kalitesinin belirlenmesi için bir belirteç olarak kullanılmaktadır (Baldwin ve ark.1994).

HMF ve furan bileşiklerinin insan sağlığına yönelik tartışılan etkileri uzun süredir araştırmaların konusu olmuştur. HMF'nin sitotoksik, genotoksik ve tümörijenik etkileri olduğu tespit edilmiştir. HMF' nin yüksek derişimleri'nin , toksik etkisinin yanı sıra, üst solunuma, göz, deri ve mukoza membranlarına karşı tahriş edici özelliğinin bulunduğu bildirilmektedir. Kobay farelerde vücut ağırlığı göz önüne alındığında, ağız yoluyla alınan HMF'nin LD50 değerinin 3.1g/kg olduğu ortaya konmuştur(Ulbricht ve ark.1984).Denek fareler üzerinde yapılan diğer epidemiyolojik çalışmalardan elde edilen bulgular ışığında HMF' nin tümörojenik etkisinin bulunduğu ve kolon kanserini başlatıcı faktör olduğu bildirilmektedir (Archer ve ark. 1992).

Yine denek fareler üzerinde yapılan çalışmalarda vücut ağırlığı bazında ağız yoluyla uygulanan 0-300 mg/kg miktarındaki HMF dozlarının ACF değerini (colonic aberrant crypt foci) artırıcı bir etki gösterdiği tespit edilmiştir (Anonim 1993).

Denek fareler ile yapılan çalışmalarda, 1260-3150 mg HMF uygulamasının deri lezyonları oluşturduğu ve deri tümörünü artırdığı,200 mg/kg vücut ağırlığı bazında karaciğer tümörü geliştirdiği rapor edilmiştir (Miyakawa ve ark.1991).

Dünya da giderek artan kanser vakaları ve tedavisi konusunda yaşanan güçlükler ve yapılan harcamalar çok büyük boyutlardadır. Kanser oluşumunda gıda maddeleri içerisinde riskli olan bazı bileşenler bulunduğu göz önüne alındığında, konunun önemi daha da iyi anlaşılmaktadır. Bu nedenle gıda güvenliğini ve insan sağlığını tehdit edebileceği anlaşılan HMF' nin değişik gıdalardaki düzeyinin belirlenmesi ile ilgili çalışmalar yapılmıştır. İnsan sağlığı ve ürün kalitesi açısından HMF' nin öneminin göz ardı edilemeyeceği konusunda yeterli seviyede literatür bilgisi bulunmaktadır. HMF'nin gıdalarda oluşumu kalite ve besin kayıplarına yol açtığı ve daha da önemlisi belirgin olarak insan sağlığını tehdit ettiği çeşitli literatürlerce belirtilmiştir (Oral 2006). Tüm bu bilgiler HMF ile ilgili çalışmaların önemini göstermektedir.

2. KAYNAK ÖZETLERİ

2.1. Enzimatik Olmayan Esmerleşme Reaksiyonları

Esmerleşme reaksiyonları gıdaların işlenmesi ve depolanması sırasında karşılaşılan en önemli reaksiyonlardan biridir. Bu reaksiyonlar et, balık, meyve ve sebzelerin işlenmesi sırasında oluştuğu gibi taze meyve sebzelerin mekanik hasara maruz kalması nedeniyle 'de oluşmaktadır. Esmerleşme gıdaların lezzet, görünüm ve besleyici değerini etkiler. Bununla birlikte bazı ürünler için esmerleşme, uygulanan işlemin bir aşamasıdır. Buna örnek olarak kahve, çay, bira, kızarmış ekmek, tost ekmeği verilebilir. Bu gıdalarda esmerleşme ürünleri gıdanın lezzet ve görünümünü iyileştirmektedir. Bu reaksiyonların kontrollü oluşumunu sağlamak veya istenmediği durumlarda oluşumunu inhibe etmek için reaksiyon mekanizmasının anlaşılması gerekmektedir. Esmerleşme reaksiyonları enzimatik ve enzimatik olmayan esmerleşme reaksiyonları olarak iki şekilde gerçekleşmektedir (Karakaya 2011).

Gıdalarda enzim etkisi olmadan, indirgen şeker ve amino asit varlığında gerçeklesen 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; 1) Askorbik asit degradasyonu (veya esmerleşmesi), 2) Karamelizasyon, 3) Maillard Reaksiyonu olmak üzere üç grupta incelenir (Ibarz ve ark. 1999).

2.1.1. Askorbik Asit Esmerleşmesi

Turunçgil sularının ve konsantrelerinin esmerleşmesi amino asit ve şekerler arasında meydana gelen Maillard tipi reaksiyondan kaynaklanmaktadır. Askorbik asidin okside olması ve dehidroaskorbik aside dönüşmesi, daha sonra dehidroaskorbik asidin amino asitlerle reaksiyona girerek parçalanması olayıdır. Hem oksijenli hem de oksijensiz ortamda gelişebilen bu reaksiyon sonucu hoşa gitmeyen renk ve lezzet oluşumu gerçekleşmektedir (Gregory III 1996).

Askorbik asit turunçgiller sularının ve konsantrelerinin esmerleşmesinde merkezi bir rol oynamaktadır. Askorbik asit esmerleşmesi pH ile ilişkilidir. 2.0-3.5 aralığının üzerindeki pH değerlerinde pH ile esmerleşme arasında negatif bir ilişki vardır. pH 4,0'ün altında esmerleşme öncelikle askorbik asidin furfurale dönüşümünden kaynaklanır.

Ambalajlı meyve suyunda kalan hava miktarı vakum uygulama gibi yöntemlerle minimumda tutulduğu halde meyve suyunda çözünmüş halde bir miktar oksijen (% 0.05) bulunur. Bu oksijen tamamen tüketildikten sonra askorbik asidin anaerobik esmerleşmesi başlar, ancak bu reaksiyonun hızı çok düşüktür (aerobik reaksiyonun 1/10'u kadar). Turunçgil sularının esmerleşmesi sadece askorbik asitten kaynaklanmaz. Meyve sularının içerdiği amino asitler ve askorbik asit arasında gerçekleşen Maillard reaksiyonu rengin esmerleşmesinden sorumludur.

Meyve sularında pH 4'ün altında başlıca degredasyon ürünü furfuraldır. Ancak pH 4'ün üzerinde bu mekanizma gerçekleşmez. Özellikle kurutulmuş sebzelerde pH 4'ün üzerindeki esmerleşme reaksiyonu askorbik asit ile amino asit arasındaki Maillard reaksiyonundan kaynaklanır. Bu reaksiyon kurutma işleminin son aşamasında oluşan askorbik asit oksidasyon ürünleri ile amino asit arasındaki reaksiyon nedeniyle hızlanır (Karakaya 2011).

2.1.2. Karamelizasyon

Amino grubu içermeyen ortamda, karbonhidratlara, ergime noktalarının oldukça üzerinde bir sıcaklık uygulanması sonucu gerçeklesen 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 ve ark. 1999, Quintas ve ark. 2007). Karamelin kimyasal yapısı çok komplekstir ve hala tam olarak anlaşılamamıştır (Karakaya 2011).

2.1.3. Maillard Reaksiyonu

Sonuncu ve en önemli enzimatik olmayan esmerleşme reaksiyonu ise Maillard reaksiyonudur. Maillard reaksiyonu adını Fransız bilim adamı Louis Camille Maillard'dan (1878-1936) alır. Maillard; 1912 yılında glukoz ve glisin çözeltisinin birlikte ısıtılması sırasında renk esmerleşmesini ilk kez gözlemleyen bilim adamıdır (food-info.net). Maillard reaksiyonu ile ilgili ilk araştırma 1912 yılında Maillard tarafından gerçekleştirilmiş, ardından Amadori, kendi adının verildiği glukoz ve amino asitten oluşan stabil bir bileşik tespit etmiş, Heyns de fruktozdan benzer bir bileşik oluştuğunu ortaya çıkarmıştır (Richardson 2001). Hodge (1953),Tüm bu reaksiyonları içeren ayrıntılı bir şema oluşturmuştur.

Bir yüzyıla yakın çalışılmış olmasına rağmen, Maillard reaksiyonları oldukça kompleks bir yapıya sahip olduğundan çok sayıda reaksiyon ve oluşum yolları halen açıklık kazanmamıştır.

Maillard reaksiyonu, tek bir reaksiyon değildir. Amino asitler ve indirgen şekerlerin arasında, genellikle yüksek sıcaklıklarda gerçekleşen reaksiyonların, bir kompleks serisidir (food-info.net)

Bu tepkime protein ve amino asitlerin α-amino grubu ile indirgen şekerlerin karbonil grubu arasında başladığı için karbonil-amino tepkimesi olarak adlandırılmaktadır (gidacilar.net)

Maillard reaksiyonunun gerçekleşebilmesi için ortamda mutlaka indirgen özellikte şekerler ile serbest amino asit veya proteinlerin bulunması gerekmektedir. Şekerlerin indirgen özellikte olması yani serbest aldehit yada keton grupları içermesi azotla kolayca reaksiyona girmesini sağlamaktadır. İndirgen şekerleri glukoz, fruktoz gibi heksozlar veya maltoz, laktoz gibi disakkaritler oluşturmaktadır. Tepkimeye yalnızca monosakkaritler değil laktoz ve maltoz gibi indirgen disakkaritler de katılmaktadır. Sakkaroz gibi indirgen olmayan disakkaritler ve bağlı şekerler (glikolipitler, glikoproteinler ve flavonoidler) ancak hidrolize olduklarında reaksiyona katılabilmektedirler. Şekerlerin bu tepkimeye katılma önceliği ise pentoz, heksoz ve disakkarit olarak verilmektedir.

Daha büyük şekerlerin amino asitlerle reaksiyonu daha yavaştır. Pentoz şekerler riboz gibi, heksoz şekerlerden (glukoz, fruktoz) ve disakkaritlerden (sakkaroz, laktoz) daha hızlı reaksiyona girerler (food-info.net).

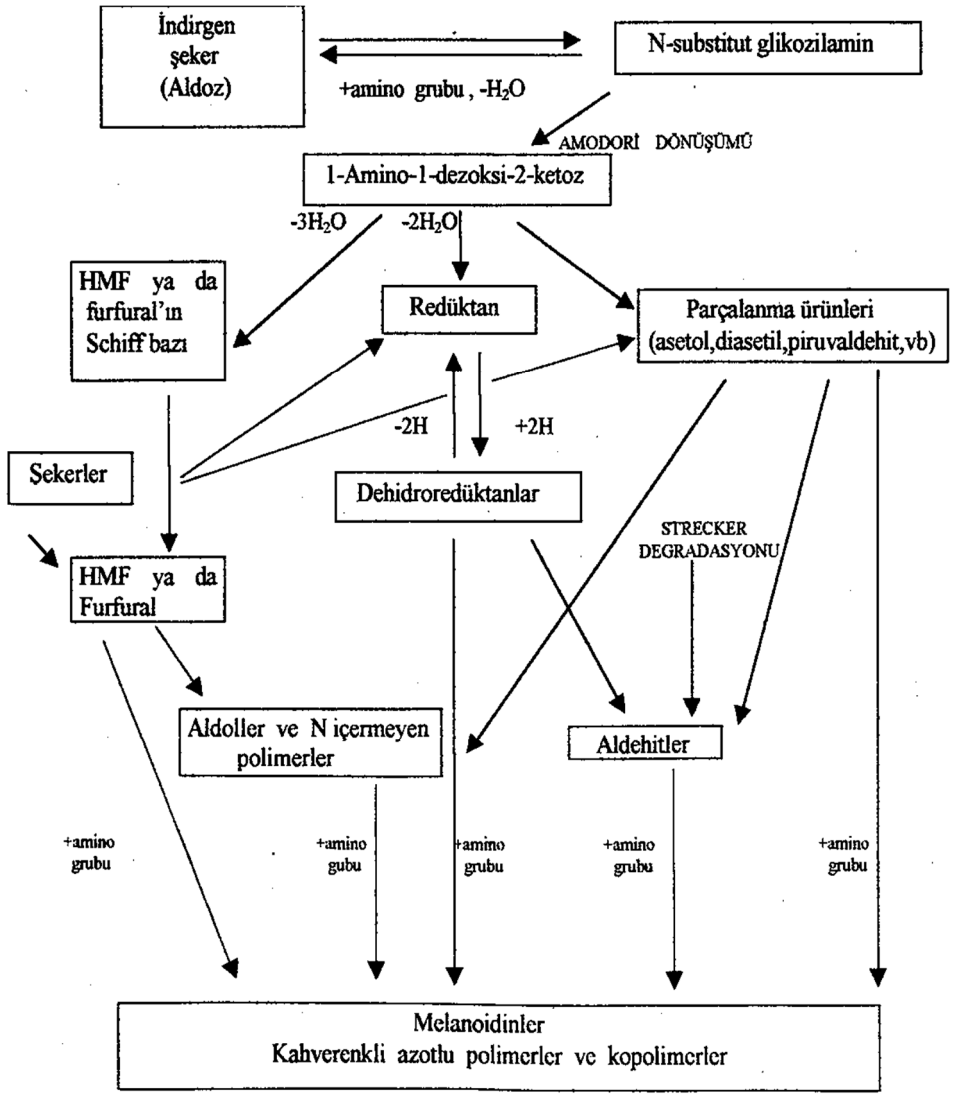
Amino asitlerin bu tepkimeye katılma önceliği lizin, arjinin, triptofan, histidin, tirozin ve sistin şeklindedir (gidacilar.net). Amino asitlerden lizin, iki amino grubuyla, daha hızlı reaksiyona girer ve koyu rengin oluşmasına neden olur. Sistein, sülfur grubu ile, spesifik lezzetlere neden olur, fakat daha az renk oluşur. Şeker alkolleri yada polioller (sorbitol, ksilitol) maillard reaksiyonlarına katılmazlar. Bunun anlamı fırın ürünleri sorbitolle tatlandırıldığında, fırınlama esnasında renk değişmez yada zorlukla değişir (food-info.net).

Maillard reaksiyonu sonucunda, yüzlerce farklı bileşik meydana gelir. Bu bileşikler parçalanarak yeni bileşiklere dönüşürler.

Maillard reaksiyonu boyunca, gıdaların her bir çeşidinde çok özel bileşikler oluşur. Maillard reaksiyonu sonucu oluşan bileşiklerin hepsi zararlı değildir. Bazı bileşikler gıdaların lezzetinden kısmen sorumludur. Maillard reaksiyonları, fırında pişmiş, kızartılmış yada diğer ısısal işlem görmüş bütün gıdalarda önemlidir. Maillard reaksiyonları, ekmeğin, kurabiyelerin, keklerin, etin, biranın, çikolatanın, patlamış mısırın, pilavın lezzetinden (kısmen) sorumludur. Birçok olayda (kahve gibi) lezzet Maillard reaksiyonları ve karamelizasyonun bir kombinasyonudur. Bununla birlikte, karamelizasyon sadece 120-150 °C'nin üzerinde oluşurken, Maillard reaksiyonları oda sıcaklığında meydana gelir.

Maillard reaksiyonunun ileri aşamalarında değişik furan bileşikleri oluşur, ancak bunlar istenmeyen bileşiklerdir (Ferrer ve ark. 2005). Maillardın bazı son ürünleri toksik ve karsinojenik olabilir. Maillard reaksiyonu ürünlerinden hidroksimetil furfural ve akrilamid örnek olarak verilebilinir. Akrilamid sadece 180°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda oluşan potansiyel toksik bileşiktir, özellikle fırınlanmış ya da kızartılmış ürünlerde (French fries) oluşur. Kızartma 180 °C aşağı olduğu zaman akrilamid oluşmaz. Genel olarak maillard ürünleri binlerce yıllardır bizim gıdalarımızda bulunur ve dünyadaki bütün insanlar tarafından günlük olarak tüketilir. Gıdayı ısıttığımızda, maillard reaksiyonlarından korunmak mümkün değildir veya çok zordur. Sadece şeker ve amino asitlerin uzaklaştırılmasıyla veya çok asitli yada alkali ürün yapılarak reaksiyondan korunulur (food-info.net).

Gıdalarda Maillard reaksiyonu ile renk esmerleşmesinin sonucunda melanoidin adı verilen koyu renkli pigmentler oluşmakta ve bu oluşum 4 basamakta gerçekleşmektedir.



Şekil 2.1. Maillard Reaksiyonu (Hodge 1953)

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 Bilesigi) oluşumunun gerçekleştiği ters Amadori (Heyns) dönüşümü meydana gelmektedir (Daniel ve Whistler 1985).

III. Basamak; Bu basamakta 3 farklı tepkime yolu bulunmaktadır. Birinci yolda 1- amino-1-dezoksi-2-ketoz'dan 2 mol su ayrılmasıyla redüktanlar oluşmakta,

İkinci 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 amino asitlerin 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 ve 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 ve Whistler 1985; Richardson 2001).

Son yıllarda yapılan detaylı araştırmalarda ^{13}C etiketli monosakkaritler ya da disakkaritler ve amino asitler kullanılarak bu iki önemli gıda bileşenine ilişkin Maillard reaksiyonunun farklı yolları tanımlanmıştır. Proteinlerde Maillard reaksiyonunun etkisi incelendiğinde; genellikle lizinin katıldığı enzimatik olmayan glikolizasyon aşamasının önem taşıdığı aktarılmaktadır. Bu reaksiyonda ilk glikolizasyon ürünleri olan Amadori bileşiği, fruktozillizin'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 flüoresans özelliğe sahip olması nedeniyle reaksiyonun belirlenmesinde indikatör olarak kullanılabileceği belirtilmektedir (Matiacevich ve Buera 2006).

2.2. Maillard Reaksiyonuna Etki Eden Faktörler

Maillard reaksiyonlarının oluşumunda birçok faktör rol oynar; sıcaklık, depolanma süresi, su aktivitesi (aw), oksijenin bulunması, pH ve gıdanın kimyasal bileşimi Maillard reaksiyonlarının oluşumunda etkili en önemli faktörlerdir (Kroh 1994, Ramirez ve ark.2000).

2.2.1. Sıcaklık ve Depolanma süresi

Reaksiyon hızına etki eden en önemli faktörün sıcaklık olduğu bilinmektedir (Yılmaz ve Toledo 2005). Her 10 °C'lik sıcaklık artışının Maillard reaksiyon hızını 4 kat artırdığı bildirilmektedir (Eskin 1990). Maillard reaksiyonunda sıcaklık kadar depolama süresinin de etkili olduğu ve depolama süresi arttıkça esmerleşmenin de arttığı bildirilmektedir (Toribio ve ark. 1984). Ayrıca sıcaklık ve sürenin artmasıyla HMF miktarının arttığı belirtilmektedir (Lee ve Nagy 1988).

2.2.2. Su aktivitesi (aw)

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 (aw) 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 ve ark . 1984). Örneğin % 10 su içeren yulaf, şeker, melas, fındık gibi 0.65 aw değerine sahip gıdalarda Maillard reaksiyon hızının maksimum değere ulaştığı bildirilirken (Fellows 2000), bazı kaynaklarda da reaksiyon hızının 0.65-0.75 aw değerine sahip gıdalarda maksimum olduğu aktarılmaktadır (Telatar 1985, Richardson 2001). 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 bilinmektedir. Karbonilamino reaksiyonu asidik ve alkali ortamın her ikisinde de gelişebilir, ancak proteinlerin, peptitlerin ve amino asitlerin amin gruplarının bazik formda olmasıyla gerçekleşen alkali koşullarda daha kolaylıkla gelişir.

pH'ın artması hekzozların çoğunda zincir açılmasını ya da indirgen formun oluşumunu sağlar. Bu nedenle yüksek asitli gıdalarda (örneğin; turşu) bu reaksiyonlar oluşmaz. Ancak ortamda sakkaroz bulunması durumunda bu genelleme geçerli değildir. Sakkaroz indirgen bir şeker değildir, bu nedenle Maillard reaksiyonunda reaktant olarak yer almaz. Ancak ortam asitliğinin yüksek olması sakkarozun inversiyonuna, glikozidik bağın hidrolizine ve dolayısıyla indirgen monosakkaritlerin açığa çıkmasına neden olur. Glikozidik bağın hidrolizi düşük pH'da ve yüksek nemde hızlanır (Karakaya 2011). Düşük pH değerlerinde HMF miktarı artar (Hodge 1953). Tamponlar, şeker-amino asit sistemlerinde, reaksiyon iyonik ortamı etkiledikleri için esmerleşme hızının artmasına neden olurlar (Karakaya 2011).

2.2.4.Şekerler ve Amino Asitler

Şekerler ve amino asitler 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-glukoz, D-fruktoz) daha sonra disakkaritler (maltoz, laktoz, sakkaroz) olarak sıralanmaktadır. Ayrıca aldozlarda ketozlardan daha önce reaksiyona katılmaktadır (Daniel ve Whistler 1985, Richardson 2001).

Büyük moleküllü şekerlerin amino asitlerle daha yavaş reaksiyona girmesi nedeniyle Maillard reaksiyonunu yavaşlattığı; riboz gibi pentoz şekerlerin ise heksoz şekerler ile disakkaritlere kıyasla reaksiyon hızını artırmaktadır (Eskin 1990). Ayrıca monosakkaritlerin çeşidi de reaksiyon hızını etkilemektedir. Fruktoz içeren reaksiyonun glukoz içeren reaksiyona oranla 40 katı hızda gerçekleşmektedir. (Gentry ve Roberts 2004). HMF oluşumunda fruktozun ve sakkarozun (O'Brien 1996) glukoza kıyasla daha etkili olmuştur. Amino asitlerin Maillard reaksiyonuna etkisi incelendiğinde bazik olanların (lizin, β- alanin), asidik olanlara (glutamik asit) kıyasla daha kolay reaksiyona girmektedir (Namiki 1988). Yapısında bulunan iki amino grubu ile lizinin diğer amino

asitlere kıyasla reaksiyonu hızlandırdığı belirtilmektedir. Sülfür grubu içermesi nedeni ile sisteinin ise spesifik lezzetlere neden olduğu fakat lizine kıyasla esmer renk oluşumunda daha az etkili olmaktadır (Daniel ve Whistler 1985).

Ayrıca alanin, aspartik asit,α-aminobütirik asit gibi amino asitlerin HMF konsantrasyonunu arttırdığı bilinmektedir (Lee ve Nagy 1988).

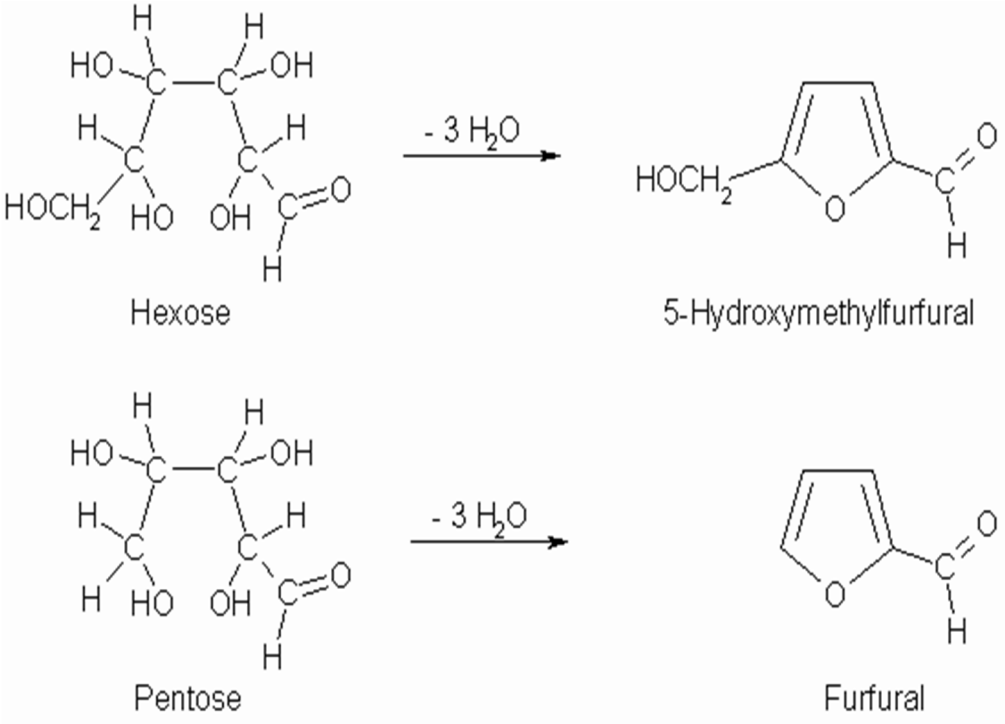
2.2.5. Fenolik Maddeler ve Metal İyonları

Maillard reaksiyonunda fenolik maddelerin ve tanenlerin(Bozkurt ve ark. 1999). Ayrıca ovalbumin-glukoz sisteminde yapılan bir çalışmada ise metal iyonlarının (Na^{+1}, Fe^{+3}, Cu^{+2}) reaksiyonu hızlandırıcı etkiye sahip olduğu bilinmektedir (Eskin 1990). Ayrıca tuz ya da tampon maddelerin Maillard reaksiyon hızını etkilediği belirtilmektedir (Matiacevich ve Buera 2006). Kalsiyum, potasyum ve magnezyum gibi minerallerin de HMF konsantrasyonunu artırdığı bilinmektedir (Lee ve Nagy 1988).

2.3. Gıdalarda HMF Oluşumu

HMF, gıda maddelerinde bulunan indirgen şekerlerin amino asitler ile yüksek sıcaklıkta tepkimeye girmesi (özellikle Maillard reaksiyonları) veya asidik ortamda monosakkaritlerin ısıtılması sonucu oluşmaktadır. Maillard (enzimatik olmayan esmerleşme) reaksiyonunun temel bir ürünü olan Hidroksimetilfurfural (HMF) oldukça karmaşık bir ortamda, amino asit ve şekerlerin reaksiyonuyla ortaya çıkar (Black 1966, Glatt ve ark.2005).

Dehidratasyon: Monosakkaritlerin yoğun asitli ortamda yüksek sıcaklıkta monosakkarit molekülünden üç molekül su kaybetmesi olayıdır. Bunun sonucunda pentozlardan furfural, heksozlardan 5-Hidroksimetilfurfural meydana gelir (Altınışık 2009).



Şekil 2.2. Monasakkaritler'den HMF' nin asitli ortamda oluşma reaksiyonu (Altınışık 2009)

2.3.1. Balda HMF Oluşumu

Balın bileşimi; arıların kullandığı çiçeğin türüne, bölgesel ve iklim durumuna göre yüksek oranda değişir. HMF miktarı taze balda yok denecek kadar azdır. HMF balda asidik koşullarda heksoz dehidrasyonu ve Maillard reaksiyonu sonucunda oluşabilmektedir (Tosi ve ark. 2002). Maillard reaksiyonu, indirgen şekerler ile aminler arasında gelişen bir reaksiyonlar zinciridir.

Balda bulunan indirgen şeker kaynakları esas olarak glukoz ve fruktozdur. Reaksiyonun ilk aşamasında, amino grubu, şekerin indirgen hidroksil grubuna bağlanarak N-glikozitler oluşmaktadır. Bunu izleyerek gelişen karmaşık polikondensasyon reaksiyonları sonucunda, esmer renkli melanoidin adı verilen bileşikler oluşmaktadır. HMF, Maillard reaksiyonunun ara ürünlerinden birisidir (Tosi ve ark 2002).Balda esmerleşme reaksiyonuna etki eden faktörler balın nem içeriği, bileşimde bulunan Maillard reaksiyonuna giren maddelerin konsantrasyonları (glukoz konsantrasyonu, azot ve serbest amino asit konsantrasyonu), balın bileşiminde bulunan glukoz/fruktoz mol oranı, fenolik maddelerin türleri ve konsantrasyonudur.(Gonzales ve ark.1999).Hasat sonrası ısıtma işleminin uygulanması, depolama süresi, depolama

sıcaklığı ve balın pH'sı, minarel içeriği, ve toplam asitlik, HMF oluşumuna etki eder. Organik asit yüzdesi ve düşük su aktivitesi ayrıca HMF miktarının oluşumuna etki eder (Ajlouni ve Sujirapinyoku 2009).

Balda HMF miktarı balın işlenmesi sırasında uygulanan ısıl işlem derecesine ve depolama sıcaklığına bağlı olarak artmaktadır. Bu nedenle HMF bala uygulanan ısıl işlem derecesinin ve balın tazeliğinin bir göstergesi olarak kabul edilmektedir (Dennis 2005).

Dünya bal ticaretin de balda kalite kriteri olarak 75 yıldan daha uzun bir zamandan beri kullanılan en önemli iki biyokimyasal kriterin balın HMF içeriği ve diyastaz sayısı olduğunu bildirmektedir. Yapılan çalışmalarda sıcaklık ve depolama süresinin artmasıyla baldaki HMF içeriğinin arttığı ve diyastaz sayısının azaldığı bildirilmektedir (Fallico ve ark.2004). Maximum HMF limiti tropikal olmayan bölgelerde 40 mg/kg ,tropikal bölgelerde 80 mg/kg dır (Anonim 2001). Birçok ülke balda maksimum HMF miktarını 40 mg/kg olarak belirlemiştir.

Türkiye'de bu ülkeler arasındadır. T.G.K. (2005/49) bal tebliğine göre kaliteli bir balda HMF miktarını 40 mg/kg'dan fazla olmamasını belirtmektedir.

HMF taze balda düşük konsantrasyonda bulunur. Balın uzun süre depolanması ve yüksek sıcaklıkta ısıtılması sonucu HMF oranı 30-40 mg/kg'a yükselirken bazen bu sınırları da aşabilmektedir. Bu oranın l50 mg/kg dan büyük olması bala invert şeker katıldığının bir belirtisi olarak görülmektedir. Bal eldesi sırasında süzme işlemini kolaylaştırmak ve kristalleşmeyi geciktirmek için ısı işlemi uygulanmaktadır. Bu da diastaz aktivitesinde azalmaya sebep olur. Bu durum balın tağşiş edildiği ya da 55 derecenin üstünde ısı işlemi uygulandığını belirtisidir. +4°C'de muhafaza edilen balların HMF miktarlarındaki artışların çok düşük oranlarda olduğu tespit edilmiştir. (gidasanayii.com)

2.3.2.Pekmezde HMF Oluşumu

Üzüm Pekmezinde HMF oluşumu üzüm şırasının pekmeze işlenmesi ve depolanması sırasında uygulanan ısıl işlem sonucunda ortamda bulunan şekerlerin, (büyük çoğunluğu glukoz ve fruktoz) azotlu bileşiklerle reaksiyona girmesi ile veya sıcaklığın artmasıyla şekerlerin asitli ortamda dehidrasyonu ile oluşur (Kayahan 1982).

Pekmez üretimi sırasında uygulanan ön işlemlerin, özellikle asitlik giderme işleminin uygulanıp uygulanmamasının, diğer bir deyişle, pH ya da asitlik düzeyinin elde edilen pekmezin rengi üzerinde etkili olduğu, asitliği giderilmiş şıralardan hem açık kazan (klasik yöntem) hem de vakum yöntemiyle elde edilen pekmezlerde renk esmerleşmesinin daha az olduğu belirtilmektedir (Kayahan, 1982).

HMF miktarı ortamın şeker konsantrasyonuna ve pH derecesine bağlıdır. pH 5 olduğunda ve sıcaklık 75°C de HMF teşekkül etmemekte, fakta ortamın pH 4 olduğunda 1 mg/L HMF teşekkül etmekte. pH 3 olunca HMF tamamen ısıtma süresine bağlı olarak artmaktadır. Ayrıca, düşük şeker içeriği, yüksek pH ve kısa ısıtmada teşekkül eden HMF miktarı nadiren 1mg/L değerini aşmaktadır (Koch ve Kleesaat 1960).

2.3.3. Reçellerde HMF Oluşumu

HMF genellikle reçellerde ısıl işlemin nasıl yapıldığına dair bir kalite ölçütü olabilmektedir (Yılmaz 2006).Reçellerin ısı etkisiyle hızlanan bir renk esmerleşmesine uğradıkları gözlenmektedir. Esmerleşme olayı, üretim sırasında uygulanan ısıl işlem sonucu oluştuğu gibi, depolama sırasında da yavaş bir hızla devam eder. Bu tip renk esmerleşme reaksiyonları sıcaklığın yükselmesi ile şiddetlenen, fakat düşük sıcaklıklarda zamana bağlı olarak gelişen bir olaydır. Bu tip esmerleşme, indirgen şekerlerle aminler arasında gelişen bir reaksiyonlar zinciridir. Düşük pH'lı ve L-askorbik asitçe zengin ürünlerde L-askorbik asit parçalanma ürünleri ile amino asitler arasında da benzer reaksiyonlar oluşmaktadır (Eşkin ve ark 1971). Reaksiyonlar sonucu esmer renkli "Melanoidin" denilen bileşikler oluşmaktadır. "Maillar reaksiyonu"da denilen enzimatik olmayan renk esmerleşmesi olaylarında birçok ara ürünler oluşmaktadır (Cemeroğlu 1982, Cemeroğlu ve ark.1986, Ekşi ve Artık 1986) .Meyve ve sebzelerde HMF doğal olarak bulunmayan bir maddedir. Ancak meyvelerden elde edilen meyve suları, konsantreleri ve reçeller gibi değişik ürünlerde uygulanan ısıl işlemin şiddetine (sıcaklık derecesi ve süresi) göre HMF oluşmaktadır. Bu açıdan birçok şekerli üründe bulunan HMF miktarı, üretim sırasında ürüne uygulanan ısıl işlem düzeyinin bir ölçütü olarak değerlendirilmektedir (Cemeroğlu ve ark 1986, Ekşi ve Artık 1986). Ürünün HMF içeriği tat ve renkteki olumsuz değişikliklerle birlikte

artmaktadır. Reçel ve Pekmez ürünlerinde HMF seviyesini düşük tutmak için son yıllarda, vakumda pişirme önerilmektedir (Özdoğan 2006).

2.3.4. Meyve Sularında HMF Oluşumu

Meyvelerin doğal bileşim unsurları içerisinde HMF yer almamaktadır. Ancak meyvelerin meyve suyuna işlenmesi sürecinde uygulanan ısıl işlemler sonucu şekerlerin dehidrasyonu veya amino asitlerle tepkimeye girmesi sonucu ortaya çıkmaktadır. Meyve Sularının başta gelen bileşim unsurlarından olan şekerler Maillard tepkimesinde önemli bir rol oynamaktadırlar ve tepkime hızını etkilemektedirler. Burada şekerlerin cins ve miktarları önem kazanmaktadır. Örneğin D-Fruktozun Maillard tepkimesine katılma eğilimi D-Glukozdan daha fazladır (Spark1969). Pentozlar da Heksozlara kıyasla bu tepkimeye daha büyük oranda katılırlar. Bu sıralanışta en son sırayı disakkaritler almaktadır (Cole 1964). Disakkaritler yapılarında aktif aldehit veya keton grubu içermemelerinden ötürü Maillard tepkimesine katılamazlar. Ancak ortam koşullarına bağlı olarak glikozidik bağın parçalanması ile glukoz ve fruktozun oluşması sonucu bu tepkimeye katılırlar (Reyes ve ark. 1982).

Maillard tepkimesinde şekerlerin yanında amino asitler de oldukça etkin maddelerdir. Ortamdaki miktarlarının artması ile birlikte tepkimenin şiddeti de artmaktadır (Wolfrom ve N.Kashımuva 1974). Model sistemler üzerinde yapılan çalışmalar amino asitlerin enzimatik olmayan esmerleşme tepkimesi üzerindeki hızlandırıcı etkisi şekerlerden daha fazla olduğu tespit edilmiştir. Söz konusu tepkimenin hızı bir ölçüde şekerlerin amino asitlerin oranına bağlıdır (Spark1969, Wolfrom ve N.Kashımuva 1974). Amino Asitlerin cinsinin de tepkime hızı üzerinde etkili bir faktör olduğunu görmekteyiz. L-arginin ve 4-amino butrik asit gibi amino asitleri esmer renk oluşumunda daha etkili olmaktadırlar (Wolfrom ve N.Kashımuva 1974). Bunun yanında amino asitlerin zincir uzunluğu ve amino grubu sayısıda amino asitlerin tepkimeye katılma eğilimini belirleyen özelliklerdir (Lento ve ark 1959). Şekerlerin parçalanması yoluyla HMF oluşumunda en önemli katalitik etki meyve suyunun bileşiminde bulunan organik asitlerden kaynaklanmaktadır (Resnik ve Chırıfe 1979). Mevcut organik asitler içinde özellikle malik asit bu açıdan en etkili olarak bilinmektedir. Ortamın asitliğinin artmasıyla meyve suyunda oluşan HMF miktarı da buna bağlı olarak artmaktadır (Livingston 1953).

Maillard reaksiyonu Sıcaklıkla paralellik gösterdiğinden meyve sularına ısıl işlem uygulanması sırasında yüklenen ısı miktarı artıkça oluşan HMF miktarı da artmaktadır (Bergdol ve Holmes 1950).

2.4. Önceki Çalışmalar

Can ve Ekşi (1983), meyve suyunda HMF oranı üzerine yaptıkları araştırmada, değişik firmalardan vişne, kayısı, şeftali, çilek, portakal, elma ve üzüm suyu olmak üzere 27 ayrı örnekte HMF analizi yapmışlar. Sonuçta 5 örnekte 5 mg/L'yi aştığını gözlemişler.

Telatar (1985), asitlik değeri farklı olan çeşitli tip elmaların elma suyuna ve üç değişik sıcaklıkta elma suyu konsantresine işlenmesi sürecinde HMF oluşumunu araştırmıştır.

Çalışmanın sonucunda 1-preslemeden sonra alınan örneklerde HMF saptanmamıştır. 2-Elde edilen meyve sularında HMF miktarının en yüksek değeri Hüryemez, en düşük değeri ise Amasya çeşidinde olduğunu tespit etmiştir. Örneklerin asit miktarının artmasıyla HMF miktarının arttığını gözlemlemiş. Asitlik değeri düşük olan Amasya çeşidinin en iyi olduğunu saptamış.3-Evaporasyon işleminden hemen sonra konsantrelerde HMF miktarının en yüksek değeri asidik değeri yüksek olan Hüryemez, en düşük değeri ise Amasya çeşidinde tespit etmiştir. Amasya çeşidi konsantreye işlemede de HMF oluşumu açısından en iyi çeşit olduğunu saptamış.4-Farklı sıcaklıkta konsantreye işlenen örneklerdeki HMF miktarları arasında önemli bir farklılık görülmemiş ancak 60°C de konsantre edilen örneklerdeki HMF miktarlarını biraz daha fazla bulmuştur.

Mendoz ve ark. (2002), 38 adet ticari reçel ve 18 adet meyveli bebek yiyeceklerinde HMF miktarı üzerine yaptıkları araştırmada, reçellerde HMF miktarını 13.5 -71.7 mg/kg arasında, bebek yiyeceklerinin üçünde HMF miktarını belirlememişler geri kalan örneklerde ortalama HMF miktarını 2.9 mg/kg olarak bulmuşlardır. İki ürün arasındaki HMF miktarının farklı çıkmasını bebek yiyeceklerine sonradan katılan meyve konsantrasyonun düşük olmasına bağlamışlardır. Genel olarak analizi yapılan örneklerde HMF miktarlarının farklı çıkmasını ürünlerin çeşitli işleme prosesiyle üretilmesine bağlamışlardır.

Kuş (2003), gıdalardaki HMF miktarını iki farklı metot olan spektrofotometre ve HPLC ile araştırmış. Araştırma sonucunda kurutulmuş ve konsantre gıdalar, bal, reçel, hububat ürünü, içecek, sirke ve helva gibi ürün gruplarının HMF içeriklerini analiz etmiştir. Analiz edilen örneklerde HMF miktarını 0 ile 3500 ppm arasında bulmuştur. Gıdalarda HMF belirlenmesinde HPLC metodunun daha hassas ve daha doğru sonuçlar verdiğini gözlemlemiştir.

Oral (2006), bazı gıdalarda oluşan HMF miktarının belirlenmesi, depolama sürecindeki değişimin ortaya konması ve ortamdaki HMF'nin biyolojik olarak azaltılma olanaklarını araştırmıştır. Sonuçta Besiyeri ve model gıda ortamında laktik asit bakterileri (Lactococcus lactis, Lactobacillus bulgaricus, Lactobacillus cremoris) ile HMF seviyesinin yaklaşık % 35 oranında azaltılabileceğini belirlemiştir.

Bulut (2007), balda depolama sırasında esmerleşme reaksiyonun kinetiğinin belirlenmesi ile ilgi araştırma yapmıştır.

Bu araştırmada bal örneklerindeki HMF konsantrasyonu ve toplam renk değişim değeri depolama süresinde doğrusal olarak arttığını, balın nem içeriği arttıkça reaksiyon hızının arttığını, HMF konsantrasyonu belirli bir depolama sıcaklığına kadar (~40-46°C) düşük hızda arttığını ve bu sıcaklıktan sonra artış hızının yükseldiğini belirtmiştir.

Toplam renk değeri değişimi ise sıcaklık artışı ile sürekli olarak artış gösterdiğini, bu değişim yüksek nem içeriğinde düşük viskoziteye bağlı olarak molekül hareketliliğinin artmasından kaynaklandığını belirlemiştir.

Çoklar (2007), elma suyu konsantresindeki HMF ve toplam fenolik madde düzeyi üzerine farklı sıcaklık, süre ve aktif kömür dozunun etkisini incelenmiştir. Sonuçta Elma suyu konsantresine farklı şartlarda uygulanan aktif kömür sonucunda HMF miktarında % 5.0-46.3 arasında bir azalma olduğu gözlemlemiştir. Aktif kömür uygulamalarında sıcaklık, doz ve sürenin belirlenen değerler üzerine etkili olduklarını belirlemiştir.

Özhan (2008), depolama sürecince keçiboynuzu pekmezinde enzimatik olmayan esmerleşme reaksiyonları kinetiği ile ilgili araştırmasında, keçiboynuzu pekmezi 5°C, 25°C, 35°C ve 45 ºC olmak üzere 4 farklı sıcaklıkta depolamış ve depolama süresince en önemli kimyasal esmerleşme reaksiyonu olan Maillard reaksiyonunu incelemiştir.

Elde edilen bulgulara göre esmerleşme indeksindeki değişimin ve HMF oluşumunun sıfırıncı dereceden reaksiyon kinetiğine uyum gösterdiğini belirlemiştir. Başlangıç değeri 19.6 mg/kg olan HMF değeri, sıcaklık ve süreye bağlı olarak lineer bir artış göstermiş, 5ºC , 25 ºC , 35 ºC ve 45 ºC' de sırasıyla 20.8 mg/kg, 32.3 mg/kg, 111.9 mg/kg ve 179.8 mg/kg değerlerine ulaştığını gözlemiştir.

Ajlouni ve Sujirapinyokul (2009), Avustralya ballarında HMF ve diastaz sayısı ile yaptıkları araştırmada, HMF miktarının sadece sıcaklıkla artmadığını balın bileşiminin, pH değerinin, arının kullandığı çiçek kaynağının etkili olduğunu bildirmişlerdir. Bu konularda daha fazla araştırmanın yapılmasını önermişlerdir.

Khalil ve ark.(2010), Malezya'da 1 yıldan fazla depolanan ballarda HMF miktarlarını incelemişler. Sonuçta 3-6 ay sonunda aldıkları sonuçların tropikal iklimler için 80 mg/kg limitin altında olduğunu,12-24 ay sonunda adıkları sonuçların 80 mg/ kg limitinin üstünde olduğunu gözlemlemişlerdir. Bu yüzden balın tipine bakılmaksızın bir yıl içinde tüketilmesi gerektiğini tavsiye etmişlerdir.

2.5. Kromatografi

Kromatografi, bir karışımda bulunan maddelerin, biri sabit diğeri hareketli faz olmak üzere birbirleriyle karışmayan iki fazlı bir sistemde ayrılması ve saflaştırılması yöntemidir. Çeşitli maddelerin hareketli faz yardımıyla, sabit faz üzerinde, değişik hızlarla hareket etmeleri veya sürüklenmeleri esasına dayanır. İlk kez Rus botanikçi Mikhail Tsvett (1903) tarafından geliştirilen bir yöntemdir. Tsvett bu yöntemi bitki pigmentlerinin renkli bileşenlerini ayırmakta kullanılmıştır. Kullandığı kolonda renkli bandlar oluştuğundan, bu ayırma yöntemine kromatografi adını vermiştir (analitik.hacettepe.edu.tr).

Kromatografi 'nin Sınıflandırılması
1-Ayrılma Mekanizmalarına Göre
Adsorpsiyon kromatografisi
Dağılma (Partisyon) kromatografisi
İyon değiştirme kromatografisi
İyon çifti kromatografisi
Afinite kromatografisi
Jel filtrasyon (Moleküler eleme) kromatografisi

2- Uygulama Biçimine Göre

2.1 Düzlemsel kromatografi

2.1.1 Kağıt kromatografisi

2.1.2 İnce tabaka kromatografisi (TLC)

2.2 Kolon kromatografisi

2.2.1 Gaz kromatografisi (GC)

2.2.2 Yüksek basınçlı sıvı kromatografisi (HPLC)

3-Faz Tiplerine Göre.

3.1 Sıvı kromatografisi

Sıvı-Katı kromatografisi

Sıvı-Sıvı kromatografisi

3.2 Gaz kromatografisi

Gaz-Katı kromatografisi

Gaz-Sıvı kromatografisi

2.5.1.Yüksek Basınçlı Sıvı Kromotoğrafisi (HPLC)

Sıvı kromatografi (LC) bir ayırma tekniğidir. Bir sıvıda çözünmüş ayrılacak bileşenler hareketli faz yardımıyla, bir kolon içerisinde bulunan genellikle katı bir destek üzerindeki sabit faz ile farklı etkileşmelere girerek, kolon içinde değişik hızlarda ilerler ve kolonu değişik zamanlarda terkederler böylece birbirlerinden ayrılırlar. Burada taşıyıcı faz olan sıvı, pompalarla kolona basıldığından yüksek akış hızındadır. Bu nedenle ayırma daha kısa sürede ve tam olarak gerçekleşmektedir. Ayrılan bileşik, kolon çıkışına bağlanan uygun bir detektörle tesbit edilip miktarıyla orantılı olarak kaydedilir. Yüksek hızda gerçekleştirilen ayırmaların yapıldığı sıvı kromatografi sistemlerine, Yüksek Basınç Sıvı Kromatografi (HPLC) denir. Başka bir açıklamayla çok sıkı olarak doldurulmuş kolondan hareketli fazın belirli bir hızla geçebilmesi için basınç uygulanması gerekir. Bu teknik yüksek basınçlı sıvı kromatografisi-HPLC olarak adlandırılır.

HPLC birimleri ve özellikleri

a) Hareketli/Taşıyıcı faz deposu
b) Taşıyıcı Faz Hareket Birimi; Bir veya birden fazla pompa
c) Enjeksiyon Birimi

d) Ayırma Birimi; Kolonlar
e) Ölçüm Birimi; Dedektörler
f) Yazım Birimi; Bilgisayar
g) Atık Deposu

Bu birimlerle çeşitli tiplerde HPLC sistemleri oluşturulur. Tek pompalı, tek çözücülü ünitelerden, esnek otomatik sistemlere kadar değişebilen sistemler bulunmaktadır.

Sıvı kromatografisinde ayırmaya etki eden değişkenlerden bir tanesi hareketli fazdır. İyi bir hareketli faz; sabit fazın özelliklerini değiştirmemeli, örnekteki bileşenlerin hepsini çözmeli, düşük viskozitede olmalı, (gerektiğinde) ayrılan bileşenlerden kolayca ayrılabilmeli (kolayca buharlaşabilmeli), kullanılan dedektöre uygun olmalı, ekonomik ve istenen saflıkta kolayca bulunabilir olmalıdır. Yüksek basınçta yapılan kromatografide, sisteme verilmeden önce, hareketli fazın içerisindeki çözünmüş gazlar uzaklaştırılmalıdır; aksi halde sistemin düşük basınçlı kısmı olan dedektörde, çözünmüş gazlar (özellikle hava) kabarcık oluşturur. Bu durum, dedektörden çok hatalı değerler alınmasına neden olur.

Hareketli fazı kolona gönderen pompadır. Hareketli faz pompalama sistemi, vuruntusuz akış oluşturmak üzere çift pistonlu bir pompa içerir. Pistonların biri emerken diğeri bastığından HPLC için çok önemli olan düzgün akış elde edilir.

Çözücü enjeksiyon sisteminden geçtikten sonra, HPLC sisteminin ayırma birimi olan kolona gelir. HPLC koşulları iyi ayarlandığında, kolonda birbirinden ayrılan maddeler taşıyıcı faz ile birlikte ölçüm birimi olan dedektöre gelirler. Dedektör maddenin derişimi ile doğru orantılı bir özelliğini ölçmelidir. Bu amaçla; Değişik özellikte dedektörler kullanılabilir. Akış hücresine gelen madde derişimi ve/veya cinsi değiştiğinde dedektör sinyalinde değişiklik olur. Kaydedici, zamana göre dedektörden gelen sinyali (voltaj değişimini) kaydeder (kimyasanal.net).

HPLC günümüzde kimya, biyokimya, gıda, çevre, biyoteknoloji, farmakoloji, tıp kimyası, bitki kimyası, tarım ve kimya mühendisliğini içeren alanlarda ayırma ve analiz için vazgeçilmez bir araç olarak kabul edilmektedir. Bilhassa diğer kromatografik tekniklere uygun olmayan bileşiklerin ayrılması ve analizi için uygundur. Çevre

sıcaklığında termal olarak kararsız bileşikleri ve yüksek polarlıktaki bileşikleri herhangi bir türevlendirme olmaksızın ayırabilir ve analiz edebilir. (forumfood.net)

2.5.2.Ters Faz Kromatografisinin Avantajları

1-Normal faz kromatografide, sıvı fazın kontrolü çok önemli ve kritiktir. Hareketli faz bileşimindeki küçük değişiklikler kromatogramda belirgin farklılıklara neden olabilir.

2-Dengeye ulaşma normal faz kromatografide çok yavaştır.

3-Normal faz kromatografide polar maddelerin elüsyonu çok yavaştır ve yayvan piklere sebep olur.

4-Apolar çözücüler çok pahalıdır, ayrıca nemden uzak tutmak zordur (analitik.hacettepe.edu.tr)

2.6.Bazı Gıdalarda HMF Limitleri

HMF'nin insan sağlına zararından dolayı, dünyada ve ülkemizde gıdalarda HMF miktarına limit getirilmiştir. HMF bazı gıdalarda kalite parametresi olarak değerlendirilmekte, bazı gıdalarda sınıflara ayrılmaktadır.

Çizelge2.1.Bazı gıda ürünlerinde HMF'nin T.G.K ve TSE. göre üstlimit miktarları

Sıra No	Ürün Adı	Maximum Limit mg/kg veya mg/L	T.G.K.,TSE No
1	Bal	40 mg/kg	2005/49 T.G.K.
2	Pekmez	75 mg/kg	2007/27 T.G.K.
3	Kayısı Reçeli 1.Sınıf Kayısı Reçeli 2.Sınıf	50 mg/kg 100 mg/kg	4187
4	Çilek Reçeli 1.Sınıf Çilek Reçeli 2.Sınıf	50 mg/kg 100 mg/kg	4186
5	Vişne Reçeli 1.Sınıf Vişne Reçeli 2.Sınıf	50 mg/kg 100 mg/kg	3958
6	Kayısı Nektarı	10 mg/L	1597
7	Vişne Nektarı	10 mg/L	3631
8	Portakal Suyu	10 mg/L	1535
9	Şeftali Nektarı	10 mg/L	1596
10	Elma Suyu	10 mg/L	3633
11	Ahududu Nektarı	10 mg/L	12480
12	Armut Nektarı	10 mg/L	12914
13	Ayva Reçeli 1.Sınıf Ayva Reçeli 2.Sınıf	50 mg/kg 100 mg/kg	4188

Çizelge2.1. Bazı gıda ürünlerinde HMF'nin T.G.K ve TSE. göre üstlimit miktarları (Devamı)

Sıra No	Ürün Adı	Maximum Limit mg/kg veya mg/L	T.G.K., TSE No
14	Böğürtlen Nektarı	10 mg/L	12397
15	Çilek Nektarı	10 mg/L	3984
16	Domates Suyu	10 mg/L	1595
17	Gül Reçeli 1.Sınıf Gül Reçeli 2.Sınıf	25 mg/kg 50 mg/kg	5135
18	İncir Reçeli 1.Sınıf İncir Reçeli 2.Sınıf	25 mg/kg 50 mg/kg	5136
19	Kuş Burnu Nektarı	10 mg/L	12396

3.MATERYAL VE METOT

3.1 Materyal

Bu araştırmada; Diyarbakır'da satışa sunulan farklı markalara ait 10 farklı gıda grubu (bal, üzüm pekmezi, çilek reçeli, kayısı reçeli, vişne reçeli, portakal nektarı, şeftali nektarı, kayısı nektarı, vişne nektarı, elma suyu) örnekleri kullanılmıştır.13 örnek bal, 7 örnek pekmez, 5 örnek çilek, kayısı ve vişne reçeli, 5 örnek elma suyu, 5 örnek kayısı ve portakal nektarı, 7 örnek şeftali ve 6 örnek vişne nektarında toplam 63 örnekte üçer paralelli HMF analizi çalışılmıştır. Kullanılan Materyal bilgileri çizelge 3.1'de verilmiştir.

Çizelge 3.1.Gıda ürünlerinin üretim yeri ve tüketim süreleri

Ürün Adı	Üretim Yeri	Üretim Tarihi	Son Kullanma Tarihi
Bal			
1.Örnek	Siirt	12.06.2010	12.06.2013
2.Örnek	Samandıra / İstanbul	08.2010	08.2012
3.Örnek	Konya	28.08.2009	28.08.2011
4.Örnek	Maslak/ İstanbul	09.2010	09.2012
5.Örnek	Van	05.05.2010	05.05.2012
6.Örnek	Ümraniye/ İstanbul	04.02.2011	04.08.2012
7.Örnek	Avcılar İstanbul	-	06.12.2012
8.Örnek	Siirt	28.08.2010	28.08.2013
9.Örnek	Konya	06.2010	06.2012
10.Örnek	Diyarbakır	-	09.2011
11.Örnek	Bursa	-	2012
12.Örnek	Ankara	11.2010	11.2012
13.Örnek	Çüngüş/ Diyarbakır	-	08.2012
Pekmez			
1. Örnek	Maslak/İstanbul	-	15.10.2012
2.Örnek	İstanbul	2010	2012
3.Örnek	Bayrampaşa/İstanbul	-	22.07.2011
4.Örnek	Afyonkarahisar	09.2010	09.2011
5.Örnek	Van	12.08.2010	12.08.2012
6.Örnek	Ataşehir /İstanbul	-	08.10.2012
7.Örnek	Konya	-	07.2011
Çilek Reçeli			
1.Örnek	İzmir	12.10.2010	12.10.2012
2.Örnek	Sincan/Ankara	11.2010	11.2012

Cizelge 3.1. Gıda ürünlerinin üretim yeri ve tüketim süreleri (Devamı)

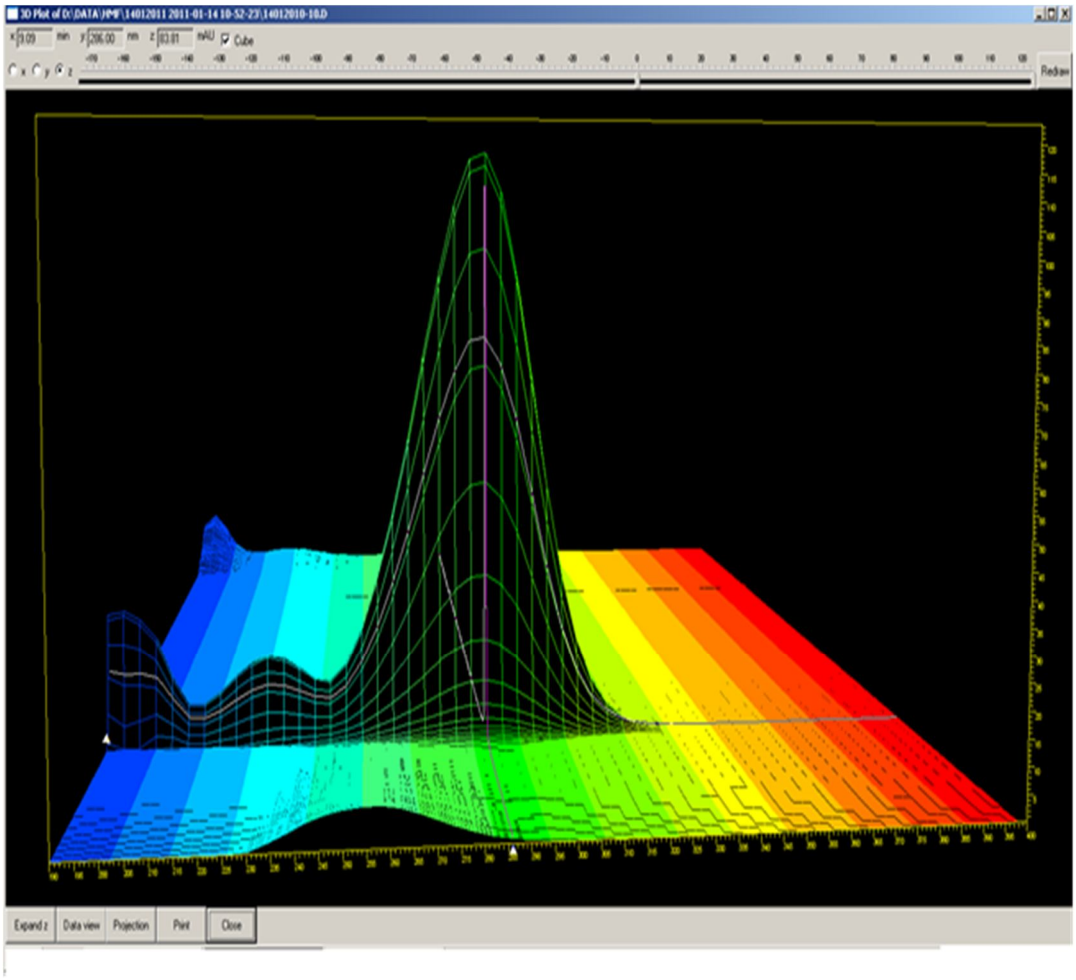
Ürün Adı	Üretim Yeri	Üretim Tarihi	Son Kullanma Tarihi
Çilek Reçeli			
3.Örnek	Kayseri	-	08.2012
4.Örnek	Samandıra/ İstanbul	-	22.07.2012
5.Örnek	Kazan/Ankara	11.2010	11.2012
Kayısı Reçeli			
1.Örnek	Sincan/Ankara	11.2010	11.2012
2.Örnek	Kazan/Ankara	11.2010	11.2012
3.Örnek	Konya	-	08.2011
4.Örnek	İstanbul	-	15.10.2011
5.Örnek	Bayrampaşa/İstanbul	16.07.2009	16.07.2012
Vişne Reçeli			
1.Örnek	Kazan/Ankara	11.2010	11.2012
2.Örnek	Kayseri	11.2010	11.2012
3.Örnek	Sincan/Ankara	-	16.01.2013
4.Örnek	Eskişehir	17.05.2010	17.05.2011
5.Örnek	Bursa	-	09.2013
Elma Suyu			
1.Örnek	Tokat	21.01.2011	21.01.2012
2.Örnek	Eskişehir	-	12.2011
3.Örnek	İzmir	-	19.07.2011
4.Örnek	Bursa	30.11.2010	30.11.2011
5.Örnek	Bursa	-	04.12.2011
Kayısı Nektarı			
1.Örnek	Karacabey /Bursa	11.12.2010	11.12.2011
2.Örnek	Sakarya	-	23.07.2011
3.Örnek	Tokat	18.10.2010	18.10.2011
4.Örnek	Eskişehir	20.12.2010	20.12.2011
5.Örnek	İzmir	-	25.09.2011
Portakal			
1.Örnek	Karacabey /Bursa	27.07.2010	27.07.2011
2.Örnek	Sakarya	-	30.11.2011
3.Örnek	Tokat	12.11.2010	12.11.2011
4.Örnek	Eskişehir	20.12.2010	20.12.2011
5.Örnek	Tokat	-	12.04.2011
Şeftali Nektarı			
1. Örnek	Karacabey /Bursa	18.12.2010	16.12.2011
2.Örnek	Sakarya	-	30.10.2011

Çizelge 3.1. Gıda ürünlerinin üretim yeri ve tüketim süreleri (Devamı)

Ürün Adı	Üretim Yeri	Üretim Tarihi	Son Kullanma Tarihi
Şeftali Nektarı			
3.Örnek	Tokat	30.11.2010	30.11.2011
4.Örnek	Eskişehir	20.12.2010	20.12.2011
5.Örnek	Tokat	-	18.08.2011
6.Örnek	Adana	-	15.01.2012
7.Örnek	Şehitkamil/Gaziantep	-	14.12.2011
Vişne Nektarı			
1.Örnek	Karacabey /Bursa	11.09.2010	14.09.2011
2.Örnek	Sakarya	-	20.10.2011
3.Örnek	Tokat	03.12.2010	03.12.2011
4.Örnek	Eskişehir	20.12.2010	20.12.2011
5.Örnek	Tokat	-	17.08.2011
6.Örnek	Adana	-	15.01.2012

3.2.Metot

HMF nin tayininde 2 farklı yöntem uygulanmaktadır.1-Spektrofotometrik 2-HPLC yöntemi. Bu çalışmada HPLC yöntemi kullanılmıştır. Prensip olarak HMF; UV detektörlü, ters faz HPLC kullanarak, sırasıyla sulu örneğin hazırlanması, süzme ve HPLC'de tanımlama ve miktar tespiti prensibine dayanır. Analizler Agilent 1200 model HPLC cihazı ve yine aynı model diode-array dedektörde (DAD) gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan Standartlar 20 µl hacimde enjekte edilerek standartların kolondan çıkış zamanları tespit edilmiş. HMF pikinin çıkış zamanı 9-9.5 dk. aralığında bulunmuştur. Dalga boyu tespiti için spektrum alınmış olup, spektrum aralığı 190-440 nm arası seçilmiştir. Daha sonra 3 boyutlu spektrumdan HMF maksimum absorban değerinin 285 nm, olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 3.1. HMF için 3 boyutlu kromotogramı

3.2.1.Kullanılan Alet ve Ekipmanlar

Analitik terazi, 0.1 mg hassasiyette

C18 (25 cm x4.6 mm ,5µm) ters faz materyalli kromatografi kolonu

100 ml Balon Joje

10 ml Pipet

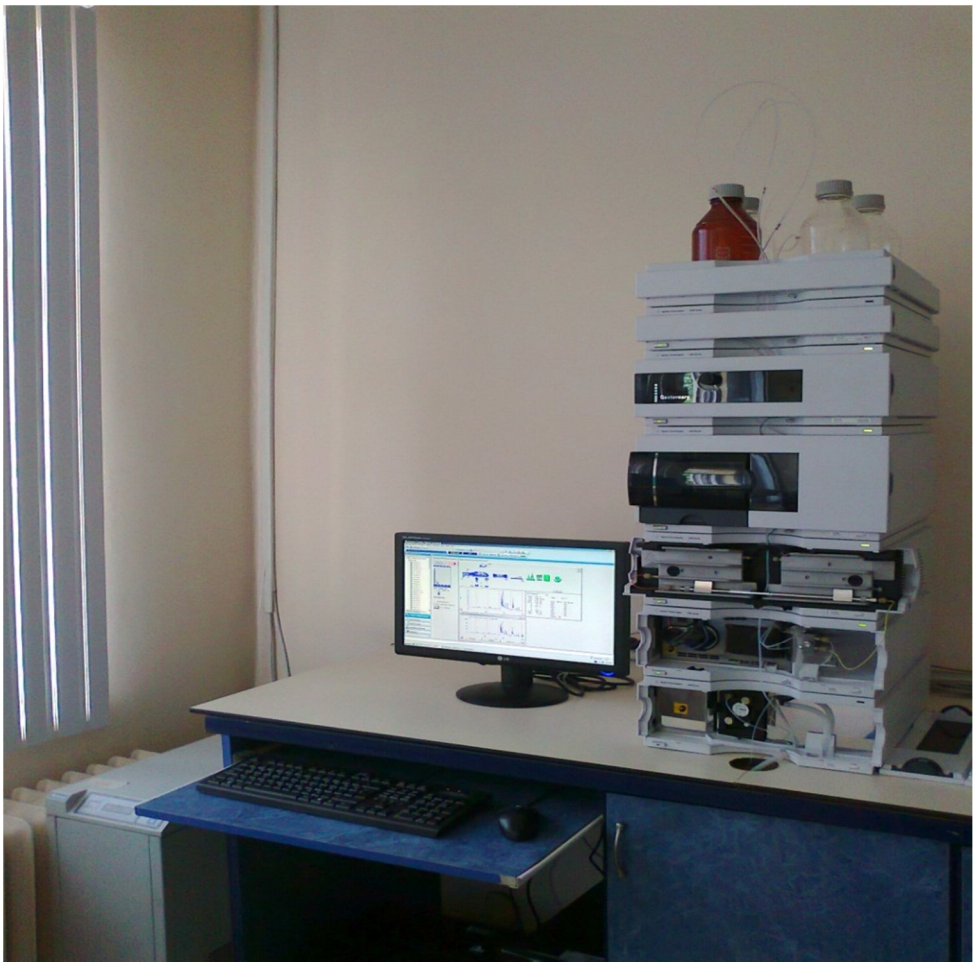
0,45 mikrometre gözenekli enjektör ucu mikrofiltre

10 ml'lik enjektör

2 ml'lik vial

Vortex

HPLC (UV-DAD detektörü)



Şekil 3.2. HPLC cihazı

3.2.2. Çözeltiler, Kimyasal ve Standart Maddeler

MeOH (Methanol) HPLC saflığında (CAS-No. 67-56-1)

18.2 MegaΩ.cm resistivite ultra saf su(Milli-Q su sistemi Millipore) kullanılmıştır.

HMF Standardı Cas No: 67-47-0

Ana stok çözeltisi: HMF Standardından 40 mg alınıp, 200 ml suda çözerek (200 mg/L) olarak hazırlandı.

Çalışma Standart solüsyonları: Ana stok çözeltiden seyreltmek usulüyle 5 farklı konsantrasyonda (0.5, 1, 2, 5, 10 mg/L'lik) standart kalibrasyon standart çözeltileri hazırlandı.

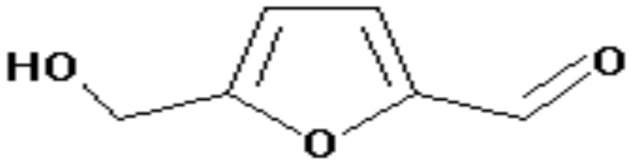
Çizelge 3.2. HMF'nin kimyasal ve fiziksel özellikleri

HMF Standardı:

Değişik Adlandırmalar:5-Hydroxymethylfurfural,5-Hydroxymethyl-2-furaldehyde,5-Hydroxymethyl-2-furancarboxaldehyde

Formül: C6H6O3

Kimyasal Yapısı:



Molekül Ağırlığı:126.11g/Mol

Saklama Koşulu:+2°C İle +8°C

Cas No: 67-47-0

Kimyasal ve fiziksel veri

Çözünürlük: 20 °C

Erime Noktası: 27 - 30 °C

Kaynama Noktası: 154 - 155 °C

Parlama Noktası: 79 °C

Güvenlik bilgisi

Cilt Tahrişi

Göz Tahrişi

(merck-chemicals.com.)

3.2.3 İşlem

3.2.3.1 Kromatografik Şartlar

Detektör: DAD

Kolon Sıcaklık 25 °C

Mobil Faz: Su: MEOH (90/10)

Akış hızı: 1 ml /dk.

Dalga Boyu:285 nm

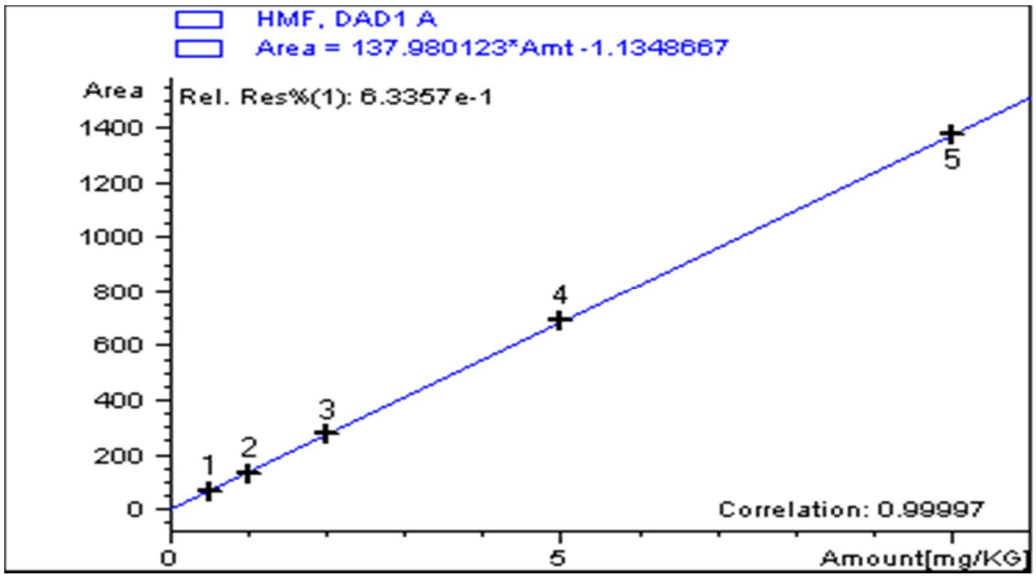
Enjeksiyon Hacmi: 20 ul

3.2.3.2. Doğrusallık

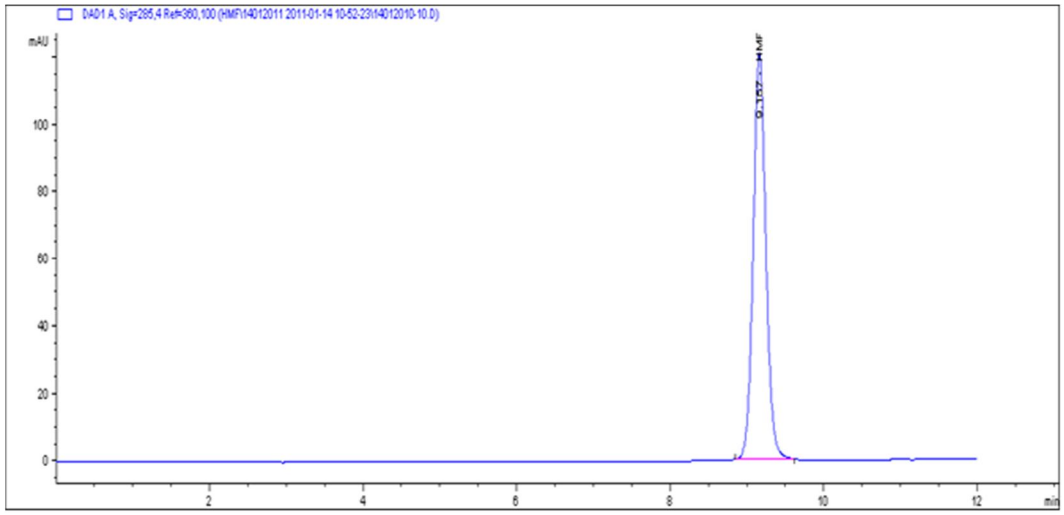
Lineer ölçüm aralığını belirlemek için hazırlanan 5 farklı konsantrasyondaki standartlardan her biri için 3'er defa enjeksiyon yapılarak okuma yapılmıştır. Korelasyon değeri,0.99997 ve kromatogram çıkış süresi 9 ile 9.5 dk arasında bulunmuştur. Bu değerleri gösteren kromatogram bilgileri aşağıda çizelge ve şekil olarak verilmiştir.

Çizelge 3.3. HMF çalışma aralığı

HMF(mg/kg)		
Tekrar	**Derişim**	**Alan**
1. seviye	0.5	68.29
1. seviye	0.5	68.82
1. seviye	0.5	68.50
2.seviye	1.0	131.72
2.seviye	1.0	131.61
2.seviye	1.0	131.29
3.seviye	2.0	274.17
3.seviye	2.0	273.58
3.seviye	2.0	273.98
4.seviye	5.0	695.96
4.seviye	5.0	694.83
4.seviye	5.0	696.49
5.seviye	10.0	1375.69
5.seviye	10.0	1379.55
5.seviye	10.0	1380.51



Şekil 3.3. Kalibrasyon Kürvesi



Şekil 3.4. HMF standardı için kramotogram

3.2.3.3.Tayin limiti (LOD) ve Tespit limiti (LOQ)

Tayin limiti için blank örnek standart ile zenginleştirilmiştir. Zenginleştirilmiş blank ile 10 defa bağımsız çalışma yapılarak ölçümlerin ortalaması ve standart sapması hesaplanmıştır. LOD 0.21mg/kg, LOQ 0.23 mg/ kg olarak bulunmuştur.

Tayin limiti aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır.

Tayin Limiti = C + 3 sd

Ölçüm Limiti = C + 10 sd

C = Standart konsantrasyonu

Sd = Standart sapma

Çizelge 3.4. LOD-LOQ tespiti

Tekrar	HMF (mg/kg)
1	0.214
2	0.210
3	0.214
4	0.211
5	0.210
6	0.213
7	0.212
8	0.213
9	0.215
10	0.215
Ortalama	0.2127
SD	0.0019
RSD	0.0089
%RSD	0.8879
LOD	0.2184
LOQ	0.2316

3.2.3.4. Ekstraksiyon

5 g bal, pekmez, reçel örneği (miktar tahmin edilen konsantrasyona göre belirlenir) 0,01 hassasiyetle 100 ml'lik balon jojeye tartılır ve saf su ile çözülüp çizgisine tamamlanır.10 ml meyve suyu 100 ml'lik balon jojeye alınır ve saf su ile çözülüp çizgisine tamamlanır. Çözeltiler 0.45 µm filtreden geçirilerek viallere alınır ve şartlanmış olan HPLC sistemine enjekte edilir, Örneklere ait kromotogramlar standarda ait spektrum ile kontrol edilmiş, böylelikle HMF tanımlanması ve geliş zamanları teyit edilmiştir (Anonim 2001a).

3.2.4 Hesaplama

Örneklerdeki HMF miktarı standart ve örnek çözeltilerinin pik alanını karşılaştırarak hesaplanır. HMF pikinin alanı ile konsantrasyon arasında lineer bir ilişki vardır. Örneklerdeki HMF miktarını, cihaz tarafından otomatik olarak, önceden hazırlanmış olan kalibrasyon tablosuna göre verir. Sonuçlar seyreltme faktörü ile çarpılarak nihai sonuç belirlenir. Sonuçlar katı örneklerde mg/kg, sıvı örneklerde mg/L olarak verilir. HMF miktarı mg/kg veya mg/L cinsinden aşağıdaki formüllerle hesaplanır.

HMF = (AÖ/AC) x C1 x Seyreltme oranı

AÖ: Örnek çözeltisinin verdiği HMF pikinin alanı

AC: Standart HMF çözeltisinin verdiği HMF pikinin alanı

C1: Standart HMF çözeltisinin konsantrasyonu

3.2.5. Metot Doğrulama

Metot doğrulama' da 10 farklı ürün grubunda geri kazanım çalışması örnek üzerine standart eklemesiyle yapılmıştır. Her ürün grubu için önce normal 3 örnek çalışılmış, daha sonra 3 örnek üzerine bilinen miktarda artış olacak şekilde standart eklenerek sonuçlar elde edilmiştir. Geri kazanım çalışması hesaplaması ve her ürün grubuna ait veriler aşağıda belirtilmiştir.

Yüzde Geri Kazanım=((SS-ÇSO)*100)/ ESM

SS=Standart eklendikten sonra elde edilen sonuç

ÇSO= Standart eklenmeden önce çıkan sonuçların ortalaması

ESM=Eklenen Standart miktarı mg/kg

Çizelge 3.5. Bal örneklerinde geri kazanım oranı

Örnek	Değerler (mg/kg)	Ortalama Değer (mg/kg)	Eklenen Standart (mg/kg)	Standartlı Sonuç (mg/kg)	Yüzde Geri Kazanım
1	4.32			12.76	79.20
2	5.27	4.84	10	14.22	93.80
3	4.93			12.90	80.60
			Ortalama	**13.29**	**84.53**

Çizelge 3.6. Pekmez örneklerinde geri kazanım oranı

Örnek	Değerler (mg/kg)	Ortalama Değer (mg/kg)	Eklenen Standart (mg/kg)	Standartlı Sonuç (mg/kg)	Yüzde Geri Kazanım
1	29.40			38.21	89.63
2	30.23	29.25	10	37.53	82.83
3	28.11			36.96	77.13
			Ortalama	**37.57**	**83.20**

Çizelge 3.7.Çilek reçeli örneklerinde geri kazanım oranı

Örnek	Değerler (mg/kg)	Ortalama Değer (mg/kg)	Eklenen Standart (mg/kg)	Standartlı Sonuç (mg/kg)	Yüzde Geri Kazanım
1	4.33	5.92	10	15.06	91.43
2	5.49			14.08	81.63
3	7.93			14.61	86.93
			Ortalama	**14.58**	**86.67**

Çizelge 3.8. Kayısı reçeli örneklerinde geri kazanım oranı

Örnek	Değerler (mg/kg)	Ortalama Değer (mg/kg)	Eklenen Standart (mg/kg)	Standartlı Sonuç (mg/kg)	Yüzde Geri Kazanım
1	10.97	9.37	10	17.35	79.83
2	9.51			17.25	78.83
3	7.62			16.93	75.63
			Ortalama	**17.18**	**78.10**

Çizelge 3.9. Vişne reçeli örneklerinde geri kazanım oranı

Örnek	Değerler (mg/kg)	Ortalama Değer (mg/kg)	Eklenen Standart (mg/kg)	Standartlı Sonuç (mg/kg)	Yüzde Geri Kazanım
1	8.93	9.18	10	18.82	96.37
2	10.00			17.18	79.97
3	8.62			18.15	89.67
			Ortalama	**18.05**	**88.67**

Çizelge 3.10. Elma suyu örneklerinde geri kazanım oranı

Örnek	Değerler (mg/L)	Ortalama Değer (mg/L)	Eklenen Standart (mg/L)	Standartlı Sonuç (mg/L)	Yüzde Geri Kazanım
1	1.76	1.54	10	11.11	95.70
2	1.53			11.19	96.50
3	1.33			9.96	84.20
			Ortalama	**10.75**	**92.13**

Çizelge 3.11. Kayısı nektarı örneklerinde geri kazanım oranı

Örnek	Değerler (mg/L)	Ortalama Değer (mg/L)	Eklenen Standart (mg/L)	Standartlı Sonuç (mg/L)	Yüzde Geri Kazanım
1	2.32	2.08	10	11.27	91.87
2	1.96			10.21	81.27
3	1.97			10.41	83.27
			Ortalama	**10.63**	**85.47**

Çizelge 3.12.Portakal nektarı örneklerinde geri kazanım oranı

Örnek	Değerler (mg/L)	Ortalama Değer (mg/L)	Eklenen Standart (mg/L)	Standartlı Sonuç (mg/L)	Yüzde Geri Kazanım
1	6.00	5.98	10	13.57	75.90
2	6.41			13.86	78.80
3	5.53			13.44	74.60
			Ortalama	**13.62**	**76.43**

Çizelge 3.13. Şeftali nektarı örneklerinde geri kazanım oranı

Örnek	Değerler (mg/L)	Ortalama Değer (mg/L)	Eklenen Standart (mg/L)	Standartlı Sonuç (mg/L)	Yüzde Geri Kazanım
1	2.58	3.37	10	12.57	91.97
2	2.90			12.84	94.67
3	4.64			11.65	82.77
			Ortalama	**12.35**	**89.80**

Çizelge 3.14. Vişne nektarı örneklerinde geri kazanım oranı

Örnek	Değerler (mg/L)	Ortalama Değer (mg/L)	Eklenen Standart (mg/L)	Standartlı Sonuç (mg/L)	Yüzde Geri Kazanım
1	4.90	4.46	10	12.82	83.57
2	3.51			12.25	77.87
3	4.98			13.16	86.97
			Ortalama	**12.74**	**82.80**

4.BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1.Bal Örneklerinde HMF (mg/kg) Miktarları

Çizelge 4.1'de görüldüğü üzere analizi yapılan bal örneklerinde HMF miktarları 0-214.06 mg/kg arasında bulunmuştur. Bal da HMF limit miktarı 40mg/kg dır. Aşağıdaki örneklerden 4 tanesinde bu limit aşılmıştır. Bir örnekte aşırı miktarda HMF miktarı tespit edilmiştir.

HMF verilerin ballarda farklı olması, balın bileşimi, depolanma süresi, depolanma şartlarının farklı olması ve hasat sonrası bala uygulanan ısıl işlemin farklı olduğunu göstermektedir. Ayrıca 214.06 mg/kg HMF çıkan örnekte bala şeker katıldığının bir kanıtı olarak düşünülmektedir. Geri kalan 9 örnekte limitler aşılmamıştır. Limitlerin aşılmaması tüketici ve üretici acısından sevindirici bir durumdur.

Ünal ve ark. (2001), Ankara'da tüketime sunulan 35 adet süzme çiçek ve cam balının bazı kimyasal özellikleri ile ilgili yaptığı çalışmada HMF miktarlarını 11.133-256.27 mg /kg arasında bulmuşlardır.

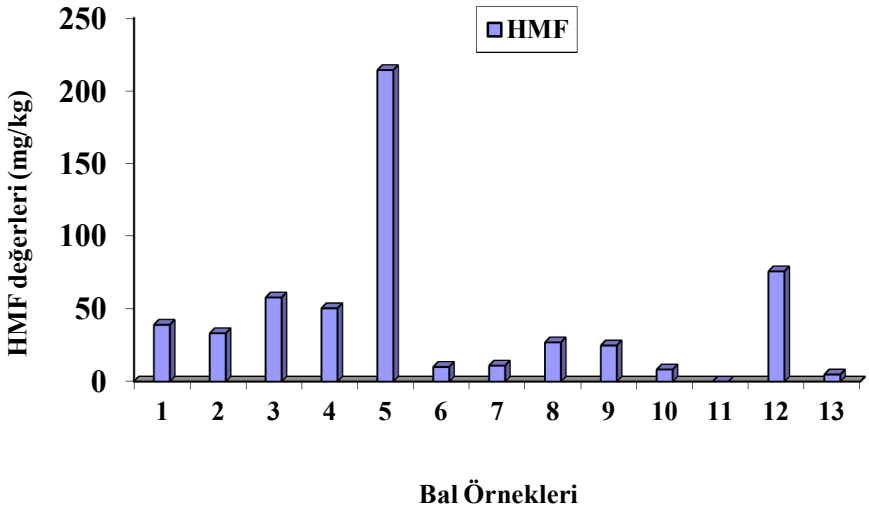
Ölmez (2009), farklı çiçek ve salgı bal çeşitlerinden bazı kalitatif ve besinsel özellikleri ile ilgili yaptığı çalışmada HMF miktarlarını 1.34-31.28 mg/kg arasında bulmuştur.

Yılmaz ve ark. (2000), Güneydoğu Anadolu Bölgesinde hasat edilen 30 adet ham bal örneğini kalite yönünden incelendiğinde HMF miktarlarını 0-20.4mg/kg arasında bulmuşlardır.

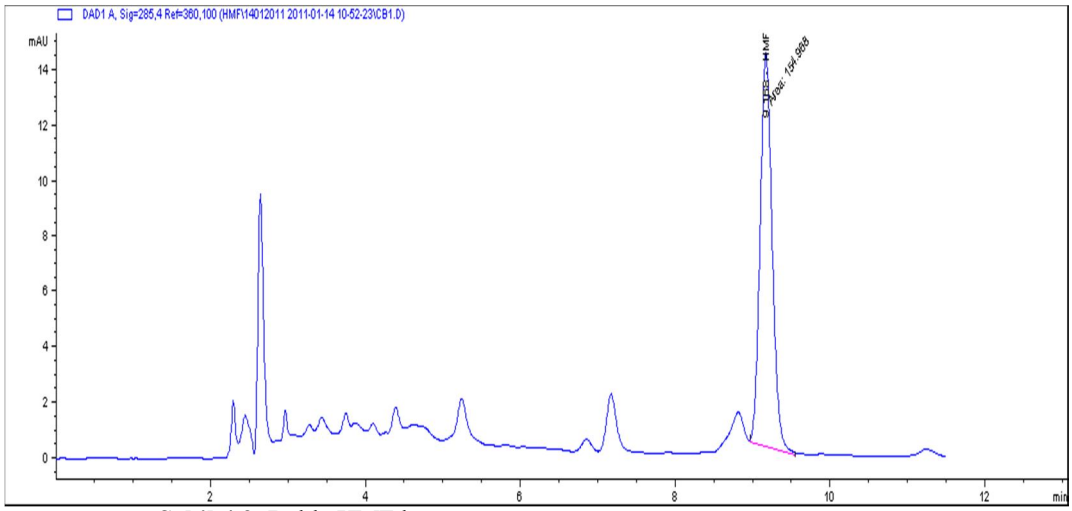
Gündoğan (2009), Muğla yöresinin çam ballarının kimyasal analizleri ile ilgili yaptıkları çalışmada HMF miktarlarını 2.88-37.25 mg/kg arasında bulmuştur.

Çizelge 4.1. Bal örneklerinde HMF miktarları (mg/kg)

Örnek	Çalışılan Örnek Sayısı	1	2	3	X ort	Std. Sapma
1	3	39.39	39.09	38.63	39.04	0.38
2	3	31.99	32.51	35.18	33.23	1.71
3	3	53.35	59.90	60.08	57.78	3.83
4	3	49.95	50.64	50.55	50.38	0.38
5	3	208.1	214.57	219.51	214.06	5.72
6	3	10.14	10.14	9.90	10.06	0.14
7	3	14.39	12.23	6.22	10.95	4.23
8	3	24.41	36.22	20.20	26.94	8.31
9	3	25.45	23.63	25.35	24.81	1.02
10	3	7.69	8.92	8.39	8.33	0.62
11	3	< LOQ	< LOQ	< LOQ		
12	3	88.52	70.66	68.04	75.74	11.15
13	3	4.32	5.27	4.93	4.84	0.48



Şekil 4.1. Bal örneklerinde HMF miktarlarının grafiksel gösterimi



Şekil 4.2. Balda HMF kramotogramı

4.2. Pekmez Örneklerinde HMF (mg/kg) Miktarları

Çizelge 4.2.'de görüldüğü üzere analizi yapılan pekmez örneklerinde HMF miktarları 7.82-204.00 mg/kg arasında bulunmuştur. Pekmezde HMF limit miktarı 75 mg/kg dır. Aşağıdaki örneklerden 4 tanesi limitleri aşmamıştır. 3 tanesi ise limitleri aşmıştır.

HMF verilerin pekmezde farklı olması, üzüm şırasının bileşiminin, pekmezin depolanma süresi, depolanma şartlarının farklı olması ve pekmez eldesinde farklı ısıl işleminin olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

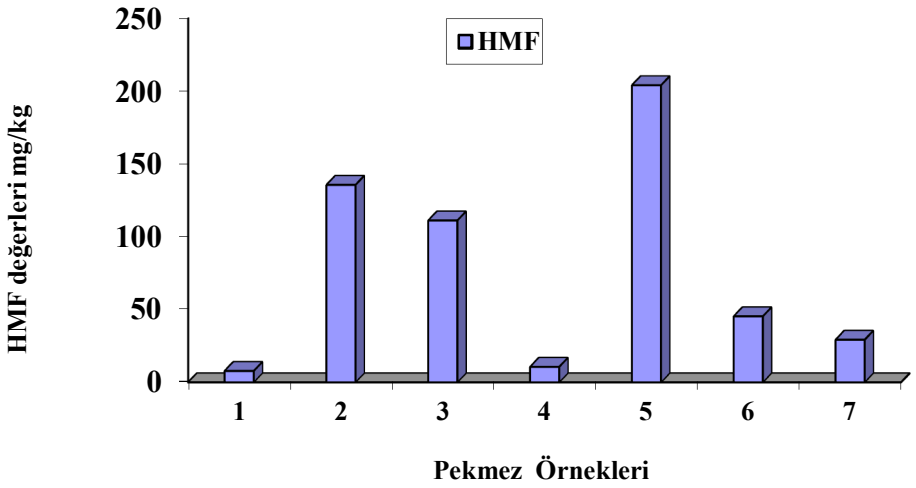
Akaydın (2009), ticari olarak üretilen sıvı ve katı üzüm pekmezlerinin özelliklerinin belirlenmesi ile ilgi çalışmada HMF miktarını 11.38-403.20 mg/kg arasında bulmuştur.

Karakaya ve Artık (1990), Zile yöresinden temin edilen 5 farklı katı pekmez örnekleri ile ilgili yaptıkları bir çalışmada; pekmez örneklerinde HMF miktarlarını 25.45-37.41 mg/kg arasında bulmuşlardır.

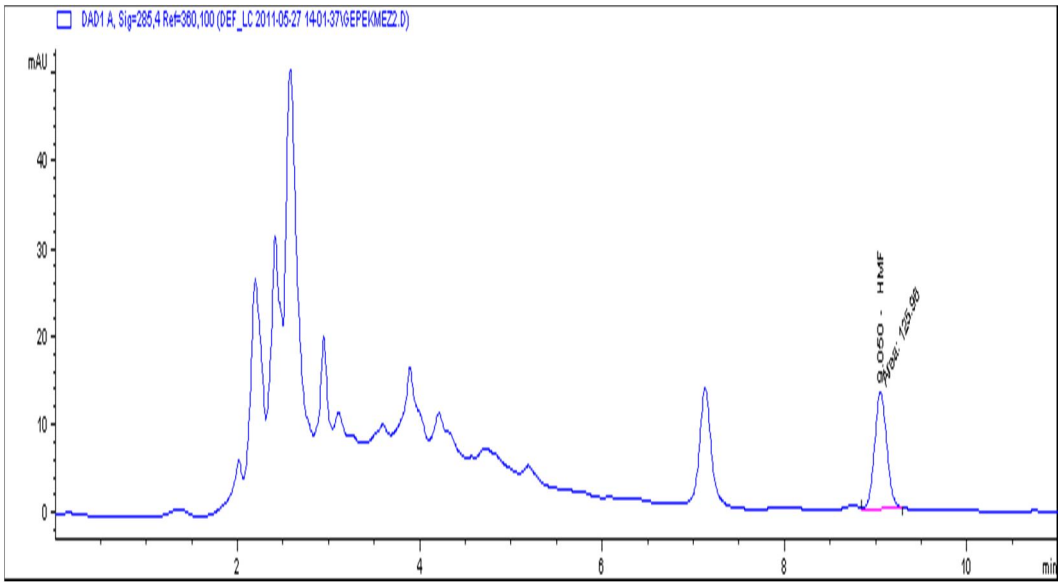
Üstün ve Tosun (1997), tarafından Samsun ilinde satışa sunulan 11 adet pekmez örneğinde yapılan araştırmada pekmez örneklerinde HMF miktarlarını 7.38-166.05 mg/kg arasında bulmuşlardır.

Çizelge 4.2. Pekmez örneklerinde HMF miktarları(mg/kg)

Örnek	Çalışılan örnek Sayısı	1	2	3	X ort	Std. Sapma
1	3	5.49	10.05	7.92	7.82	2.28
2	3	143.91	134.72	128.19	135.61	7.90
3	3	123.46	102.15	107.86	111.16	11.03
4	3	9.64	12.82	9.46	10.64	1.89
5	3	199.73	205.04	207.24	204.00	3.86
6	3	39.45	48.26	48.35	45.35	5.11
7	3	29.40	30.23	28.11	29.25	1.07



Şekil 4.3. Pekmez örneklerinde HMF miktarlarının grafiksel gösterimi



Şekil 4.4. Pekmezde HMF kramotogramı

4.3. Çilek Reçeli Örneklerinde HMF (mg/kg) Miktarları

Çizelge 4.3'de görüldüğü üzere analizi yapılan çilek reçeli örneklerinde HMF miktarları 5.92-22.41 mg/kg arasında bulunmuştur. Çilek reçelinde HMF limit miktarı 1.sınıf çilek reçelde 50 mg/kg 2.sınıf çilek reçellerde 100 mg/kg dır. Reçel örneklerinin hepsi 1.sınıf grubuna girmektedir.

HMF verilerin limitin altında kalması ve 1 sınıf grubuna girmesi reçel üretiminin iyi yapıldığının bir kanıtı olarak gözükmektedir. Uygulanan ısıl işlemin kontrollü yapıldığını, ayrıca depolanma şartlarının iyi olduğunu göstermekte. Çilek reçel örneklerinin 1.sınıfa girmesi üretici ve tüketici acısından sevindirici bir durumdur.

Üstün ve Tosun (1998), yaptıkları çalışmada reçel örneklerinde ortalama HMF sonuçlarının çilek reçellerinde 64.02 mg/kg olduğunu bildirmişlerdir.

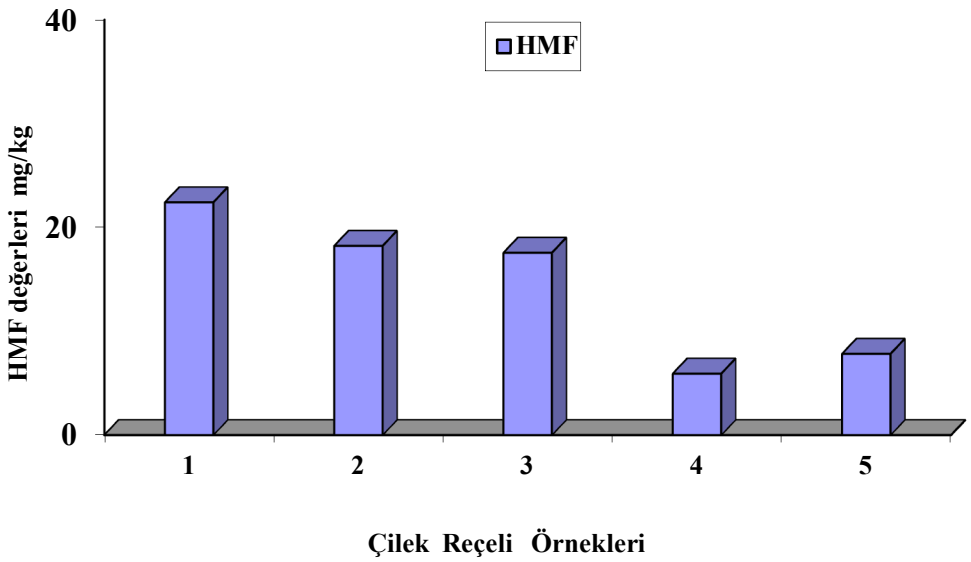
Kaplan (2006), çilek, gül, kayısı ve vişne reçelleri üzerine yaptığı bir araştırmada, çilek reçelinde HMF miktarını 3.46-47.45mg/kg arasında bulmuştur.

Ekşi ve Velioğlu (1990), ticari reçel örneklerinde yaptıkları çalışmada HMF miktarının çilek reçelinde 43.2-211.8 mg/kg arasında bulmuşlardır.

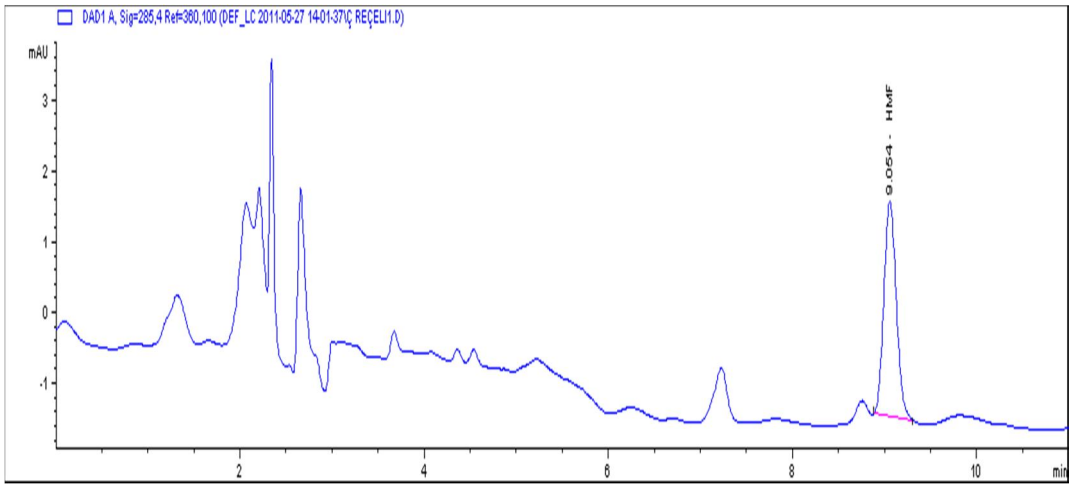
Kıvrak (2010), ticari olarak üretilen bazı reçellerin özelliklerinin belirlenmesi ile ilgi yaptığı çalışmada çilek reçelinde HMF miktarının 6.34-40.64 mg/kg arasında bulmuştur.

Çizelge 4.3.Çilek reçeli örneklerinde HMF miktarları(mg/kg)

Örnek	Çalışılan örnek Sayısı	1	2	3	X ort	Std. Sapma
1	3	25.99	19.83	21.42	22.41	3.20
2	3	18.23	18.27	18.17	18.22	0.05
3	3	15.43	21.05	16.21	17.56	3.04
4	3	4.33	5.49	7.93	5.92	1.84
5	3	6.62	8.15	8.73	7.83	1.09



Şekil 4.5.Çilek reçeli örneklerinde HMF miktarlarının grafiksel gösterimi



Şekil 4.6. Çilek reçelinde HMF kramotogramı

4.4. Kayısı Reçeli Örneklerinde HMF (mg/kg)) Miktarları

Çizelge 4.4'de görüldüğü üzere analizi yapılan kayısı reçeli örneklerinde HMF miktarları 6.00-65.41 mg/kg arasında bulunmuştur. Kayısı reçelinde limit HMF miktarı 1.sınıf kayısı reçelde 50 mg/kg, 2.sınıf kayısı reçellerde 100 mg/kg dır. Kayısı reçel örneklerinden 3 tanesi 1.sınıf, 2 tanesi 2.sınıf gruba girmektedir.

HMF verilerin kayısı reçellerinde farklı olması, reçellerin bileşiminin, reçellerin depolanma süresi, depolanma şartlarının farklı olması ve reçel eldesinde farklı ısıl işleminin olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. HMF miktarının azaltmak için daha iyi pişirme yöntemlerine ve saklama koşullarının iyi yapılması gerektiği öngörülmüştür.

Üstün ve Tosun (1998), reçel örneklerinde yaptıkları çalışmada kayısı reçellerinde ortalama HMF miktarlarını 91.36 mg/kg olduğunu bildirmişlerdir

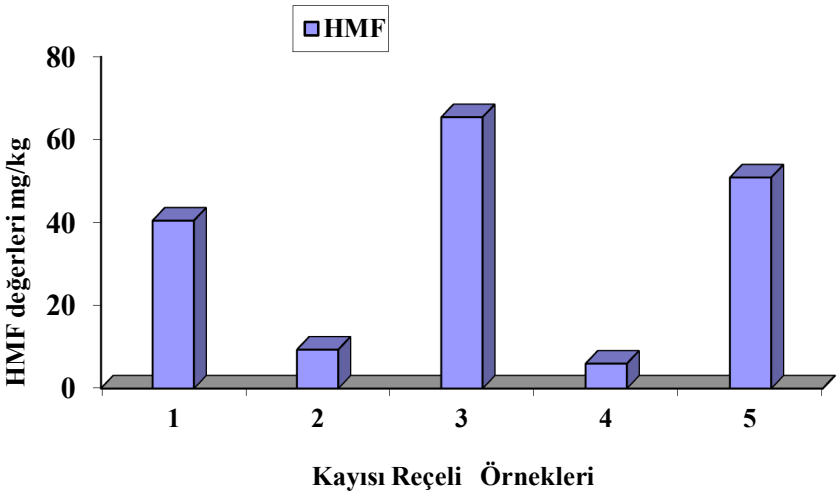
Kaplan (2006), çilek, gül, kayısı ve vişne reçelleri üzerine yaptığı bir araştırmada, kayısı reçelinde HMF miktarını 19.35- 43.32 mg/kg arasında bulmuştur.

Ekşi ve Velioğlu (1990), ticari reçel örneklerinde yaptıkları çalışmada kayısı reçelinde HMF miktarını 47.4-147.9 mg/kg arasında bulmuşlar.

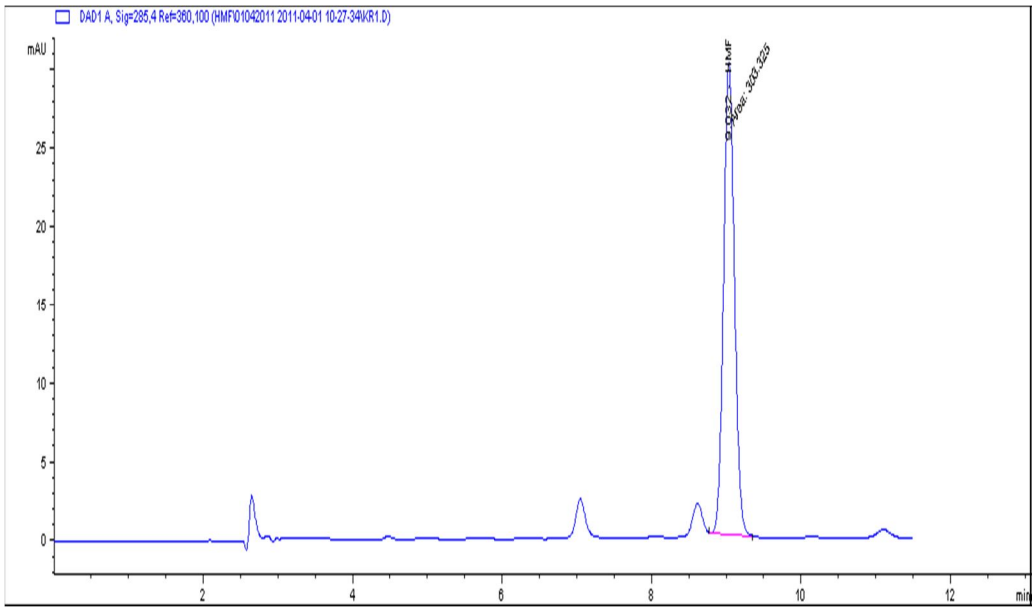
Kıvrak (2010), ticari olarak üretilen bazı reçellerin özelliklerinin belirlenmesi ile ilgi yaptığı çalışmada kayısı reçelinde HMF miktarının 13.77-72.29 mg/kg arasında bulmuştur.

Çizelge 4.4. Kayısı Reçeli örneklerinde HMF miktarları(mg/kg)

Örnek	Çalışılan örnek Sayısı	1	2	3	X ort	Std. Sapma
1	3	38.68	39.33	43.43	40.48	2.58
2	3	10.97	9.51	7.62	9.37	1.68
3	3	66.67	58.22	71.33	65.41	6.65
4	3	5.55	6.21	6.25	6.00	0.39
5	3	43.77	52.69	56.18	50.88	6.40



Şekil 4.7. Kayısı reçeli örneklerinde HMF miktarlarının grafiksel gösterimi



Şekil 4.8. Kayısı reçelinde HMF kramotogramı

4.5. Vişne Reçeli Örneklerinde HMF(mg/kg) Miktarları

Çizelge 4.5.'de görüldüğü üzere analizi yapılan vişne reçeli örneklerinde HMF miktarları 9.18-55.87 mg/kg arasında bulunmuştur. Vişne reçelinde limit HMF miktarı 1.sınıf reçelde 50 mg/kg, 2.sınıf reçellerde 100 mg/kg dır. Vişne reçeli örneklerinden 4 tanesi 1.sınıf, 1 tanesi 2.sınıf gruba girmektedir.

HMF verilerin vişne reçellerinde farklı olması, reçellerin bileşiminin, reçellerin depolanma süresi, depolanma şartlarının farklı olması ve reçel eldesinde farklı ısıl işleminin olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Üstün ve Tosun (1998), reçel örneklerinde yaptıkları çalışmada vişne reçelinde ortalama HMF sonuçlarının101.32 mg/kg olduğunu bildirmişlerdir.

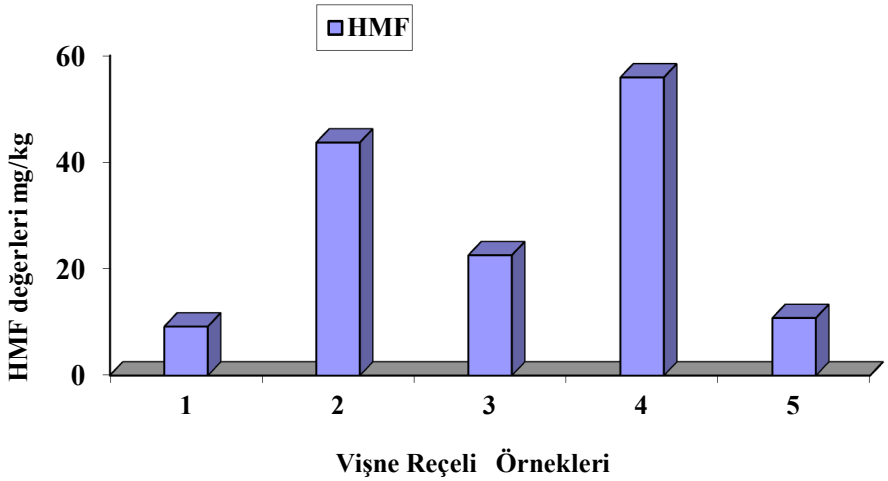
Kaplan (2006), çilek, gül, kayısı ve vişne reçelleri üzerine yaptığı bir araştırmada, vişne reçelinde HMF miktarını 8.68-261.26 mg/kg arasında bulmuştur.

Ekşi ve Velioğlu (1990), ticari reçel örneklerinde yaptıkları çalışmada HMF miktarının vişne reçelinde 31.9-307 mg/kg arasında bulmuşlar.

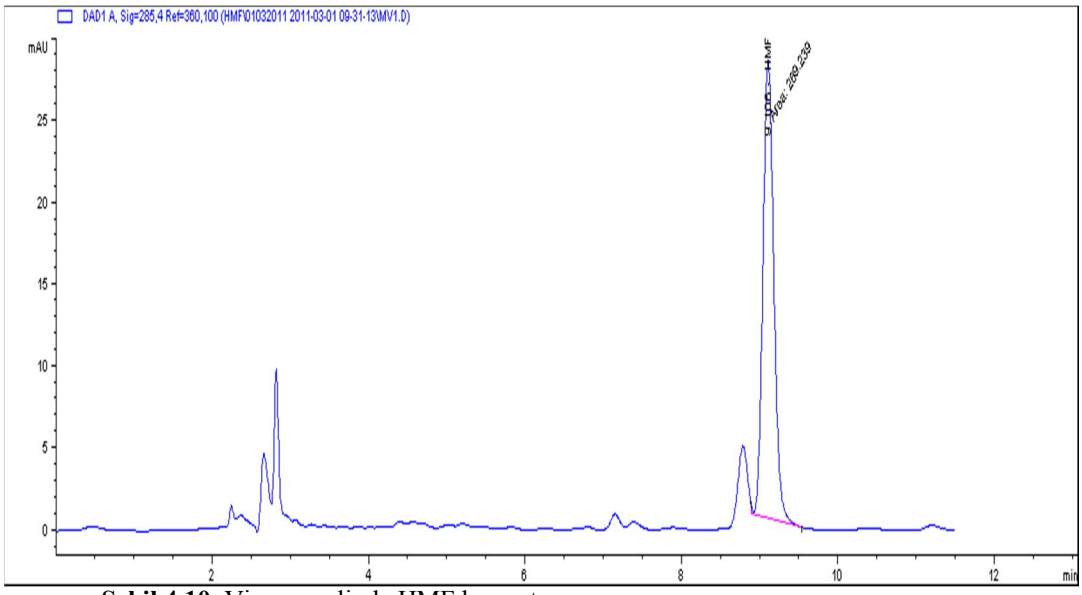
Kıvrak (2010), ticari olarak üretilen bazı reçellerin özelliklerinin belirlenmesi ile ilgi yaptığı çalışmada vişne reçelinde HMF miktarının 17.52-45.64 mg/kg arasında bulmuştur.

Çizelge 4.5. Vişne reçeli örneklerinde HMF miktarları(mg/kg)

Örnek	Çalışılan örnek Sayısı	1	2	3	X ort	Std. Sapma
1	3	8.93	10.00	8.62	9.18	0.72
2	3	41.51	43.65	45.84	43.67	2.17
3	3	24.18	19.63	23.80	22.54	2.52
4	3	50.05	65.35	52.21	55.87	8.28
5	3	10.58	11.21	10.55	10.78	0.37



Şekil 4.9. Vişne reçeli örneklerinde HMF miktarlarının grafiksel gösterimi



Şekil 4.10. Vişne reçelinde HMF kramotogramı

4.6. Elma Suyu Örneklerinde HMF(mg/L) Miktarı

Çizelge 4.6.'da görüldüğü üzere analizi yapılan elma suyu örneklerinde HMF miktarları 1.01-2.70 mg/L arasında bulunmuştur. Elma suyunda limit HMF miktarı 10 mg/L dır. Aşağıdaki örneklerden hiçbiri limiti aşmamıştır.

Elma suyu örneklerinde bulunan HMF miktarında ciddi bir farklılığın olmadığı gözükmekte. Üretim aşamasının iyi yapıldığı ve materyallerin tüketim süresinin kısa tutulduğu, bu durumunda HMF miktarının artmamasına neden olduğu gözükmektedir.

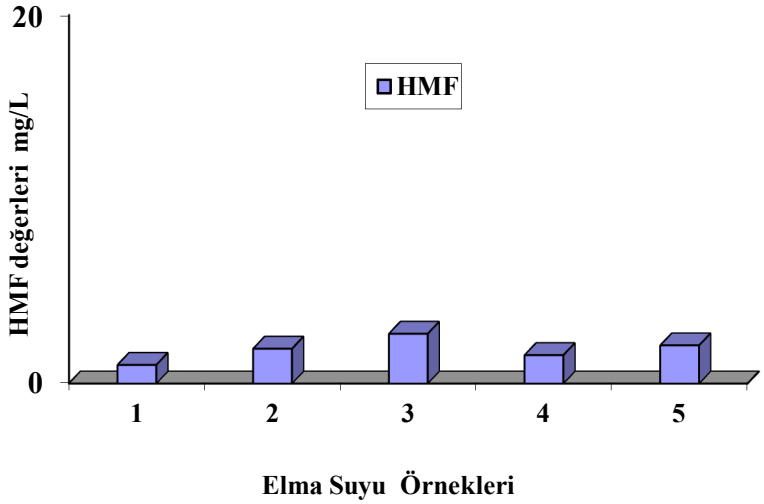
Can ve Ekşi (1983), Meyve suyunda HMF oranı üzerine yaptığı araştırmada elma suyunda HMF miktarını 0 mg/L bulmuşlar.

Telatar (1985), elma suyu ve konsantrelerinde farklı elma çeşitlerinin elma suyu ve konsantrelerinde işlenmesi sırasında HMF oluşumu ile ilgili çalışmada HMF miktarını 0-1.05 mg/L arasında bulmuştur.

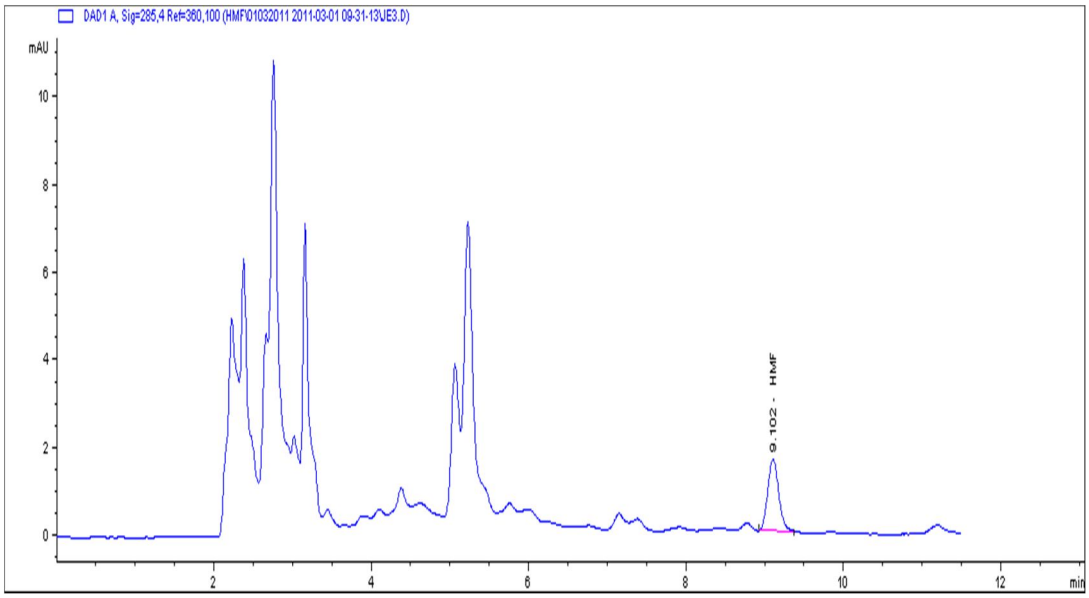
Tüfekci (2008), piyasada satılan bazı meyve sularının özelliklerinin gıda mevzuatına uygunluğunun araştırılması ile ilgili çalışmasında elma suyunda HMF miktarını 1.62-7.49 mg/L arasında bulmuştur.

Çizelge 4.6.Elma suyu örneklerinde HMF miktarları(mg/L)

Örnek	Çalışılan örnek Sayısı	1	2	3	X ort	Std. Sapma
1	3	1.22	0.56	1.26	1.01	0.39
2	3	1.90	1.82	1.94	1.89	0.06
3	3	3.25	3.36	1.50	2.70	1.04
4	3	1.76	1.53	1.33	1.54	0.22
5	3	1.85	2.16	2.19	2.07	0.19



Şekil 4.11. Elma suyu örneklerinde HMF miktarlarının grafiksel gösterimi



Şekil 4.12. Elma suyunda HMF kramotogramı

4.7. Kayısı Nektarı Örneklerinde HMF (mg/L) Miktarları

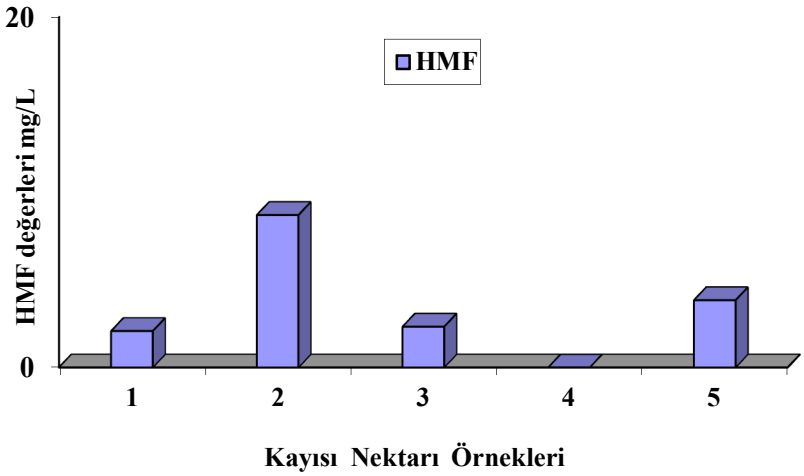
Çizelge 4.7.'de görüldüğü üzere analizi yapılan kayısı nektarı örneklerinde HMF miktarları 0-8.70 mg/L arasında bulunmuştur. Kayısı nektarı limit HMF miktarı 10 mg/L dır. Aşağıdaki örneklerden hiçbiri limiti aşmamıştır.

Kayısı nektarı örneklerinde HMF miktarları farklılık göstermektedir. HMF miktarının farklı olması kayısı nektarı bileşiminin, depolanma süresi, depolanma şartlarının farklılığını ve üretim aşamasında farklı uygulamaların yapıldığını göstermektedir.

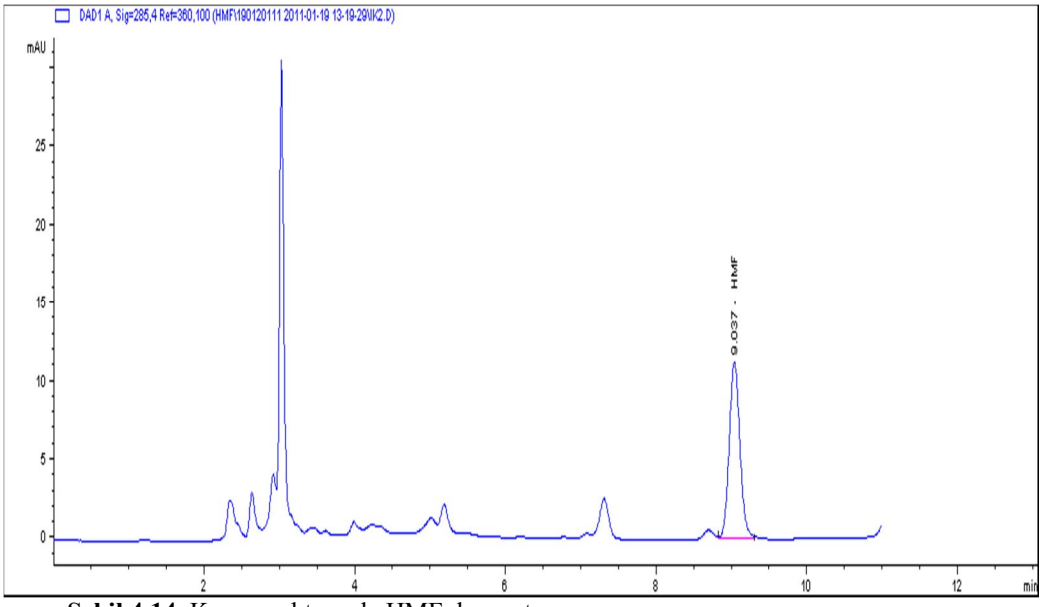
Can ve Ekşi (1983), meyve suyunda HMF oranı üzerine yaptığı araştırmada kayısı nektarında HMF miktarının 0.2-35.3 mg/L arasında bulmuşlar.

Çizelge 4.7. Kayısı nektarı örneklerinde HMF miktarları(mg/L)

Örnek	Çalışılan örnek Sayısı	1	2	3	X ort	Std. Sapma
1	3	2.32	1.96	1.97	2.08	0.21
2	3	9.09	8.18	8.84	8.70	0.47
3	3	2.00	2.01	2.99	2.33	0.57
4	3	< LOQ	< LOQ	< LOQ		
5	3	4.08	3.56	3.88	3.84	0.26



Şekil 4.13.Kayısı nektarı örneklerinde HMF miktarlarının grafiksel gösterimi



Şekil 4.14. Kayısı nektarında HMF kramotogramı

4.8.Portakal Nektarı Örneklerinde HMF(mg/L) Miktarları

Çizelge 4.8.'de görüldüğü üzere analizi yapılan portakal nektarı örneklerinde HMF miktarları 0-6.62 mg/L arasında bulunmuştur. Portakal nektarında maksimum HMF miktarı 10 mg/L dır. Aşağıdaki örneklerden hiçbiri limiti aşmamıştır.

Portakal nektarı örneklerinde HMF oranı çok az bir farklılık göstermekte bu durum, Portakal nektarı bileşimin farklı olması, portakal nektarı eldesinde farklı ısıl

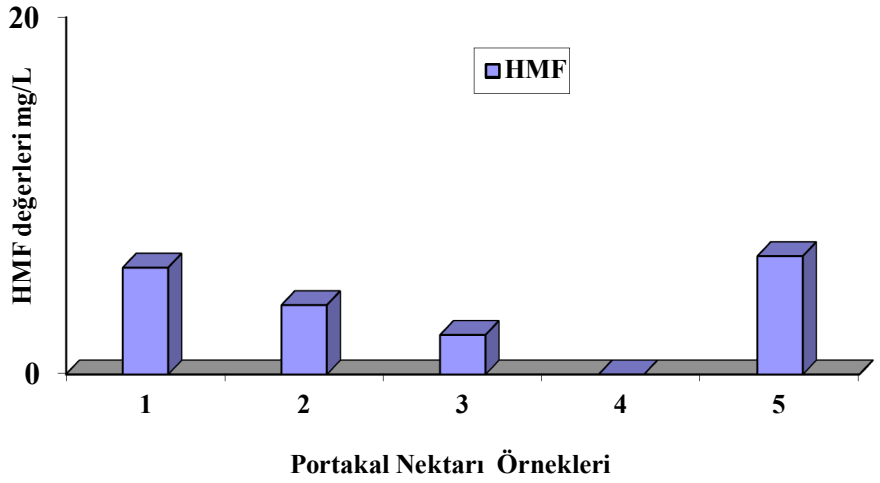
işlemin uygulandığının bir kanıtı olarak gözükmekte. Ayrıca depolama süresi ve depolanma koşullarının farklılığının da kanıtı olarak gözükmektedir.

Can ve Ekşi (1983), Meyve suyunda HMF oranı üzerine yaptığı araştırmada portakal nektarında HMF miktarının 0 mg/L bulmuşlar.

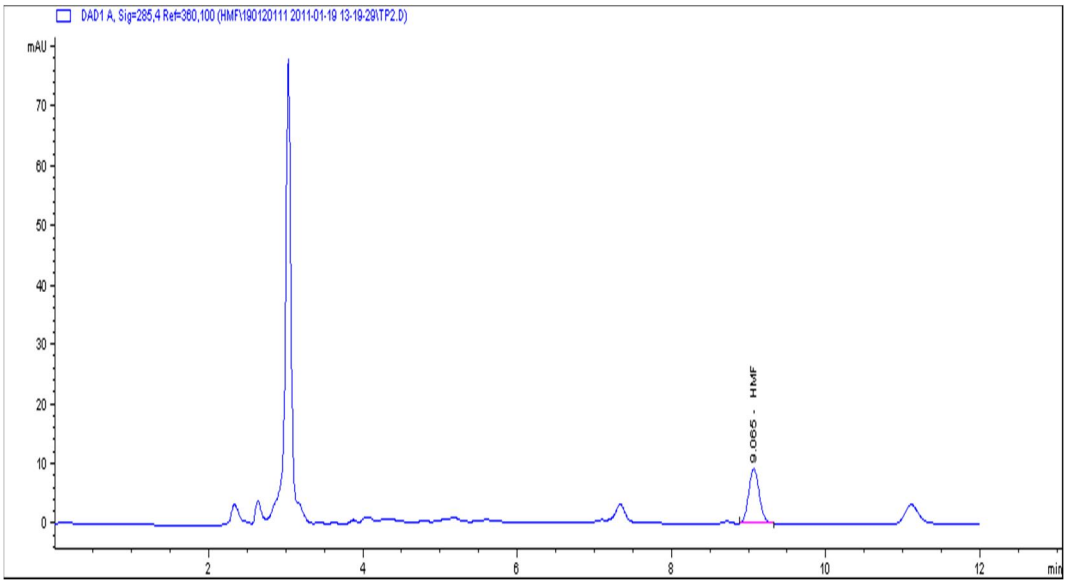
Tüfekci (2008) piyasada satılan bazı meyve sularının özelliklerinin gıda mevzuatına uygunluğunun araştırılması ile ilgili çalışmasında portakal suyunda HMF miktarını 0.35-0.58 mg/L arasında bulmuştur.

Çizelge 4.8. Portakal nektarı örneklerinde HMF miktarları(mg/L)

Örnek	Çalışılan örnek Sayısı	1	2	3	X ort	Std. Sapma
1	3	6.00	6.41	5.53	5.98	0.44
2	3	3.80	4.15	3.70	3.88	0.24
3	3	2.16	2.79	1.67	2.21	0.56
4	3	<LOQ	<LOQ	<LOQ		
5	3	6.13	7.15	6.57	6.62	0.51



Şekil 4.15. Portakl nektarı örneklerinde HMF miktarlarının grafiksel gösterimi



Şekil 4.16.Portakal nektarında HMF kramotogramı

4.9. Şeftali Nektarı Örneklerinde HMF(mg/L) Miktarları

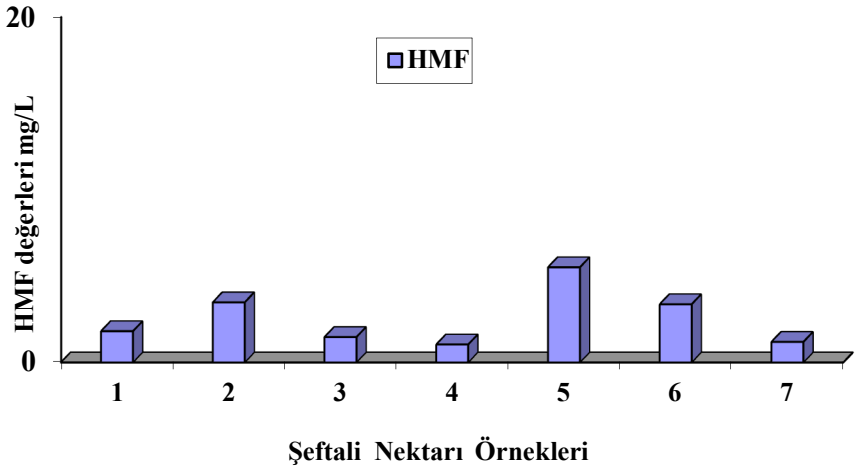
Çizelge 4.9.'da görüldüğü üzere analizi yapılan şeftali nektarı örneklerinde HMF miktarları 1.04-5.51 mg/L arasında bulunmuştur. Şeftali nektarında maksimum HMF miktarı 10 mg/L dır. Aşağıdaki örneklerden hiçbiri limiti aşmamıştır.

Şeftali nektarı örneklerinde çıkan HMF miktarının farklı olması, meyve nektarının bileşiminin farklı olması, üretim aşaması, depolanma süresi ve depolanma şartlarının farklı olduğunu göstermektedir.

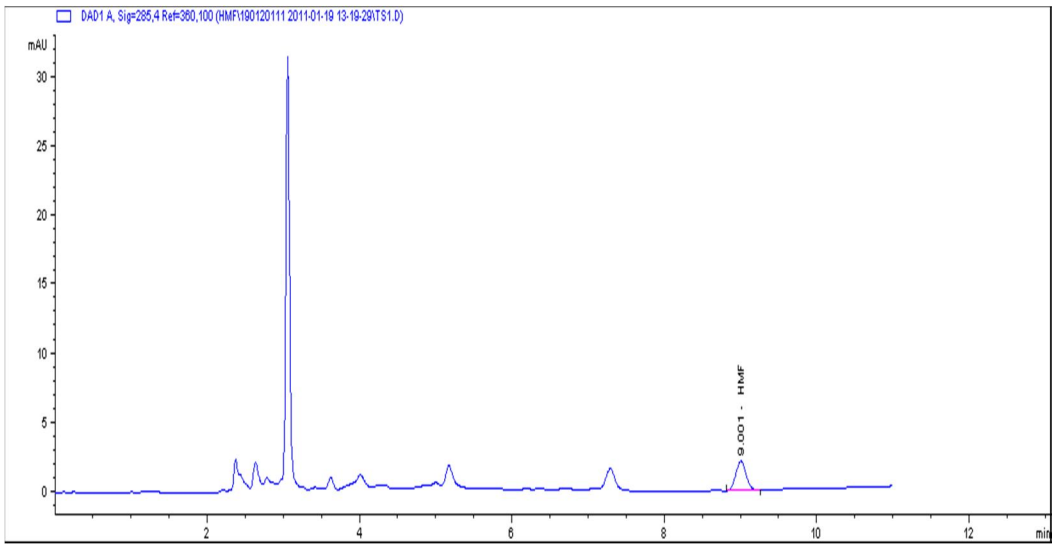
Can ve Ekşi (1983), meyve suyunda HMF oranı üzerine yaptığı araştırmada şeftali nektarında HMF miktarlarını 0-1.9 mg/L arasında bulmuşlar.

Çizelge 4.9.Şeftali nektarı örneklerinde HMF miktarları(mg/L)

Örnek	Çalışılan örnek Sayısı	1	2	3	X ort	Std. Sapma
1	3	1.54	1.88	2.02	1.81	0.25
2	3	2.92	3.11	4.41	3.48	0.81
3	3	0.98	2.23	1.20	1.47	0.67
4	3	0.94	1.11	1.06	1.04	0.09
5	3	5.65	5.08	5.80	5.51	0.38
6	3	2.58	2.90	4.64	3.37	1.11
7	3	1.33	1.21	1.04	1.19	0.15



Şekil 4.17 . Şeftali nektarı örneklerinde HMF miktarlarının grafiksel gösterimi



Şekil 4.18.Şeftali nektarında HMF kramotogramı

4.10. Vişne Nektarı Örneklerinde HMF(mg/L) Miktarı

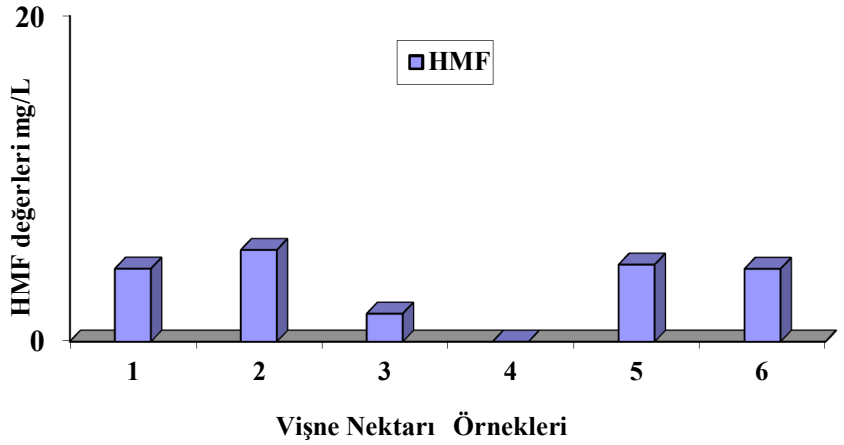
Çizelge 4.10.'da görüldüğü üzere analizi yapılan vişne nektarı örneklerinde HMF miktarıları 0-5.63 mg/L arasında bulunmuştur. Vişne nektarında maksimum HMF miktarı 10 mg/L dır. Aşağıdaki örneklerden hiçbiri limiti aşmamıştır.

Vişne Nektarı örneklerinde HMF miktarının limitleri aşmaması ve düşük oranda çıkması üretici ve tüketici açısından olumlu bir durumdur. Meyve nektarının bileşimi, üretim aşaması, depolanma süresi ve depolanma şartlarının farklı olmasından dolayı örneklerde HMF miktarları değişik miktarda çıkmıştır.

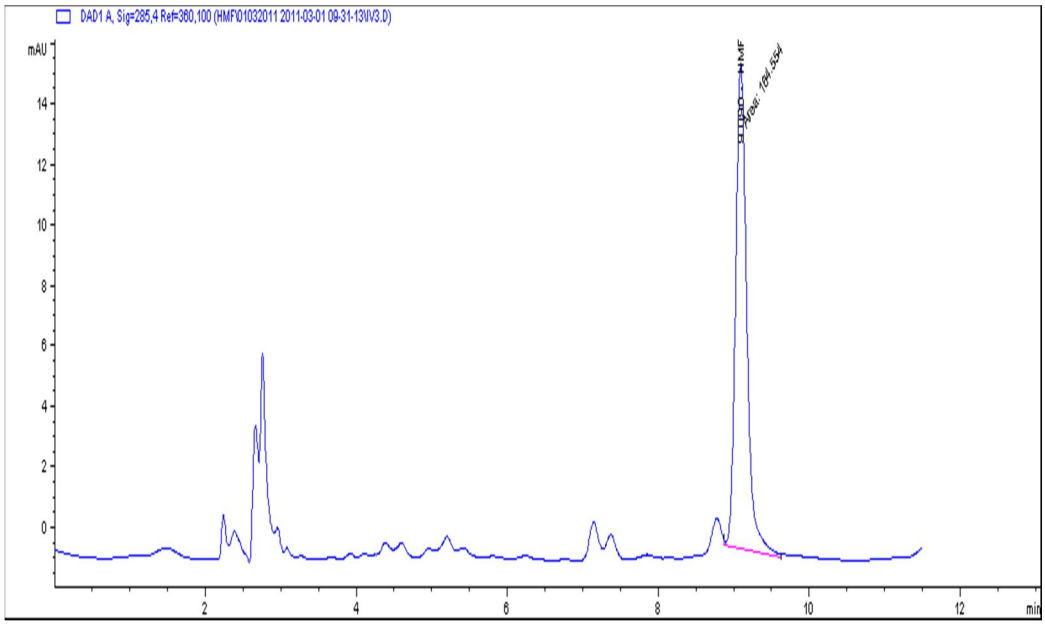
Can ve Ekşi (1983), Meyve suyunda HMF oranı üzerine yaptığı araştırmada vişne suyunda HMF miktarının 0-43.5 mg/L arasında bulmuşlar.

Çizelge 4.10. Vişne nektarı örneklerinde HMF miktarları(mg/L)

Örnek	Çalışılan örnek Sayısı	1	2	3	X ort	Std. Sapma
1	3	4.63	4.13	4.67	4.48	0.30
2	3	5.80	5.73	5.36	5.63	0.24
3	3	2.01	2.41	0.74	1.72	0.87
4	3	< LOQ	< LOQ	< LOQ		
5	3	3.75	5.22	5.23	4.73	0.85
6	3	4.90	3.52	4.98	4.47	0.82



Şekil 4.19. Vişne nektarı örneklerinde HMF miktarlarının grafiksel gösterimi



Şekil 4.20. Vişne nektarında HMF kramotogramı

5.SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu araştırmada bazı gıda ürünlerinde (7 örnek bal, 13 örnek pekmez, 5 örnek çilek reçeli, 5 örnek kayısı reçeli, 5 örnek vişne reçeli, 5 örnek elma suyu, 5 örnek kayısı nektarı, 5 örnek portakal nektarı,7 örnek şeftali nektarı ve 6 örnek vişne nektarı) oluşan HMF miktarları incelenmiştir. Isıl işlem görmüş gıdalarda en önemli kalite kriterlerinden birisi olarak kabul edilen ve ilgili gıda maddesinin üretimi sırasında uygulanan ısıl işlemin yoğunluğunun ve şiddetinin bir göstergesi olarak belirtilen HMF miktarları açısından örnekler incelendiğinde;

Bal örneklerinde genel olarak limit aşılmamıştır. Bu sonuçlar tüketici acısından olumlu bir durumu göstermektedir. Dört örnekte limit değeri olan 40 mg/kg sınırı aşılmıştır. HMF taze ballarda az miktarda bulunur. Balın uzun süre depolanması ve yüksek sıcaklıkta ısıtılması sonucu bu oran 30-40 mg/kg'a yükselirken bazen bu sınırları da aşabilmektedir. Bu oranın l50 mg/kg'dan büyük olması bala invert şeker katıldığının bir belirtisi olarak görülmektedir. Balda bulunan sonuçlardan birinin 150 mg/kg üstüne çıkması bu örnekte bala invert şeker katıldığının bir kanıtı olarak gözükmektedir.

Pekmez örneklerinde T.G.K. göre HMF miktarları değerlendirilmektedir.4 örnek limitin altında,3örnek ise limitleri aşmaktadır. Pekmezde bu kadar farklı HMF miktarının olması değişik pişirme yöntemlerinin yapıldığını göstermektedir. Son zamanlarda pekmez pişirme teknikleri açısından araştırmalar yapılmaktadır. Bu araştırmalarda HMF miktarının artmasına neden olan sıcaklığı kontrol etmeği düşünmekteler. Şifa kaynağı olarak tükettiğimiz pekmez de HMF oranın yüksek çıkması tüketici acısından kaygı vericidir.

HMF reçellerde önemli bir kalite indeksidir. Üretimde yüksek ısı uygulamasının, depolama süresinde sıcaklığın yüksek tutulduğunun da bir belirtecidir. Genellikle HMF değeri yüksek reçellerde bir aşırı pişmiş, hatta yanmış aroma hakimdir. Bu tüketiciler için son derece olumsuz bir durumdur. HMF seviyesini düşük tutmak için son yıllarda, vakumda pişirme önerilmektedir.

Reçel örnekleri değerlendirildiğinde çilek reçeli örneklerinde 1.sınıf ve 2.sınıf gruba göre HMF oranı değerlendirilmektedir. 5 örnekte 1.sınıf grubuna girmekte. Bu sonuçlar çilek reçeli üretiminin iyi yapıldığını göstermektedir.

Kayısı reçeli örneklerinde 1.sınıf ve 2.sınıf gruba göre HMF miktarları değerlendirilmektedir. 3 örnekte 1.sınıf,2 örnek 2.sınf grubuna girmektedir. Bu sonuçlar kayısı reçeli üretiminin farklı uygulamaların olduğunu düşündürmektedir.

Vişne reçeli örneklerinde 1.sınıf ve 2.sınıf gruba göre HMF oranı değerlendirilmektedir. 4 örnek 1.sınıf,1 örnek 2.sınf grubuna girmekte. Bu sonuçlar vişne reçeli üretiminin farklı uygulamaların olduğu ve reçel bileşiminin farklı olduğunu göstermektedir.

Meyve suyu ve nektarları incelendiğinde HMF miktarları açısından bir sıkıntının olmadığı gözükmektedir. Meyve suyu ve nektarları üretimlerinin iyi yapıldığını göstermektedir. Ayrıca kullanılan materyallerin son tüketim süresinin kısa tutulması HMF miktarının fazla olmamasına neden olmaktadır.

HMF miktarlarının ürün gruplarına göre farklı çıkmasının nedeni, gıdaların işleme prosesi, depolanma süresi, depolanma koşulları ve gıdaların bileşiminin farklı olmasından kaynaklanmaktadır.

Günümüzde HMF den kaçınmak çok zor bir durum gibi gözükmekte. HMF'nin azaltılmasına yönelik çalışmalar olsa da, hala yediğimiz gıdalarda HMF varlığı mevcuttur. Ne kadar düşük seviyede HMF miktarı az olan yiyecekler tüketirsek sağlığımız acısından okadar iyi bir sonuç elde etmiş olacağız. Bunun içinde bilinçli bir tüketici olmak zorundayız. Gıdalarımızı mümkün olduğu kadar serin ortamda muhafaza etmeye ve ışıktan korumaya çalışmalıyız. Ürünlerde depolanma süresiyle birlikte HMF oranı arttığından, aldığımız ürünleri fazla depolamadan tüketmeliyiz. Bozuk olarak gördüğümüz gıdaları, tarihi geçmiş gıdaları Alo 174 gıda hattına bildirmeliyiz. Böylelikle 'de gıda denetim personelini harekete geçirip gıda ile ilgili gerekli olan analizleri yaptırmasını sağlamalıyız.

6.KAYNAKLAR

Akaydın (İyibil), M.D.2009. Ticari olarak üretilen bazı sıvı ve katı üzüm pekmezlerinin özelliklerinin belirlenmesi, Yüksek Lisans tezi, Gazi Osmanpaşa Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, Tokat

Altınışık, M. 2009. Adnan Menderes Üniversitesi Tıp Fakültesi Biyokimya Anabilim Dalı Ders Notları

Anonim.1993.Hydroxymethylfurfural: assessment of mutagenicity, DNA- damaging potential and reactivity towards cellular glutathione. Food and Chemical Toxicology, 38,801-809, 2000.arch, 290, 111-118,

Anonim.2001.Codex Alimentarius Commission.Revised codex standard for honey. Codex Standard 12-1981. Rome: FAO and WHO

Anonim. 2001a. Harmonised methods of The İnternational Honey Commission, page 25-27

Ajlouni,S.,Sujirapinyokul,P.2010. Hydroxymethylfurfuraldehyde and amylase contents in Australian honey Food Chemistry 119 1000–1005

Erişim: (http://www.analitik.hacettepe.edu.tr/Demolar/kromatografi) Erişim Tarihi:12.02.2011

Archer, M. C., Bruce, W. R., Chan, C. C., Corpet, D. E., Medline, A., Roncucci, L., Stamp, D.and Zhang, X-M.1992. Aberrant crypt foci and microadenoma as markers for colon cancer. Environ. Health Perspect., 98, 195-197

Baldwin,I.T.,Staszak-KozinskiL. and Davidson,R.1994.Up in smoke Smokederivedgermination cues forpost®re annual, Nicotiana attenuata torr. ex. Watson. *Journal of Chemical Ecology*, 20, 2345-2371

Black, D.K.1966.Isolation of 5-hydroxymethylfurfural from cigarette smoke condensate. Chemistry and Industry, 32, 1380-1387

Bergdol,M.S.,Holmes,E.1950.The heating of surcose solution.The relation ship of 5-Hydroxymethylfurfural to color formation,Food Research.16,50-56

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

Bulut,L.2007. Balda depolama sırasında esmerleşme reaksiyonun kinetiğinin belirlenmesi, Yüksek Lisans tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği, İstanbul

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

Can,A.G.,Ekşi,A.1983.Meyve suyunda Hidroksimetilfurfural HMF oranı üzerine araştırma Lisans tezi çalışması Bursa-Ankara

Cemeroğlu,B., Acar , J.1986. Meyve ve Sebze işleme Teknolojisi. Gıda Teknolojisi Dernegi Yayın No:6. Ankara

Cemeroğlu, B.,1992. Meyve ve Sebze İşleme Endüstrisinde Temel Analiz Metodları. Biltav Yayınları, 380 s, Ankara.

Cole,S.J.1964. The Maillard Reaction in Food Products.Carbon Dioxide Production.Journal of Food Science ,32,245-250

Çoklar, H.2007.Aktif kömür uygulamasının ticari elma suyu konsantresindeki Hidroksimetilfurfural (HMF) ve toplam fenolik madde düzeyi üzerine etkisi, Yüksek Lisans tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimler Enstitüsü Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, Konya

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.

Erişim: Dennis, B.P.2005.Extracting honey. (http://www.bbka.org.uk/freefiles/extracting honey.pdf.) Erişim Tarihi: 20.04.2011

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.

Ekşi, A., Artık, N., 1986. Meyve Suyunda Hidroksimetilfurfural Miktarı Üzerine Pastörizasyon Sonrası Soğutma işlemlerinin Etkisi. Gıda Dergisi. 11 (3), 139-143

Ekşi, A., Velioğlu, S.1990. Hidroksimetilfurfural (HMF) Miktarı Açısından Ticari Reçellerin Durumu. Gıda Sanayi (16) 30-34 s.

Fallico, B., Zappala, M., Arena, E., & Verzara, A. (2004). Effect of conditioning on HMF content in unifloral honeys. Food Chemistry, 85, 305–313.

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

Ferrer, E., Alegria, A., Farre, R., Abellan, P., Romero, F.2005. High-performance liquid chromatographic determination of furfural compounds in infant formulas during full shelf life. Food Chemistry, 89, 639-645

Erişim:(http://www.food-info.net/tr/colour/maillard.htm) Erişim Tarihi: 15.01.2011.

Erişim:(http://www.forumfood.net/yuksek-performans-sivi-kromatografisi-hplc t9907.html?t=9907) Erişim Tarihi: 20.05.2011

Erişim:(http://www.gidacilar.net/maillard-reaksiyonu-t441.html) Erişim Tarihi: 25.01.2011.

Erişim:(http://www.gidasanayii.com/modules.php?name=News&file=article&sid=7490) Erişim Tarihi: 02.06.2011

Glatt, Hansruedi., Schneider, H., Liu, Y.2005. V79-hCYP2E1-hSult1A1, a cell line for the sensitive detection of genotoxic effect induced by carbohydrate pyrolysis products and other food-borne chemicals. Mutation Research

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

Gonzales, A. P., Burin, L. and Buera, M. P., 1999. Color changes during storage of honeys in relation to their composition and initial color, Food Research International, 32, 185-191.

Gündoğan,M.2009. Muğla yöresinin çam ballarının kimyasal analizleri, Yüksek Lisans tezi, Muğla Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Muğla

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

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.

Kaplan, B.2006.Çukurova bölgesinde satışa sunulan bazı reçellerin fiziksel ve kimyasal özellikleri ile Türk Gıda Kodeksine uygunluğu üzerine bir araştırma, Yüksek Lisan tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Adana.

Karakaya, M., Artık, N., 1990. Zile Pekmezi Üretim Tekniği ve Bileşim Unsurlarının Belirlenmesi. Gıda 15 (3) 151-154.

Karakaya, S.2011.Ege. Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümü Gıda Biyokimyası Ders notları

Kayahan,M.1982.Üzüm Şırasının Pekmeze İşlenmesinde Meydana Gelen Terkip Değişmeleri Üzerinde Araştırmalar. Ankara Üniv. Ziraat Fak. Yay. No:797.CC

Erişim: (www.kimyasanal.net/yukle/kromatografi.doc) Erişim Tarihi:16.04.2011

Kıvrak, A.2010.Ticari olarak üretilen bazı reçellerin özelliklerinin belirlenmesi, Yüksek Lisans tezi, Gazı Osmanpaşa Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, Tokat

Koch, J. Ve R. Klesaat. 1960. Zeithchrift für Lebensmitteluntersuhung und Troschung 130. Band Heft 5 Abgeschlassen. 45.ZZ Juli.

Kroh, L. W.1994. Caramelisation in food and beverages. Food Chemistry, 51, 373-379

Kuş,S .2003 Gıdalardaki Hidroksilmetil Furfuralın Yüksek Perfonmaslı Sıvı Kromotoğrafi ile Belirlenmesi ,Yüksek Lisan tezi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Gaziantep

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

Lento,H.G.,J.C.Underwood,C.O.Wıllıts.1959 Browning of Sugar Solutions.3.Effect of Ph on the Color produced in dilute glucose solutions containing amino acids with the amino group in different position in the molecule.Food Research,24,181-184

Lıvıngston ,G.E.,1953.Malic Acid-Fructose Reaction.Journal of the American Chemical Society,75,1342-1344.

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.

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

Erişim: (http://www.merck-chemicals.com.) Erişim Tarihi: 15.12.2010

Khalil,M.I., S.A. Sulaiman , S.H. Gan.2010 High 5-hydroxymethylfurfural concentrations are found in Malaysian honey samples stored for more than one year Food and Chemical Toxicology 48 (2010) 2388–2392

Miyakawa, Y.,Nishi Y., Kato K., Sato H., Takahashi M. and Hayashi Y. 1991. Initiating activity of eight pyrolysates of carbohydrates in a two stage mouse skin tumorigenesis model. Carcinogenesis, 12, 1169-1173,

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.

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

Oral, R.A.2006.Bazı gıdalarda hidroksimetilfurfural (HMF) içeriğinin saptanması, depolanması esnasındaki değişimi ve biyolojik yöntemle azaltılması, Yüksek Lisans tezi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri

Ölmez, Ç.2009.Türkiye'de üretilen farklı çiçek ve salgı bal çeşitlerinin bazı kalitatif ve besinsel özellikleri, Yüksek Lisans tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimler Enstitüsü Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, Konya

Özdoğan, F.2006. Domates reçel ürünlerinin geliştirilmesi ve değerlendirilmesi, Yüksek Lisans tezi, Çanakkale On sekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Bölümü Gıda Teknolojisi Anabilim Dalı, Çanakkale

Özhan, N.B.2008.Depolama sürecince keçiboynuzu pekmezinde enzimatik olmayan esmerleşme reaksiyonları kinetiği, Yüksek Lisans tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimler Enstitüsü Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, Ankara

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.

Ramirez-Jimenez, A.,Villanova,B.G., Hernandez,E.G.2000.Hydroxymethylfurfural and methylfurfural content of selected bakery products**.** Food Research International,833-838

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

Reyes,F.G.R., Poocharden,B.,R.E.Wrolstad,1982.Maillard Browning Reaction of Sugar Glycine Model Systems.Changes in Sugar Concentration,Color and Appearence.Journal of Food Science,47(4),1376-1377.

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

Spark,A.A. 1969 Role of Aminı Acids in Non-Enzymatic Browning .Journal of the Science of Food and Agriculture ,Vol,20,May,308-316

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

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.

Tosi, E., Ciappini, M., Re, E. and Lucero, H., 2002. Honey thermal treatment effect on hydroxymedhylfurfural content, Food Chemistry, 77, 71-74.

Tüfekci, H.B.2008.Piyasada satılan bazı meyve sularının özelliklerinin gıda mevzuatına uygunluğunun araştırılması, Yüksek Lisans tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Adana.

Ulbricht, R. J., Northup S. J. and Thomas J. A., A.1984. review of 5- hydroxymethylfurfural (HMF) in parenteral solutions. Fundamental and Applied Toxicology 4, 843-853

Ünal, C., Kuplulu, O. 2001. Chemical quality of strained honey consumed in Ankara. Ankara Ziraat Fak.Derg, 6: 25-30.

Üstün, N. S., Tosun, İ.1997. Pekmezlerin Bilesimi. Gıda, 22 (6) 417-423

Üstün, Ş., ve Tosun, İ. 1998.Çeşitli reçellerin bileşimi üzerine bir araştırma Gıda,23(2):125 131.

Wolfrom,ML.,N,Kashımuva.D.,Horton.1974.Factors Affecting the Maillard Browning Reaction Between Sugars and Amino Acids.Studies on the Non-Enzymatic Browning of Dehydarted Orange Juice. Journal of Agricultur and Food Chemistry, Vol,22,No.5 796-800

Yılmaz, M. 2006. Pozantı Tarımsal Araştırma ve Uygulama Merkezinde yetiştirilen ayvaların reçele işlenmeye uygunlukları üzerine bir araştırma, Yüksek Lisans tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Adana.

Yılmaz, H. 2000. Composition of honeys collected from eastern and sourth eastern Anatolia and effect of storage on HMF content and diastase activitiy. J. Agric For. 25: 347-349

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

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı : Ayhan ELMASTAŞ

Dogum Tarihi : 01.10.1981

Medeni Hali : Evli

Yabancı Dili : İngilizce

Telefon : 538 403 3418

e-mail : elmayhan@hotmail.com

Eğitim Bilgileri

Yüksek Lisans Dicle Üniversitesi 2008-

Lisans Dicle Üniversitesi 2000-2004

Lise Malatya Ziraat Meslek Lisesi 1995-1999

İş Deneyimi

Bitlis Hizan İlçe Tarım Müdürlüğü Ziraat Teknisyeni

Kastamonu İl Kontrol Laboratuvar Müdürlüğü Kimyager

Diyarbakır İl Kontrol Laboratuvar Müdürlüğü Kimyager devam etmekteyim