

**ÇİMLENDİRİLMİŞ ESMER PİRİNÇ KEKİ ÜRETİMİNİN
BİYOAKTİF BİLEŞENLERE ETKİSİ**

**THE EFFECT OF GERMINATED BROWN RICE CAKE
PRODUCTION ON BIOACTIVE COMPOUNDS**

ABDULKADİR TURAN

Prof. Dr. ÜMRAN UYGUN

Tez Danışmanı

Hacettepe Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin

GIDA MÜHENDİSLİĞİ Anabilim Dalı İçin Öngördüğü

YÜKSEK LİSANS TEZİ

olarak hazırlanmıştır.

2013

ABDULKADİR TURAN' in hazırladığı “**Çimlendirilmiş Esmer Pirinç Keki Üretiminin Biyoaktif Bileşenlere Etkisi**” adlı bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından **GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI'** nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Başkan

Prof. Dr. Berrin ÖZKAYA

Danışman

Prof. Dr. Ümran UYGUN

Üye

Prof. Dr. Vural GÖKMEN

Üye

Prof. Dr. Hamit KÖKSEL

Üye

Prof. Dr. Arzu BAŞMAN

Bu tez Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak onaylanmıştır.

Prof. Dr. Fatma SEVİN DÜZ
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ETİK

Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- başkalarının eserlerine yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.

05/06/2013

Abdulkadir TURAN

Ailem'e,

ÖZET

ÇİMLENDİRİLMİŞ ESMER PİRİNÇ KEKİ ÜRETİMİNİN BİYOAKTİF BİLEŞENLERE ETKİSİ

ABDULKADİR TURAN

Yüksek Lisans, Gıda Mühendisliği Bölümü

Tez Danışmanı: Prof. Dr. ÜMRAN UYGUN

Mayıs, 2013, 77 sayfa

Çerez gıdalar, çocuklar dâhil birçok bireyin günlük diyetinde önemli bir yer tutmaya başlamıştır. Çerez gıdalar üreten endüstri, rekabeti arttırmak üzere ürünlerinin kalitesini arttırmaya, yeni formülasyonlar geliştirmeye ve yeni prosesleri kullanmaya çalışmaktadır. Basınç düşürme metodu ile tahıl keki üretimi son ürüne kazandırdığı şekil ve kolay uygulanabilirliği açısından efektif bir çerez üretim tekniğidir. Esmer pirinç, γ -aminobütirik asit (GABA), γ -orizanol, fitosteroller ve vitamin E gibi biyoaktif bileşenler açısından önemli bir kaynaktır. Son yıllarda esmer pirincin önemini arttıran, çimlendikten sonra bu bileşenlerden bazılarının artmasına bağlı olarak fonksiyonel bir gıda ürünü haline gelmesidir. Bu çalışmada, basınç düşürme metodu ile çeltik, esmer pirinç, beyaz pirinç, buğday, bulgur, mısır ve 24, 48, 72 saat çimlendirilmiş esmer pirinç tahıllarından 250°C' de tahıl keki üretimi gerçekleştirilmiştir. Ayrıca sıcaklığın biyoaktif bileşenlere etkisini belirlemek için farklı sıcaklıklarda (230, 240, 250, 260°C) esmer pirinç kekleri üretilmiştir. Örneklerin tamamında spesifik hacim ölçümleri, esmer pirinç ve çimlendirilmiş esmer pirinç keklerinde GABA, γ -orizanol, fitosterol miktarı, yağ asidi kompozisyonu ve toplam antioksidan aktivite belirlenmiştir. Esmer ve beyaz pirinç keki üretiminde genel olarak sıcaklık artışı ile spesifik hacimde artma eğilimi gözlenmiştir. Çimlendirilmiş esmer pirinçlerden üretilen keklerin spesifik hacimlerinde dikkat çekici bir değişiklik olmamıştır. Esmer pirinç keki en yüksek, mısır keki ise en düşük spesifik hacme (250°C) sahip kekler olarak belirlenmiştir. Esmer pirinçte bulunan GABA çimlendirme süresince artış göstermiş ve 72 saatlik çimlendirme sonunda başlangıçtaki değerin yaklaşık 3 katına ulaşmıştır. γ -orizanol miktarı ise çimlendirme süresince azalma göstermiştir. Toplam fitosterol miktarında çimlendirme ile istatistiki açıdan önemsiz bir artış gözlenmiştir ($p>0,05$). Çimlendirme süresince esmer pirincin toplam antioksidan aktivitesinin azaldığı ve en önemli kaybın çimlendirmenin ilk 24 saatlik diliminde gerçekleştiği gözlenmiştir. Antioksidan aktivitedeki azalma, esmer pirinçteki en önemli antioksidan bileşik olan orizanol miktarındaki azalmayla ilişkilidir. Farklı sıcaklıklarda üretilen esmer pirinç keklerinde sıcaklığın artmasına bağlı olarak, GABA miktarında önemli

kayıpların (~%91) meydana geldiği gözlenmiştir. γ -orizanol miktarında ise düşük sıcaklıklarda kayıp önemli bulunurken yüksek sıcaklıkta beklenenin tersine kayıp olmamıştır. Toplam sterol miktarındaki değişim γ -orizanole benzer şekilde gerçekleşmiş, düşük sıcaklıklarda kayıp yüksek bulunurken yüksek sıcaklıkta kayıp azalmıştır. En yüksek antioksidan kapasiteye sahip örneklerin 230°C' de üretilen esmer pirinç kekleri olduğu tespit edilmiştir. Keklerin antioksidan aktivitelerinin, sıcaklık artışı ile birlikte azaldığı tespit edilmiştir. Çimlendirilmiş esmer pirinçlerden 250°C' de üretilen kek örneklerinde yapılan analiz sonuçlarına göre en yüksek GABA ve γ -orizanol miktarları 72 saat çimlendirilmiş esmer pirinçten üretilen keklerde tespit edilmiştir. Kek örneklerinin toplam sterol miktarları ve antioksidan aktiviteleri arasında istatistiki açılarından farklılık gözlenmemiştir.

Anahtar Kelimeler: Esmer pirinç, basınç düşürme metodu, çimlenme, GABA, γ -orizanol, fitosterol.

ABSTRACT

THE EFFECT OF GERMINATED BROWN RICE CAKE PRODUCTION ON BIOACTIVE COMPOUNDS

ABDULKADİR TURAN

Master of Science, Department of Food Engineering

Supervisor: Prof. Dr. ÜMRAN UYGUN

May, 2013, 77 pages

Snack foods have started taking an important place in daily nutrition of many individual including children. Snack food industry continuously makes effort to improve their product's quality, develop new formulas and utilize new processes. The process of cereal cake production with pressure drop method is a very effective operation in the way of final product shape, integrity and easy use. Brown rice is an important bioactive compound source due to including γ -aminobutyric acid (GABA), γ -oryzanol, phytosterols and vitamin E. Increasing the importance of germinated brown rice as a functional food in the last decade is based on accumulating some of these bioactive compounds in germination process. In this study, cereal cakes from paddy, brown rice, white rice, wheat, bulgur, corn and brown rice germinated for 24, 48 and 72-hour at 250°C were prepared by using pressure drop method. In addition, brown rice cakes were produced at different temperatures (230, 240, 250, 260°C) to investigate the effect of temperature on bioactive compounds. Specific volume was determined for all samples and GABA, γ -oryzanol, total phytosterol, fatty acid composition and antioxidant capacity were examined for brown rice and germinated brown rice samples. It was observed that in general the specific volume was increased as temperature increase in the production of brown and white rice cakes. No significant difference has observed in the specific volumes of the cakes produced from germinated brown rice ($p>0,05$). It was determined that brown rice cake had the highest and corn cake had the lowest specific volume (250°C). It was observed that the amount of GABA in brown rice remarkably increased and reached almost 3 fold in 72-hour germination in spite of γ -oryzanol had a decreasing trend. However statistically, an insignificant increasing was observed in total sterol content during germination ($p>0,05$). The total antioxidant activity of brown rice decreased during germination and the most important loss occurred within the first 24-hour of germination. This could be explained by the loss of γ -oryzanol, which is an important antioxidant compound of germinated brown rice. An extensive loss (~%91) of GABA was

observed in the production of brown rice cakes at different temperatures. At lower temperatures, γ -oryzanol was has been decreased significantly. On the contrary, the loss of γ -oryzanol was less important at high temperatures. Similarly, the loss of total sterol content of brown rice cakes decreased along with increasing the production temperature. Brown rice cake produced at 230°C has the highest antioxidant capacity. In addition, it was observed that the antioxidant activity decrease with increasing temperature in the cake production. In germinated brown rice cakes produced at 250°C, the highest GABA and γ -oryzanol level was found in 72-hour germinated brown rice cake. The differences in total sterol contents and antioxidant activity levels between the germinated brown rice cakes have been found to be statistically not significant.

Keywords: Brown rice, pressure drop method, germination, GABA, γ -oryzanol, phytosterol.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmalarım boyunca bilgi ve deneyimlerini esirgmeden benimle paylaşan tez danışmanım Prof. Dr. Ümran UYGUN' a,

Gaz kromatografisinde gerçekleştirdiğim analizlerimde bilgi ve deneyimlerini benimle paylaşan hocam Doç. Dr. Ali TOPÇU' ya,

Hiç zaman kaybetmeden ihtiyacım olan kimyasal malzemeyi göndererek bana destek olan Doç. Dr. Necati Barış TUNCEL' e,

Sağladığı maddi katkılarından dolayı Hacettepe Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar Birimi' ne teşekkür ederim.

Bölümde geçirdiğim süreçte teknik yardımlarıyla ve daha önemlisi özleyeceğim sohbetleriyle hocalarım Yelda ZENCİR ve Meltem YILDIRIM' a,

Tez çalışmalarım boyunca laboratuvarında benimle birlikte emek harcamaktan çekinmeyen kıymetli arkadaşlarım Dr. Tuğrul MASATÇIOĞLU, MSc Şadiye Özden İSMAİLOĞLU ve Aslıhan Ünüvar' a,

Sahip olduğu bilimsel birikimini benimle hep paylaşan ve bundan sonra da paylaşacağına emin olduğum, desteğini omuzumda hissettiğim kıymetli arkadaşım Yrd. Doç. Dr. Deniz BAŞ' a tüm kalbimle teşekkür ediyorum.

Ve son olarak,

Yüksek lisans eğitimim boyunca bana nefes olan ve beni ayakta tutan sevgili MSc Seçil YILMAZ' a, ağabeylerim Berdal TURAN, Mahmut TURAN' a, ablam Ayfer TURAN ASLAN' a, babam Ahmet TURAN' a ve annem Havva TURAN' a anlamının yeterli olamayacağını bile bile teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

ÖZET	i
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR.....	v
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	vi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	x
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xii
EKLER DİZİNİ	xiii
1. GİRİŞ	1
2. LİTERATÜR ÖZETİ	3
2.1. Çerez Gıda Üretimi.....	3
2.1.1. Tahıl Bazlı Kabarmış Çerez Üretimi.....	4
2.1.1.1. “Gun puffing”	4
2.1.1.2. Ekstrüzyon Pişirme	5
2.1.1.3. Basınç Düşürme Metodu İle Pirinç Keki Üretimi.....	7
2.2. Pirinç	11
2.2.1. Esmer Pirincin Çimlendirilmesi	13
2.3. Gamma-aminobütirik Asit (GABA).....	17
2.4. Gamma-orizanol.....	19
2.5. Fitosteroller	21
3. MATERYAL VE METOD.....	26
3.1. Kimyasallar.....	26
3.2. Metot	26
3.2.1. Basınç Düşürme Metodu İle Kek Üretimi	26
3.2.2. Keklerin Spesifik Hacimlerinin Hesaplanması.....	26

3.2.3.	Esmer Pirincin Çimlendirilmesi	26
3.2.4.	Kuru Madde Analizi.....	27
3.2.5.	GABA Analizi	27
3.2.6.	Gamma-orizanol Analizi.....	28
3.2.7.	Yağ Ekstraksiyonu	28
3.2.8.	Fitosterol Analizi	28
3.2.9.	Yağ Asidi Kompozisyonu Analizi.....	30
3.2.10.	Antioksidan Aktivite Analizi	30
3.2.11.	İstatistiksel Analiz	31
4.	ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA	32
4.1.	Kek Üretimi.....	32
4.1.1.	Pirinç Keki Üretimi	33
4.1.1.1.	Esmer Pirinç Keki.....	33
4.2.	Keklerin Spesifik Hacim Değerleri	34
4.2.1.	Pirinç Keklerinde Spesifik Hacim Değerleri.....	36
4.3.	Çimlendirmenin Esmer Pirincin Biyoaktif Bileşenleri Üzerine Etkisi	38
4.3.1.	Çimlendirmenin GABA İçeriğine Etkisi.....	38
4.3.2.	Çimlendirmenin Gamma-orizanol İçeriğine Etkisi	39
4.3.3.	Çimlendirmenin Fitosterollere Etkisi.....	41
4.3.4.	Çimlendirmenin Yağ Asidi Kompozisyonuna Etkisi.....	43
4.3.5.	Antioksidan Aktivitede Meydana Gelen Değişim.....	45
4.4.	Basınç Düşürme Metodunun Esmer ve Çimlendirilmiş Esmer Pirincin Biyoaktif Bileşenleri Üzerine Etkisi	47
4.4.1.	Basınç Düşürme Metodunun Esmer Pirinç Üzerine Etkisi	47
4.4.1.1.	GABA Miktarında Meydana Gelen Değişim	47
4.4.1.2.	Gamma-orizanol Miktarında Meydana Gelen Değişim	48

4.4.1.3. Fitosterol Miktarında Meydana Gelen Değişim.....	50
4.4.1.4. Yağ Asidi Kompozisyonunda Meydana Gelen Değişim	51
4.4.1.5. Antioksidan Aktivitede Meydana Gelen Değişim	53
4.4.2. Basınç Düşürme Metodunun Çımlendirilmiş Esmer Pirinç Üzerine Etkisi.....	54
4.4.2.1. GABA Miktarında Meydana Gelen Değişim	54
4.4.2.2. Gamma-orizanol Miktarında Meydana Gelen Değişim	55
4.4.2.3. Fitosterol Miktarında Meydana Gelen Değişim.....	56
4.4.2.4. Yağ Asidi Kompozisyonunda Meydana Gelen Değişim	57
4.4.2.5. Antioksidan Aktivitede Meydana Gelen Değişim	58
5. SONUÇ VE TARTIŞMA.....	60
KAYNAKLAR.....	63
EKLER	76
ÖZGEÇMİŞ	77

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

ABA	Absisik asit
ABTS	2,2'-azino-bis(3-ethylbenzothiazoline-6-sulphonic acid)
β	Beta
Dabsil klorür	4-N,N-dimethylaminoazobenzene-4'-sulfonyl chloride
DAD	Diyod array detektör
GA	Gibberellik asit
GABA	Gamma-aminobütirik asit
GAD	Glutamik asit dekarboksilat
<i>g</i>	Yer çekimi ivmesi (gravitational acceleration)
kPa	Kilopaskal
LDL	Low density lipoprotein
NIST	National Institute of Standards and Technology
TEAK	Troloks Eşdeğer Antioksidan Kapasite
Troloks	6-hidroksy-2,5,7,8-tetrametilchroman-2-carboksylic acid

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1. Basınç düşürme metodu ile pirinç keki üretim prosesi	8
Şekil 2.2. Farklı sıcaklıklarda üretilen esmer pirinç keklerinin ESEM görüntüleri [24]	10
Şekil 2.3. Pirinç tanesinin yapısı [46]	12
Şekil 2.4. A-Çimlenen bir tahılda aktif bileşenlerin hareketinin gösterimi [61]. B-24, 48, 72, 96 saat çimlenmiş esmer pirinçlerin fotoğrafı [62]	15
Şekil 2.5. GABA şant ve GABA ile ilgili diğer metabolik reaksiyonlar [85].	18
Şekil 2.6 γ -orizanol temel bileşikleri.....	20
Şekil 2.7. Bitkilerde gerçekleşen sterol biyosentezinin temel adımları.....	23
Şekil 2.8. Sikloartenol ve 24-metilsikloartenolün kimyasal yapıları	25
Şekil 4.1. 250°C' de farklı tahıl çeşitleri kullanılarak üretilen tahıl kekleri	32
Şekil 4.2. Farklı sıcaklıklarda üretilen beyaz pirinç kekleri.....	33
Şekil 4.3 Farklı sıcaklıklarda üretilen esmer pirinç kekleri	34
Şekil 4.4 Çimlendirilmiş esmer pirinçlerden 250°C' de üretilen kekler	34
Şekil 4.5. 250°C' de üretilen beyaz pirinç (BP), esmer pirinç (EP), çeltik, buğday, bulgur, mısır keklerinin spesifik hacim değerlerinin kıyaslanması	35
Şekil 4.6. Farklı sıcaklıklarda üretilen beyaz pirinç keklerinin spesifik hacimlerinin kıyaslanması	36
Şekil 4.7 Farklı sıcaklıklarda üretilen esmer pirinç keklerinin spesifik hacimlerinin kıyaslanması	37
Şekil 4.8. 250°C' de üretilen çimlendirilmiş esmer pirinç keklerinin spesifik hacimlerinin çimlendirme süresine göre değişimi	38
Şekil 4.9. Çimlendirmenin GABA içeriğine etkisi	38
Şekil 4.10. Çimlendirmenin toplam γ -orizanol İçeriğine Etkisi.....	39
Şekil 4.11. Esmer pirinç örneğinin fitosterol analizinde elde edilen kromatogram	41
Şekil 4.12. Çimlendirmenin esmer pirincin toplam fitosterol miktarına etkisi	42
Şekil 4.13. Çimlendirmenin esmer pirincin fitosterol kompozisyonuna etkisi	43

Şekil 4.14. Esmer pirincin çimlendirilmesi sırasında toplam antioksidan aktivite değişimi	45
Şekil 4.15. Farklı sıcaklıklarda üretilen esmer pirinç keklerinde GABA düzeyleri .	47
Şekil 4.16. Farklı sıcaklıklarda üretilen esmer pirinç keklerinde γ -orizanol düzeyleri	48
Şekil 4.17. Farklı sıcaklıklarda esmer pirinçten üretilen keklerin toplam fitosterol değişimi	51
Şekil 4.18. Farklı sıcaklıklarda esmer pirinçten üretilen keklerin kampesterol, stigmasterol, betasitosterol, sikloartenol ve 24-metilsikloartenol miktarları değişimi	51
Şekil 4.19. Farklı sıcaklıklarda esmer pirinçten üretilen keklerin toplam antioksidan aktivite değişimleri	53
Şekil 4.20. 0, 24, 48, 72 saat çimlendirilmiş esmer pirinç tanelerinin ve bu tanelerden 250°C' de üretilen keklerin GABA değerleri.....	54
Şekil 4.21. 0, 24, 48, 72 saat çimlendirilmiş esmer pirinç tanelerinin ve bu tanelerden 250°C' de üretilen keklerin toplam γ -orizanol değerleri	55
Şekil 4.22. 0, 24, 48, 72 saat çimlendirilmiş esmer pirinç tanelerinin ve bu tanelerden 250°C' de üretilen keklerin toplam sterol değerleri	56
Şekil 4.23. 250°C' de çimlendirilmiş esmer pirinçten üretilen keklerin kampesterol, stigmasterol, betasitosterol, sikloartenol ve 24-metilsikloartenol miktarları değişimi	57
Şekil 4.24. 0, 24, 48, 72 saat çimlendirilmiş esmer pirinç tanelerinin ve bu tanelerden 250°C' de üretilen keklerin toplam antioksidan aktivite değerleri.....	59

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 4.1. Esmer pirinçte çimlendirmenin γ -orizanol bileşimine etkisi	40
Çizelge 4.2. Çimlendirmenin Yağ Asidi Kompozisyonuna Etkisi*	44
Çizelge 4.3. Farklı sıcaklıklarda esmer pirinçten üretilen keklerin γ -orizanol bileşenleri	49
Çizelge 4.4. Farklı sıcaklıklarda esmer pirinçten üretilen kek örneklerinin trigliseritlerinde bulunan yağ asitleri kompozisyonu (%) değişimi	52
Çizelge 4.5. Çimlendirilmiş esmer pirinçlerden 250°C' de üretilen kek örneklerinin trigliseritlerinde bulunan yağ asitleri kompozisyonu (%) değişimi	58

EKLER DİZİNİ

Ek 1. HPLC kullanılarak gerçekleştirilen GABA analizi için çizilen kalibrasyon eğrisi	76
Ek 2. HPLC kullanılarak gerçekleştirilen γ -orizanol analizi için çizilen kalibrasyon eğrisi.....	76

1. GİRİŞ

Ara öğünlerde vücudun enerji ihtiyacını karşılamak için tüketilen çerez gıdalar modern insanın vazgeçilmezlerinden biridir [1]. Çerez ürünler; tüketime hazır gıdalardır ve geniş bir ürün grubunu kapsamaktadır. Bu grubun içerisinde, kızarmış ürünler, ekstrüde tahıllar, yağlı tohumlar ve patlatılmış ürünler bulunmaktadır. Günümüzde çerez ürünler ve üretim prosesleri üzerine çalışan araştırmacılar genellikle yüksek protein içeriğine sahip, düşük yağ içeren, besinsel lif miktarı fazla ve doğal antioksidanlar eklenmiş ekstrüde ürünler geliştirmek üzere araştırmalarını yoğunlaştırmışlardır [2–6]. Basınç düşürme metodu da tahıl keki olarak adlandırılan çerezlerin, üretiminin sağlandığı bir uygulamadır. İlk olarak Hsieh vd. [7] bu sistemi kullanarak esmer pirinç keki üretimi için optimum koşulları belirlemeye çalışmışlardır. Yüksek sıcaklık ve basınç ortamında kısa süreli bir işlem halinde uygulanan bu sistem, tahıl ürünlerine uygulanan HTST (High temperature short time) proseslerinden biridir. Bu yöntem ile ticari olarak üretilen kekler genellikle beyaz pirinçten üretilmesine rağmen son yıllarda, içerdiği biyoaktif bileşenlerden dolayı esmer pirinç ve diğer tam tahıllardan da üretilmektedir. Esmer pirinç; kepek ve embriyo kısımlarını barındırdığından ötürü, γ -aminobütirik asit (GABA), γ -orizanol, fitosteroller, vitamin E ve birçok minerali yapısında içermektedir [8]. Son yıllarda esmer pirincin önemini arttıran, çimlendikten sonra bazı biyoaktif bileşenlerinin artmasına bağlı olarak fonksiyonel bir gıda ürünü haline gelmesidir [9–12]. Çimlenme kompleks biyokimyasal süreçlerden oluşmakta ve esmer pirincin tüketimine yönelik bir çok avantaj yaratmaktadır. Bunlardan en önemlisi GABA' nın yüksek miktarda sentezlenerek tahılda birikmesidir. Bitkilerde çevresel stres, kimyasal iletişim (signaling) ve bileşenlerin depolanması süreçlerinde görev alan GABA insanlarda bulunan temel nörotransmitter inhibitörlerden biridir [13]. Yapılan çalışmalar önemli bir nörokimyasal olan GABA' nın kardiyovasküler fonksiyonların işlevinde, stres bozukluklarında, madde bağımlılığında, menapoz ve bipolar bozukluklarda ve tansiyon düşürücü özelliği ile tedavi edici etkisinin bulunduğunu göstermiştir. Kim [14] Kore' de 1990' lardan itibaren fonksiyonel gıda algısının nasıl değiştiğini ve bu durumun çimlendirilmiş esmer pirinç tüketimine yansımalarını incelemiştir. Çimlendirilmiş esmer pirinç tüketimi ile orantılı olarak birçok kronik rahatsızlığın önlendiğini belirtmiştir. Steroller de esmer pirinçte yer alan sağlık üzerine etkili diğer bileşiklerdir. Esmer

pirinç kepeği yağının ana bileşeni olan γ -orizanol; ferulik asidin sterollerle oluşturduğu esterlerdir ve steril ferulat olarak tanımlanır. Önemli miktarda antioksidan aktiviteye sahip bileşen olan γ -orizanolün de sağlığa yararlı etkileri bulunmaktadır.

Bu tez kapsamında esmer pirinç ve farklı sürelerde (24, 48, 72 saat) çimlendirilmiş esmer pirinçten basınç düşürme metoduyla kek üretimi gerçekleştirilmiştir. Çimlenmenin ve kek üretiminin esmer pirinçte bulunan GABA, γ -orizanol, fitosterol, yağ asidi kompozisyonu ve antioksidan aktiviteye etkileri araştırılmıştır. Esmer pirinçten farklı sıcaklıklarda (230, 240, 250, 260°C) kek üretimi gerçekleştirilmiş ve sıcaklığın GABA, γ -orizanol ve γ -orizanol kompozisyonu, toplam fitosterol ve fitosterol kompozisyonu, yağ asidi kompozisyonu ve antioksidan aktivite üzerine etkisi incelenmiştir.

2. LİTERATÜR ÖZETİ

2.1. Çerez Gıda Üretimi

Çerez gıda; günün ana öğünü olarak tüketilmeyen, öğünler arasında vücudun enerji ihtiyacını karşılamak için tüketilen gıda ürünleri olarak tanımlanabilir [15]. Çerez gıdalar çocuklar ve yetişkinlerin günlük diyetinde önemli bir yer tutmaya başlamıştır [1]. Çerez gıda endüstrisi, ürünlerinin kalitesini artırarak, rekabete dayalı avantaj elde etmek için sürekli çabalamaktadır. Bu ürünlerin kalitesi genel olarak tekstür, şekil, renk, tat ve besleyici özelliklerinden etkilenmektedir. Birçok çerez ürünü tatlandırıcı katkı maddeleri ile kaplanarak üretilmektedir. Kaplama uygulaması ürünün tadını ve görüntüsünü önemli oranda etkilemekte ve bu durum ürünün tüketimini arttırmaktadır.

1980–90 yılları arasında tüketici eleştirileri ve sağlık endişeleri dikkate alınmış ve “fat-free, sodium free” gibi çerez ürünler piyasaya çıkmaya başlamıştır. 1993 ile 1998 arasında Amerika’ da öğünler arasında çerez tüketmeyen yetişkinlerin oranı %33’ den %24’ e düşmüştür. Bu gün Amerikalıların %50’ sinden fazlası her gün öğünler arası bir veya iki kez çerez tüketmektedir [16]. Obezite kaynaklı hastalıkların batılı ülkelerde ciddi sorunlara neden olması özellikle kızartılmış, tuzlu, yüksek miktarda yağ ve katkı maddeleri içeren gıda ürünlerinin satışına sınırlama getirilmesine neden olmuştur [17]. Çerez gıdalar tüm dünyada pek çok insanın beslenme davranışının önemli bir unsuru haline gelmiştir. Günümüzde ise beslenmenin insan sağlığı açısından ne kadar önemli olduğu iyice anlaşılmış olup çerez ürünleri daha sağlıklı ya da fonksiyonel hale getirme çabaları gıda sanayiine hız kazandırmıştır.

Fonksiyonel gıdalara artan ilgi nedeniyle çerez ürünlerin biyoaktif bileşenlerle zenginleştirilmesinin ve üretimlerinde tam tahıl kullanımının istenmesi yeni proses tiplerinin aranmasına ve üretim tekniklerinin gelişmesine sebep olmaktadır. Patates cipsi, tortilla cipsi, mısır cipsi, patlamış mısır, patlamış tahıl keki, ekstrüde çerezler ve tahıl patlaklarından oluşan bu ürünler birbirinden farklı prosesler ile üretilmektedir. Bugüne kadar üretilen çerez ürünleri birinci, ikinci ve üçüncü nesil çerezler olarak sınıflandırılabilir.

- Birinci nesil çerezler; patates cipsi, yağlı tohumların çerezleri ve patlamış mısırı içermektedir.

- İkinci nesil çerezler; direkt genişlemeye sahip ve basit şekiller verilmiş çerez ürünlerini içermektedir. Mısır cipsleri, ekstrüde mısır çerezleri gibi ürünlerin birçoğu bu sınıfta yer almaktadır.
- Üçüncü nesil çerezler; yarı işlenmiş ya da pellet olarak da adlandırılabilir. Bu ürünler ekstrüzyon pişirme yöntemi ile çok sayıda bileşeni aynı anda içerecek şekilde üretilmektedir. Yarı işlenmiş ya da pellet haline getirilen ürün depolamada, muhafaza etmede, nakliyat ve yeni ürünlere dönüştürülmeye önemli avantajlar sağlamaktadır [18].

2.1.1. Tahıl Bazlı Kabarmış Çerez Üretimi

Kabarma prosesi atmosferik basınç altında anlık ısı uygulaması ile veya düşük basınç altında gerçekleşmek üzere iki sınıfa ayrılabilir. Hava, kum, yağ veya silindir (sand puffing, air puffing, oil puffing and roller puffing) ile gerçekleştirilen kabartma işlemi atmosferik basınçta gerçekleştirilen kabarma prosesleridir. “*Gun puffing*” ise düşürülmüş basınçta gerçekleşen kabarma prosesine örnektir. Basınç ve sıcaklıktaki ani değişimler kabarma derecesini etkileyebilmektedir. Ekstrüzyon kabarması karmaşık operasyon koşulları ile gerçekleştiği için diğer proseslerden ayrılmaktadır. Bu proseste kabarmayı etkileyen temel faktörler; sıcaklık, süre, başlangıç, nem ve hammaddenin nişasta miktarı olarak sıralanabilmektedir [19]. Patlamış tahıl keklerinin üretimi sırasında meydana gelen kabarmanın sebebi de “*gun puffing*” de olduğu gibi ortam basıncının birden düşmesidir. Bu kabarma esnasında patlayan tahıllar buldukları haznenin şeklini almaktadır. Tüketime hazır genişlemiş çerez gıdaların tamamında kabarma sonucu gözenekli, hava boşluklarından ve hücrelerinden oluşmuş, pürüzlü ve kırılabilir bir tekstür oluşmaktadır.

2.1.1.1. “*Gun puffing*”

Tam tahılların bütün olarak kabarmasına sebep olan kesikli bir prosestir. Bu proses tahılda bulunan suyun basınç farkı ile aniden tahıldan kaçması esasına dayanmaktadır [20]. Bu kaçış yüksek basınçtan düşük basınca geçerken suyun buharlaşmasından kaynaklanmaktadır. Tahıllar basınca dayanıklı bir kabın içinde iken 1-2 dakika içerisinde ısıtılarak 150°C’ ye ulaştırılır ve 1750 kPa iç basınca ulaştığında kabın ağzı hızlıca açılır ve bu esnada tahıllar kabın içinden patlayarak dışarı çıkar. Bu genişleme esnasında tahılların kepeği de pul pul soyulmaktadır [21]. “*Gun puffing*” yöntemi uzun yıllardır Güney Asya ülkelerinde geleneksel olarak

patlamış pirinç üretimde kullanılmaktadır. Bununla birlikte karabuğday gibi yalancı (pseudo) tahılların tüketimini arttırmak amacı ile “*gun puffing*” prosesinin uygulanabilirliği de araştırılmaktadır [22]. Bu yöntem ile patlamış pirinç üretiminde en iyi sonuç düşük amiloz (<%20) içeriğine sahip pirinçlerden elde edilmektedir. Mumsu tipteki pirinçler yüksek su tutma kapasitesine ve suda çözünürlük değerine sahiptir. Bu pirinçlerden üretilen patlaklar yüksek genleşme miktarına rağmen yapışkan tekstüre ve zayıf duyuşsal özelliklere sahiptir [23,24]. Günümüzde DIC (instant controlled pressure drop - détente instantanée contrôlée) adıyla bilinen biyolojik ürünleri kurutmak ve tekstüre etmek amacı ile kullanılan anlık kontrollü basınç düşürme uygulaması gan kabartma prosesinden ilham alınarak geliştirilmiştir. DIC prosesi ile gözenekli ve genleşmiş yapı kazanan biyolojik ürünlerin bileşenlerinin ekstraksiyon sırasında kütle transferi artış göstermektedir [25].

2.1.1.2. Ekstrüzyon Pişirme

Joseph Bramah 1797 yılında kurşun borular üretmek amacı ile ilk ekstrüzyon prosesini oluşturmuştur. Son 250 yıl boyunca ekstrüzyon teknolojisi plastiklerin, kalıp metallerin ve sentetik materyallerin üretiminde kullanılmıştır. Gıda endüstrisinde ise yeni olmakla birlikte 1970’lerden sonra kullanılmaya başlanmıştır. Gıda üretiminde ekstrüzyon yöntemi “*gun puffing*” in sürekli bir proses olacak şekilde hamura uygulanmış hali olarak düşünülebilir [20]. Ekstrüzyon pişirme geleneksel gıda proseslerine sağladığı üstünlükler nedeniyle çerez gıda üretiminde gittikçe daha yaygın kullanılmaktadır. Ekstrüde gıdaların ana ham maddesi pirinç, mısır, buğday gibi tahıllardır. Bu ürünlerin tüketici beğenisini etkileyen özellikleri; genişleme, sertlik, yoğunluk ve besinsel özellikleridir [26]. Daha kompleks ve doğal çeşnilerin kullanıldığı ekstrüde çerez ürünlerine tüketici ilgisi gittikçe artmaktadır. Ekstrüde ürünlerin kalitesini etkileyen proses koşulları ekstrüder tipi, vida konfigürasyonu, besleme ve hızı, sıcaklık profili ve besleme nem miktarı olarak sıralanabilir [27]. Ekstrüzyon pişirme işleminde keme, karıştırma, aktarma, ısıtma ve kabartma gibi birçok operasyon birimini içinde aynı anda barındırabilen enerjinin verimli kullanılmasını sağlayan bir prosestir [28]. Ham madde karışımı helis şeklinde vidanın içinde döndüğü namluya besleme biriminden girerek vidanın rotasyonu ile ileri doğru hareket eder. Bu hareket sırasında karışım namlunun önceden ayarlanmış sıcaklığı ile ısınır ve namlu

sonundan ürün kabarak çıkar. Bu ekstrüderler tekli ya da çoklu vidalı olabilmektedir. Bu prosesin en önemli avantajı sürekli bir sistem olmasıdır. Hammadde karışımları arzu edildiği şekilde hazırlanabilmekte ve ayrıca ihtiyaç duyulduğunda operasyona su, gaz veya katı katkıların sürekli ya da kesikli eklenebileceği ekipmanlar kolayca takılıp çıkarılabilmektedir [29].

Ekstrüzyon pişirme modifiye unların, bazı tatlıların ve kahvaltılık tahıl ürünlerinin ve çerez gıdaların üretiminde önemli bir yer tutmaktadır [30]. Ayrıca yeni gıda ürünlerinin fonksiyonelliğini ve yapısal çeşitliliğini arttırmak amacı ile bileşenlerin kolayca karıştırılabilmesi ve kompozit ürünler oluşturabilmesi açısından çok avantajlıdır [31].

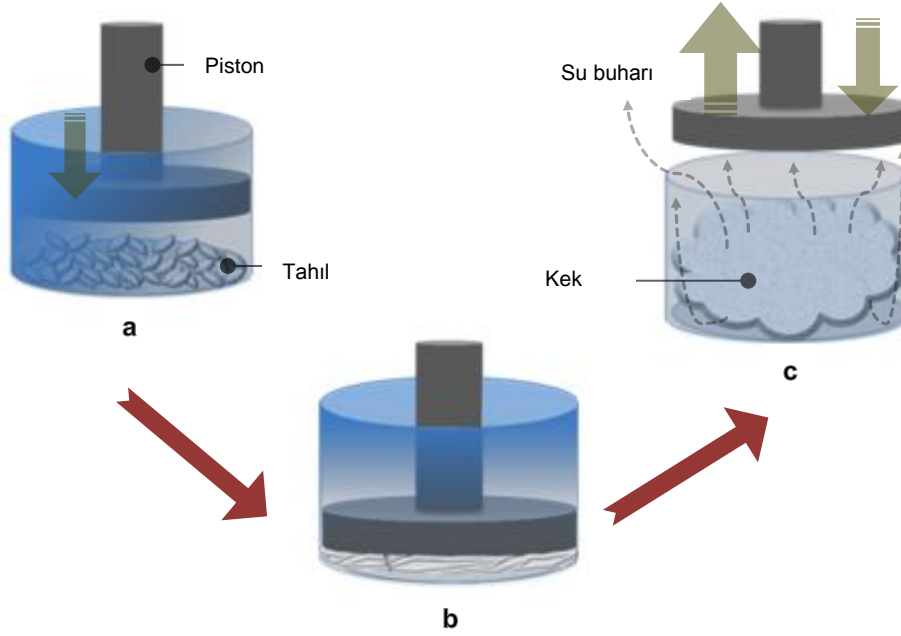
Ekstrüde çerezlerde en önemli fiziksel özellik genişleme derecesidir. Genişleme miktarı ürünlerin yapısını ve tüketici tarafından kabul edilebilirliğini belirlemektedir. Ekstrüde ürünlerin genişlemesi hem proses koşullarından hem de besleme koşullarından etkilenmektedir. Ekstrüde çerezlerde kabarmayı ve genişlemeyi arttırmak için nişasta bazlı hammaddeler kullanılmaktadır [3]. Nişasta, tahıllar ile patates ve manyok gibi bitkilerin ana bileşeni olmakla birlikte ticari olarak satılan ve en yaygın olarak bulunan gıda ürünüdür [28]. Nişasta yarı kristal yapıda olup amiloz ve amilopektin moleküllerinden oluşmaktadır [32]. Amiloz esas olarak yaklaşık 1000 adet 1-4 bağları ile bağlanmış α -D-glukopiranozil biriminin oluşturduğu lineer bir polimerdir. Amilopektin ise 10^5 - 10^6 glikoz biriminden oluşmuş (1-4) α -D-glukopiranoz zincirlerine α -(1-6) bağlarından dallanması ile oluşmuş büyük bir moleküldür [32]. Nişasta tohum, yumru, kök gibi birçok bitki organında üretilmektedir. Mısır nişastasası ekstrüzyon prosesinde orta ve yüksek sıcaklıklarda genel olarak kullanılan nişasta kaynaklarından biridir. Nişastanın amiloz ve amilopektin oranı çerez ürünlerinde tekstürü önemli ölçüde etkilemektedir. Günümüzde, piyasada yüksek amiloz veya yüksek amilopektin içeren mısır nişastaları satılabilmektedir. Çıtır ve kuvvetli yapıya sahip çerezlerde yüksek amiloz içeren mısır nişastasası kullanılmaktadır [18]. Genişlemeyi arttırmak için ise yüksek amilopektin (mumsu nişasta) içerikli mısır nişastasası kullanılabilir. Çerez gıdaların yüksek kesme ve sıcaklık altında ekstrüzyon pişirme işlemi ile üretiminde amilopektin parçalanmasına karşı direnç yarattığı için çapraz bağlı mumsu mısır nişastasasının kullanılması önerilmektedir. Diğer tahıllarla kıyaslandığında buğdayın protein miktarı nispeten fazla (%8-15) ve nişasta

granülleri daha geniştir (20–40 µm). İstenilen besinsel değerleri, gevrekliği ve tekstürü sağlaması amacı ile ekstrüde çerezlerde buğday gluteni kullanılabilir. Buğdayın kullanıldığı ekstrüzyon işlemlerinde genellikle düşük sıcaklıklar tercih edilmektedir.

Pirinç nişastasının granülleri bütün tahılların nişastaları arasında en küçük (2–8 µm) ve sindirimi en kolay olanıdır. Bu nişastanın fonksiyonel özellikleri mısır ve buğday nişastasından farklılık göstermektedir. Temel farklılık pirinç nişastasının amiloz-amilopektin oranından kaynaklanmaktadır. Farklı tür pirinçlerden üretilen unların fiziksel ve kimyasal özelliklerindeki farklılıklar da çerez ürününün hücre yapısında ve genişleme miktarında ciddi değişimlere sebep olabilmektedir. Pirinç genellikle diğer tatların taşıyıcısı olarak da kullanılmaktadır. Ekstrüzyon ile çerez üretiminde en yüksek sıcaklığa ihtiyaç duyan tahıldır. Günümüz tüketicisi çerez ürünlerinde istenilen aroma ve tadın yanı sıra düşük yağ içeriği, antioksidan özellik gösteren doğal bileşenlerin bulunması ve besinsel lifçe zengin olması gibi birtakım nitelikler aramaktadır. Bu durum üreticileri yeni fonksiyonel çerez ürünü formülasyonları hazırlamaya zorlamaktadır.

2.1.1.3. Basınç Düşürme Metodu İle Pirinç Keki Üretimi

Basınç düşürme metodu (pressure drop method) ile pirinç keki üretim prosesi “*gun puffing*” prosesinin son ürünün şekli ve kullanılabilirliği açısından daha efektif hale getirilmiş versiyonudur. Üç aşamadan meydana gelen bu proses Şekil 2.1’ de gösterilmiştir. Başlangıçta belirli miktarda pirinç 230-270°C’ ye ısıtılmış, genellikle silindirik şekle sahip bir magazine (örnek haznesi) aktarılır (Şekil 2.1a). Magazine aynı sıcaklıkta olan piston 5-8 sn boyunca pirinçleri iki yüzey arasında sıkıştırır. Bu sıkıştırma esnasında pirinçler ısınır, nişasta jelatinize olur ve iki yüzey arasındaki basınç artar (Şekil 2.1b). Basıncın 15 MPa’ a ulaşması ile aniden piston kaldırılır. Bu esnada pirinç içerisinde bulunan süper ısınmış su, basınç farkından dolayı hızlıca uzaklaşır ve suyun bu davranışı jelatinize olmuş nişastanın ve dolayısıyla pirincin kabarmasını sağlar (Şekil 2.1c). Bu kabarma esnasında ürün sıcaklığı hızla düşer ve camsı geçiş sıcaklığının altına indiğinde yapı gözenekli ve hücresel bir haldeyken katılaşır.



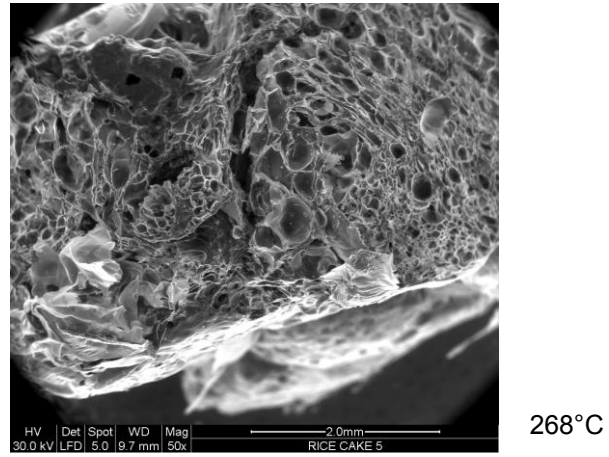
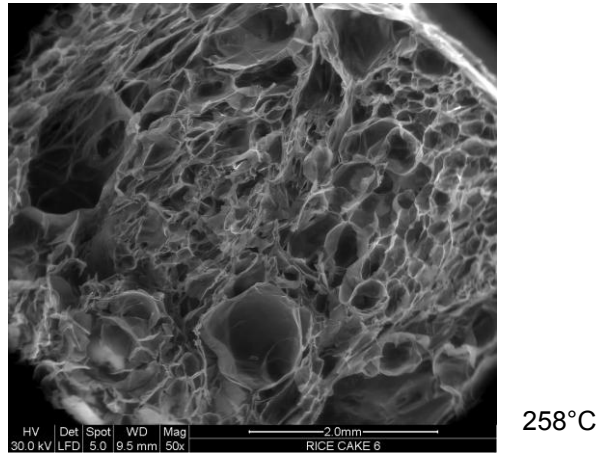
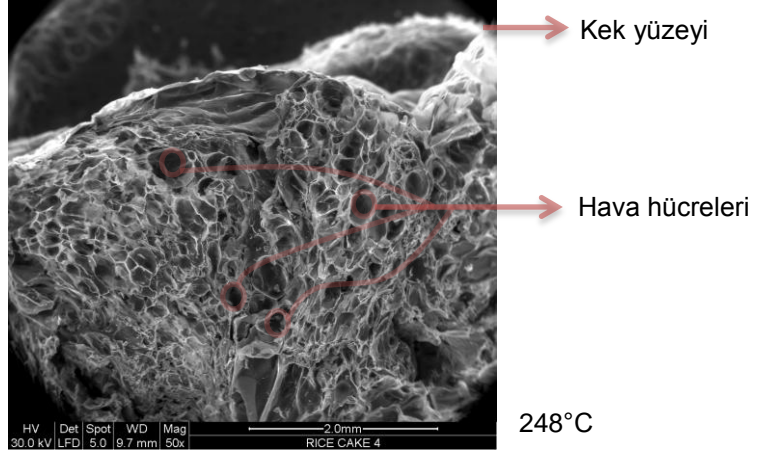
a; tahılların magazine konulması, b; gerekli basıncın oluşması için pistonun sıkıştırması, c; pistonun aniden kaldırılmasıyla kabarmasının gerçekleşmesini göstermektedir.

Şekil 2.1. Basınç düşürme metodu ile pirinç keki üretim prosesi

Pirinçler silindir şeklinde bir haznede buldukları için kabarma sırasında iç içe geçerek haznenin şeklini almaktadır. Kabarmanın gerçekleşmesinden hemen sonra piston tekrar hızlıca magazine girer ve keke şekil ve kalınlığını vermek için ayarlanabilen miktarda sıkıştırır. Bu şekilde istenilen kalınlık ve şekilde pirinç keki üretilmektedir. Köpüksü bir yapıda olan bu ürünün şekli, farklı geometrilere magazin ve piston kullanılarak değiştirilebilmektedir. [7,28,33].

Sağlıklı besinsel içeriklerinden dolayı kabarmış pirinç kekleri çerez endüstrisinde gittikçe ilgi çekmektedir. Bu keklerin üretiminde pirinç yaygın bir şekilde kullanılmasına rağmen daha sağlıklı formlarının üretimi için çeşitli tahıllarla kek üretimleri de gerçekleştirilmiştir. Örneğin içerdiği besinsel lif miktarından dolayı arpa kullanılarak pirinç keki üretim makinesi ile kek üretimi denenmiştir. Bu çalışmaya göre arpadan üretilen keklerden su ile ekstrakte edilen β -glukan miktarında artış gözlenmiştir. Ayrıca üretim sıcaklığının artması ile ekstrakte edilen β -glukan miktarının orantılı olarak arttığı gözlenmiştir [33]. Bu şekilde besinsel lif ve protein miktarı açısından daha zengin ürün üretimi amaçlanmıştır. Mısır [34], buğday [35], sorgum [36], arpa [37], patates [38] ve soya pulpu (okara) pirinç karışımından [39] üretilen kekler bunlara örnek olarak verilebilir.

Bu proses ile sadece tahıllar değil pellet haline getirilmiş üçüncü jenerasyon çerez ürünleri ile de kabarmış kek üretimi gerçekleştirilebilmektedir. Pirinç kekinin kalitesi; içerisindeki nem miktarından, pirincin çeşidinden, uygulanan sıcaklık ve basınçtan etkilenebilmektedir. Hsieh vd. [7]' a göre pirincin düşük nem içeriği (%14 nem içeriği %16- 20'ye göre daha uygun) ve uzun tavlama süresi (5 saat, 1-3 saate göre daha uygun) pirinç kekinin hacminde artışa neden olmaktadır. Aynı çalışmada optimum patlama sıcaklığı ve süresi de saptanmıştır. Yapılan bir çalışmada %18 nem içeren esmer pirinçten 248, 258 ve 268°C' de üretilen keklerin taramalı elektron mikroskobu ile çekilen görüntüleri (Şekil 2.2) incelenerek sıcaklığın keklerin hücresel dağılımına etkisi araştırılmış ve hücre boyutlarının aynı örneklerde heterojen bir dağılım gösterdiği belirtilmiştir [24]. Aynı çalışmada sıcaklık artışı ile hücre boyutlarının arttığı ve hücre duvarının incelendiği rapor edilmiştir.



Şekil 2.2. Farklı sıcaklıklarda üretilen esmer pirinç keklerinin ESEM görüntüleri [24]

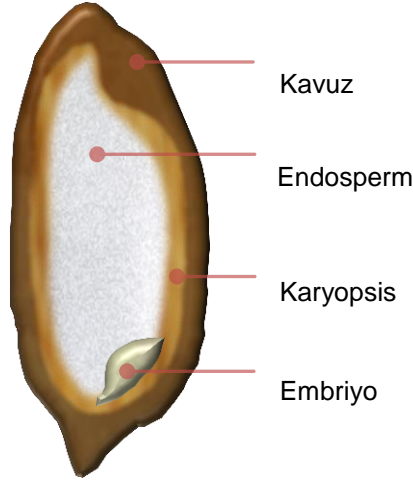
Kuru, katı gıda sistemleri depolanma süresince veya açıldıktan sonra gevrekliklerini kaybetmektedir. Gevrekliğin, nem absorblanması nedeniyle azalması tüketicilerin çerez gıdaları reddetmesini sağlayan ilk sebeptir. Kabarmış pirinç keklerinin su aktivitelerinin artması ile gevrekliklerinin azaldığı ve en iyi gevreklik ve sertliğin 0,2-0,4 su aktivitesi arasında görüldüğü rapor edilmiştir [40]. Kabarmış pirinç kekleri için gerçekleştirilen mekanik ölçümler, keklerin sıkıştırılabilirliğinin hücresel yapıdaki katı maddelerle aynı yolu izlediğini göstermiştir. Bu ürünlerin gerilme-deformasyon (stress-strain) ilişkilerinin karakteristik bir sigmoid şekle sahip olduğu bilinmektedir. Pirinç keklerinin mekanik davranışının, orijinal hali ekmek kabuğu ve yumuşak sentetik köpükler için oluşturulmuş olan ikinci dereceden matematiksel bir model ile açıklanabileceği gösterilmiştir [41].

Basınç düşürme yöntemi ile tahıl keki üretimi hububat ürünleri için uygulanan “High temperature short time” prosesi olarak görülebilir. Günümüzde polimer sanayiinde nişasta bazlı biyoplastik malzemelerin üretimi yaygın bir araştırma konusu haline gelmiştir. Polistiren köpüklerin yerine kullanmak amacıyla basınç düşürme yöntemi ile kalıp halinde, çeşitli tahılların nişasta pelletlerinden köpüksü yapılar üretilmiş ve hücre ve hücre duvarları özelliklerinin polistiren köpükler ile benzer olduğu rapor edilmiştir [42]. Nişasta bazlı yapılarda kaynama ajanı su iken, polistirenden üretilen köpüklerde kaynama ajanı pentandır. Bu yöntemin de ekstrüzyon prosesi gibi polimer sanayiinde nişasta bazlı biyoplastik üretiminde uygulanabileceği düşünülmektedir [28].

2.2. Pirinç

Pirinç, su içinde yetiştirilen ve suda erimiş oksijenden kökleri aracılığıyla yararlanabilen tek tahıl cinsidir. Bu bitki buğdaygiller familyasından olup, Dünya’da 25 kadar çeşidi var olmasına rağmen, en fazla iki çeşidin (*Oryza sativa* ve *Oryza glaberrima*) tarımı yapılmaktadır. Coğrafi anlamda ise pirinç bitkisi, dağ pirinci ve ova pirinci şeklinde tanımlanmaktadır. Dağ pirinci daha çok doğal olarak yağışlarla yetişirken, ova pirinci sulamalı tarım şeklinde yetiştirilmektedir [43]. Buğday gibi pirinç de insanoğlunun diyetinde önemli bir yer tutmaktadır. Diğer tahılların aksine pirinç; kabuğu ayrıldıktan sonra başka bir işleme gerek kalmaksızın evlerde tüketilebilmektedir. Pirinç sel baskınlarının gerçekleştiği bölgelerden kuru topraklara kadar birbirinden farklı yerlerde de yetişebilmektedir.

Dünya piriç üretiminin yaklaşık %90' ı Asya' da gerçekteşmekte ve tüketim hızı kişi başına 208-578 g/gün arasında değişmektedir [44]. Piriç için kalite kriterleri genellikle boyutuna, şekline, rengine ve kırık tane miktarına göre belirlenmektedir [45]. Harmandan sonra kavuzu (kabuk) soyulmamış taneye çeltik adı verilmektedir. Kavuzun soyulması ile oluşan ürüne ise esmer piriç, kahverengi piriç ya da kargo denilmektedir. Çeltikten kavuzun, embriyonun ve kısmen aleuron tabakasının uzaklaştırılmasıyla ise piriç elde edilmektedir (şekil 2.3.). Kavuz çeltik ağırlığının %17-25' ini oluşurmaktadır. Bu kısım silika ve mineral miktarı açısından zengin olmasına rağmen ısıll işlem görse bile insan tarafından sindirilememektedir.



şekil 2.3. Piriç tanesinin yapısı [46]

Birçok farklı boyutta bulunmasına rağmen pirincin botanik sınıflandırması genel olarak kısa taneli (*Japonica* grubu), orta taneli ve uzun taneli (*indica* grubu) şeklinde yapılır. Piriç aynı zamanda jelatinizasyon sıcaklığına, amiloz miktarına ve aromatik olmasına göre de sınıflandırılabilir [47]. Piriç çeşitli öğütme işlemlerinden geçirilerek kavuz, kepek ve embriyo ayrımı gerçekteşmektedir. Parlatma işlemi ile taneden kepek ve embriyo uzaklaştırılmaktadır. Kepek tabakası proteinlerin büyük bir bölümünü yapısında barındırmakla birlikte mineral, vitamin, lif ve yağ da içermektedir. Bununla birlikte kepekte bulunan fitik asit nedeniyle gelişmekte olan ülkelerde beyaz piriç yerine esmer pirincin tüketimi hâlâ tartışma konusudur. Çünkü esmer piriç kaynaklı fitik asit; mineralleri bağlamakta ve

gastrointestinal yolla minerallerin uzaklaşmasına sebep olmaktadır. Ayrıca kepekte bulunan yağ ve lipaz nedeniyle depolama süresince esmer pirinçte ransidite gerçekleşebilmektedir. Esmer pirincin düşük sıcaklıklarda depolanmasının getirdiği yüksek maliyeti engellemek için yeni depolama koşulları araştırılmaktadır [48–50].

Pirinç kepeği tam tahılın ağırlıkça %8' ini oluşturmakla birlikte %15-25 oranında yağ içermektedir. Bu nedenle dünyada üretilen pirinç miktarı göz önüne alındığında dikkate değer bir enerji kaynağı olarak görülmektedir. Hasat sonrası zayıf kuruma koşulları çatlaklara sebep olabilmekte ve bu durum kabuk ayırma işlemlerinde düşük değerli ürün üretimine sebep olabilmektedir [51]. Pirinç çeşitlerinde pişme kalitesi su tutmasına, hacim genişlemesine ve pişme suyuna geçen katı miktarına göre direkt olarak ölçülebilmektedir [52]. Yapışkanlık ve diğer duysal kalite özellikleri ise duysal veya tekstür analiz metotlarıyla belirlenebilmektedir. Pirinçte pişme kalitesi ile ilgili en önemli iki fizikokimyasal özellik jelatinizasyon sıcaklığı ve nişastanın amiloz miktarıdır. Nişasta parlatılmış kuru pirincin ağırlığının %90' ını oluşturmaktadır. Pirinç ıslahı programlarında pişme kalitesi için seçilen pirinçlerde amiloz miktarı ve jelatinizasyon sıcaklığının belirlenmesi önemli rol oynamaktadır. Pirinç nişastasının granülleri küçüktür ve iç içe geçmiş poligonal biçimde bulunmaktadırlar. Pirinç nişastası; bileşim olarak %0-30 amiloz içeriğine sahip olabilmektedir [53]. Endosperm içerisinde zayıf bir şekilde paketlenmiş halde bulunan nişasta granülleri arasındaki hava boşlukları nedeniyle, tahıl boyunca ışığın kırınımı ve opak görünümü ortaya çıkmaktadır [54]. Bu hava boşlukları X-ray mikrotomografi sistemi kullanılarak gözlenebilmektedir [55]. Pirinç; içerdiği glutelince zengin, kristal yapıdaki proteinden dolayı buğdaydan ve mısırdan ayrılmaktadır. Çünkü genellikle tahılların endospermelerinde prolamine zengin protein yapıları bulunmaktadır. Bu protein yapıları ve ayrıca yağlar aleuron tabakasında yer almaktadır. Botaniksel olarak endosperme ait olmasına rağmen kepeğe aitmiş gibi işleminden geçen aleuron tabakası genellikle 1-7 hücre katmanından oluşmaktadır [56]. Birkaç tip parankima hücresi içeren pirinç embriyosu da protein ve yağ yapıları içerebilmektedir.

2.2.1. Esmer Pirincin Çimlendirilmesi

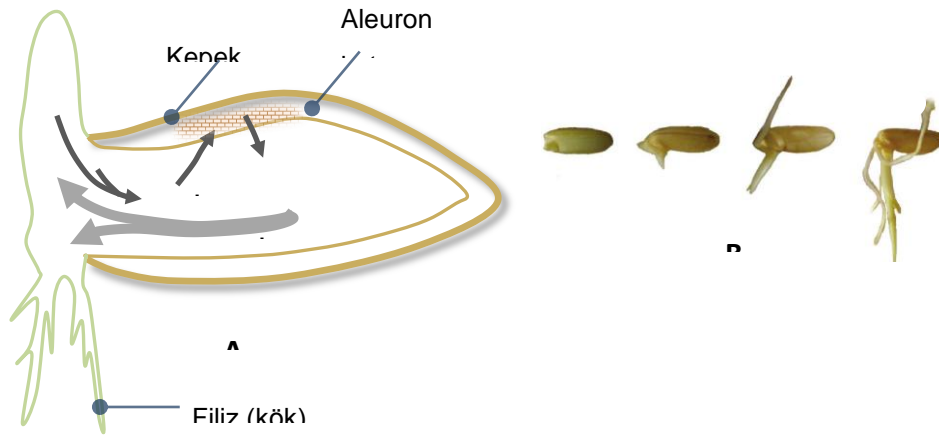
Pirinç; koroner kalp hastalıklarına, kansere, lipit ve düşük yoğunluklu lipoproteinlerin oksidatif hasarına karşı etki gösteren biyoaktif bileşenlerce zengin

bir tahıldır [46]. Bu bileşenler çoğunlukla kepek tabakasında ve embriyoda bulunduğu ve öğütme işlemleri ile uzaklaştığı için beyaz pirinç yerine esmer pirincin tüketilmesinin daha uygun olduğu düşünülmektedir [57]. Esmer pirinç bilinen fonksiyonel özelliklerinin aksine görüntüsü ve sert tekstürü nedeniyle evde tüketime uygun değildir. Bu nedenle fermentasyon ortamı, sirke üretimi, kahvaltılık gevrek üretimi ve esmer pirinç çayı üretimi gibi bazı gıda proseslerinde kullanılmaktadır [58]. Bu açıdan esmer pirincin çimlendirilerek kullanılması birçok avantaj sağlamaktadır. Esmer pirince göre çimlenmiş esmer pirincin sindirimi ve absorpsiyonu yüksek olmakla birlikte özellikle GABA ve ferulik asitçe zengin oluşu fonksiyonel bir gıda olarak görülmesini sağlamaktadır. Ayrıca çimlendirilmiş esmer pirinç (kuru) evlerde tüketilebilmekte ve esmer pirince göre stabil raf ömrüne sahiptir. Beyaz pirince göre daha tatlı, tekstürel açıdan daha uygun ve pişirilmesi daha kolaydır. Çimlendirilmiş esmer pirincin ticari olarak satışı 1995' te Japonya' da başlamıştır. Geçtiğimiz on yılda birçok firma çimlendirilmiş esmer pirinç içeren gıda üretimi yapmaya başlamış ve çimlendirilmiş esmer pirinçle alakalı 49 adet patent alınmıştır. Çimlendirme prosesi genel olarak esmer pirincin ılık (35-40°C) suda yeterince bekletilmesi ve ortamın mikrobiyal yükünün azaltılması amacı ile her 2-4 saatte bir suyun değiştirilmesi ile gerçekleştirilmektedir. Bu proses ile esmer pirinçte 0,5-1 mm uzunluğunda filiz oluşumu gerçekleşir ve tahılda besin ögesi birikimi sağlanır [59].

Tahıllarda ve bazı iki çeneklilerde kalıcı endosperm ile aleuron katmanı, tanenin gelişimi sırasında depo bileşiklerin birikmesi için önemli fonksiyonlara sahiptir. Aleuron hücreleri bazı minerallerle şelat oluşturan yüksek miktarda fitik asit depolarlar. Olgun tahıllarda endospermi oluşturan nişasta ile dolu parankima hücreleri ölüdür. Endospermin etrafını saran aleuron hücreleri ise canlı olarak bulunmaktadır. Bu yapılar tanelerin çimlenmesi sırasında ise depo bileşiklerin mobilizasyonunda görev alırlar. Olgun kuru esmer pirinç su dolu bir ortamda bulunduğu andan itibaren imbibisyon (su absorpsiyonu) başlar. İmbibisyonun ilk saatlerinde membranlar geçirgendir ve iyonlar, şekerler ve amino asitler gibi düşük molekül ağırlıklı bileşenler suya geçmektedir. Tahılın gittikçe nem kazanması ile membranlar seçici geçirgen ve sıvı-kristal yapı özelliklerini yeniden kazanırlar. Protein sentezinin başlaması ile ribozom popülasyonunda artış gözlenir ve mitokondri ile çekirdek kendi fonksiyonlarını kazanır. İmbibisyon ile ortama geçen

çözünmüş maddeler fungal gelişime ve bazı fenolikler ve absisik asit (ABA) gibi çimlenme inhibitörü bileşenlerin kaybına neden olabilir.

Çimlenme sırasında aleuron katmanı önemli sindirim fonksiyonlarına sahiptir. Salgıladığı hidrolazlar nişastalı endosperm hücrelerinde depolanmış olan protein ve nişastanın parçalanmasını sağlar. Çimlenme hormonal kontrol altında gerçekleşir ve çimlenen embriyo gibberellik asit (GA) üreterek amilaz sentezlenmesine neden olur. Buna karşı antagonistik etki gösteren molekül ise ABA' dır [60]. Şekil 2.4' de çimlenen bir esmer pirincin aktif bileşenlerinin tahıl içerisindeki hareketi ve 96 saat çimlenme ile tahılın aldığı görüntü yer almaktadır. Çimlenme süresince embriyo GA ve çeşitli enzimler üretir ve bu bileşikler aleuron tabakasına hareket eder (Şekil 2.4, A-a,b). Enzimler endosperme salgılanır ve depo bileşiklerini parçalar (Şekil 2.4, A-c). Parçalanma sonucunda açığa çıkan şeker ve amino asitler gelişimini desteklemek amacı ile tekrar embriyoya hareket eder (Şekil 2.4., A-d) [61].



Şekil 2.4. A-Çimlenen bir tahılda aktif bileşenlerin hareketinin gösterimi [61]. B-24, 48, 72, 96 saat çimlenmiş esmer pirinçlerin fotoğrafı [62]

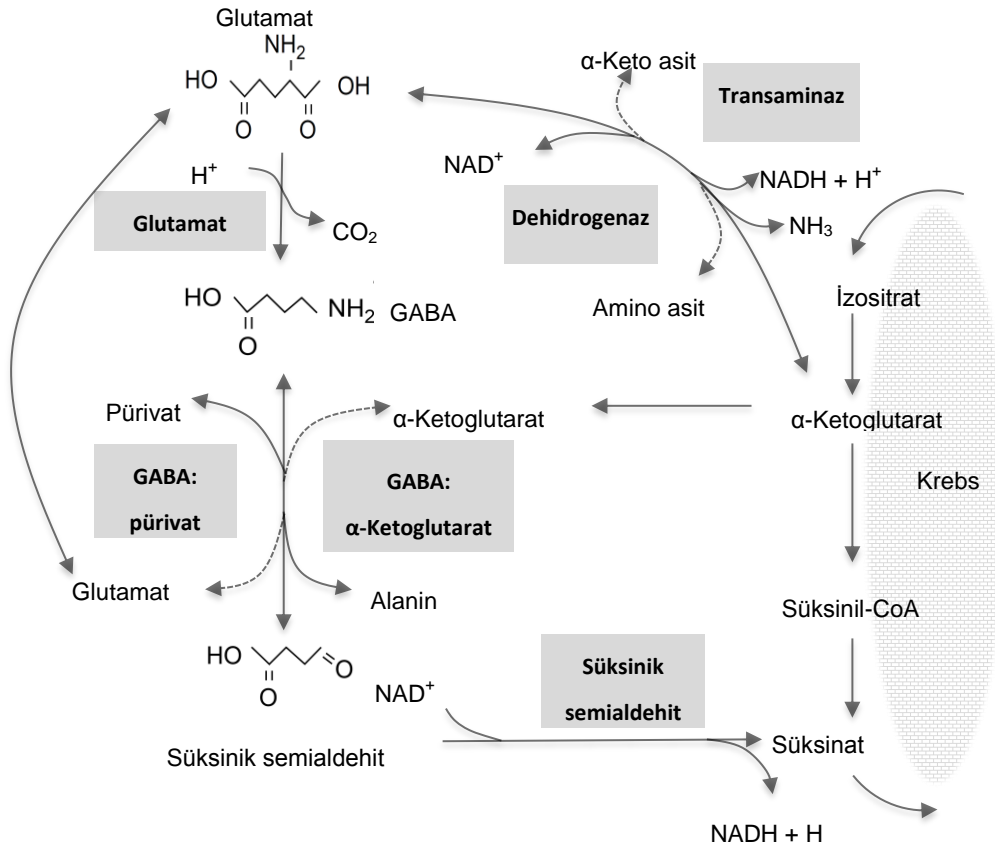
Çimlenmiş tahılların tüketimi ve sağlık ile ilişkisi uzun bir süredir araştırma konusudur. Pirinç gibi buğday, arpa, çavdar ve yulafın da çimlenme ile besinsel ve kimyasal profilinin değiştiği rapor edilmiştir [63–65]. Aynı zamanda çimlenme ile yeni bileşiklerin sentezi ve tahılda var olan bazı bileşiklerin nötralize ya da hidrolize olması da söz konusudur. Örneğin tüketildiğinde mineral emilimine engel olan fitik asit çimlenme ile fitaz aktivitesinin artması nedeniyle hidrolize olur ve fosfat,

inositol ve minerallerin açığa çıkmasını sağlar. Sıcaklık, ortam bileşimi, suda bekleme süresi ve ortam nem miktarı gibi çimlendirme koşullarının nişastada meydana gelen değişimleri etkilediği gösterilmiştir [66]. Bu değişimlerin temel sebebi olan nişasta degradasyonu hem hormonal hem de metabolik olarak yönlendirilen karmaşık bir biyokimyasal süreçtir [67]. Degrade edici enzim, α -glukozidaz, α -amilaz ve β -amilaz'ın yer aldığı enzim serisinin çalışması ile önce nişasta granül yapısının bozulması ardından molekülün parçalanması süreci gerçekleşir [68]. Sakkarifikasyon olarak da adlandırılabilir bu aşamada şekerlerle birlikte potansiyel prebiyotik olarak görülen izomalto-oligosakkaritler de açığa çıkmaktadır [69]. Çimlendirilmiş esmer pirinç şurubu üretimi gerçekleştirilen bir çalışmada çimlendirme ile artmış olan izomaltoz, panoz ve izomaltotrioz gibi oligosakkaritlerin şurupta bulunması fonksiyonel gıda bileşeni olarak kullanılabilirliğini göstermiştir [70]. Pirinçte bulunan protein de nişasta gibi çimlenme süresince değişime uğrar. Bu süreçte proteaz protein metabolizmasının da anahtar role sahiptir. Çimlenme ortamında bulunan bitki hormonları ve metal yoğunluğuna bağlı olarak proteazın aktive olması ya da inhibisyona uğraması söz konusudur. Esmer pirincin çimlenmesi sırasında protein metabolizmasını yöneterek tahılda peptit birikiminin gerçekleştirilebileceği bir çimlenme ortamının geliştirildiği rapor edilmiştir [71]. Peptitler gastroentestinal sistemden daha iyi absorbe olmakla birlikte antimikrobiyal aktivite, antihipertansif, kolesterol düşürücü ve antioksidan etki gösterebildikleri için biyoaktif bileşen olarak kullanılabilir [72–74].

2.3. Gamma-aminobütirik Asit (GABA)

Gamma-aminobütirik asit (GABA) bakteriler, bitkiler ve hayvanlarda bulunan serbest amino asitler içinde oldukça önemli, dört karbonlu ve protein yapısına girmeyen serbest bir amino asittir. GABA “α-“ karbonu yerine “γ-“ karbonunda amino grubunu barındırmakta ve bağlı formda bulunmamaktadır. Suda çok iyi çözünmekte ve çözeltilerde farklı konformasyonlarda bulunabilmektedir. Bitkilerde genellikle düşük seviyelerde bulunmakta ve yaş ağırlıklarındaki miktarı 0,03 ile 2,00 µmol/g arasında değişmektedir. Fakat ısı şoku, bitkinin etilen üretimi, mekanik uyarılar, oksijen miktarı değişimi ve fitohormonlar ile yaratılan uyarılar, GABA miktarının birkaç kat artmasına sebep olabilmektedir [75–79]. Bu stres etmenlerinden bazılarının hücre içi geçici Ca^{2+} sinyallerine sebep olduğu düşünülmektedir [80]. Yapılan bir çalışmada mekanik uyarıların etkisi olarak, domateslerin, bitkiden kesilmesinden sonra GABA’ nın katabolize olduğu ve meyvede birikiminin gerçekleştiği gösterilmiştir [81].

GABA’ nın doğal olarak oluşumu ilk kez Steward vd. [80] tarafından patates köklerinde gösterilmiştir. O günden beridir birçok yüksek bitki türünde GABA’ nın bulunduğu rapor edilmiştir. Omurgalılar ve yüksek bitkilerde de GABA genellikle 2-oksoglutarattan sentezlenmektedir. 2-oksoglutarat glutamat dehidrogenaz (EC 4.1.1.15) ile glutamata, glutamat da glutamik asit dekarboksilaz (GAD) ile CO_2 ve GABA’ ya dönüşür. GAD, Ca^{2+} /kalmodulin bağlayıcı bir enzimdir. Kalmodulin yapısına dört adet kalsiyum bağlayabilen ve bağlanan kalsiyum miktarına göre konformasyonel değişikliğe uğrayan bir proteindir [82]. Bu değişimler spesifik hedef proteinleri aktif hale getirdiği için kalmodulinin haberleşmeyi sağlayan, mesaj proteini olarak görünmesini sağlamıştır. GAD ve GABA’ nın bitkilerdeki fonksiyonu hala tam olarak anlaşılacakla birlikte bitki gelişim ve olgunlaşmasında, pH regülasyonunda, böcek ve hastalık direncinde önemli rol aldığı düşünülmektedir [83,84]. GABA aynı zamanda transaminasyon ile GABA transaminaz tarafından (EC 2.6.1.19) süksinik semialdehite (GABA + pirüvat ↔ süksinik semialdehit + Ala) metabolize olmaktadır. Transaminasyon ürünü süksinik semialdehit; susüksinat semialdehit dehidrogenaz (EC -1.2.1.16) enzimi ile (süksinik semialdehit + NAD + H_2O → süksinat + NADH) süksinata okside olmaktadır. Bu biyokimyasal reaksiyonların tamamına “GABA shunt” GABA şant adı verilmektedir (Şekil 2.5).



Şekil 2.5. GABA şant ve GABA ile ilgili diğer metabolik reaksiyonlar [85].

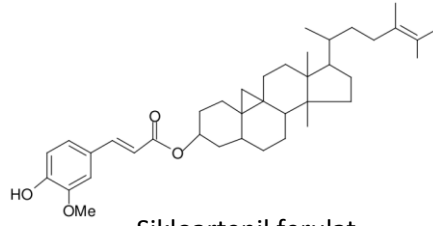
Koyu yazılmış olanlar enzim olmakla birlikte gri çerçevede bulunanlar özellikle GABA şantında görev alan enzimlerdir.

GABA omurgalılarda temel nörotransmitter inhibitörü olarak bilinmektedir. Literatürde çeşitli rahatsızlıklara karşı gösterdiği etkilerin incelendiği çalışmalar mevcuttur [86]. İlk olarak 1950' lerde tansiyonu düşürücü etkisinin olduğu gösterilmiştir [87]. Inoue vd. [88] yaptığı bir çalışmada 28-82 yaş aralığında ki 39 adet (16 kadın ve 23 erkek) orta seviyedeki hipertansif hasta GABA içeren fermente bir süt ürünü ile 12 hafta boyunca beslenmiştir. 4. Haftadan sonra hastaların sistolik, diastolik ve ortalama tansiyon değerlerinde fark edilebilir azalma gözlenmiştir. Ayrıca 12 haftalık tüketim sürecinde GABA içerikli fermente süt ürününün herhangi bir yan etkisi gözlenmemiştir. GABA' nın periferik organlarda ve merkezi sinir sisteminde bulunarak kardiyovasküler fonksiyonların işlevinde önemli rolü olduğu düşünülmektedir. Rahatlama ve bağışıklık sistemini arttırmak

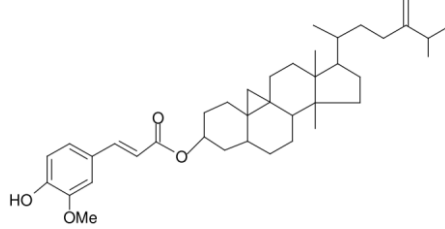
gibi özelliklere de sahip olan GABA' nın, aynı zamanda klinik ve klinik öncesi çalışmalar sonucunda antidepresan ajanların etki mekanizmasında, bipolar bozuklukta ve patopsikolojik depresyonda çeşitli işlevlerinin bulunduğu rapor edilmiştir [89,90]. Farelerde yapılan bir çalışmada ise GABA' nın tip 2 diyabetlilerde böbrekleri ve karaciğeri oksidatif hasara karşı koruduğu rapor edilmiştir [91]. GABA' nın sağlık ile ilişkisinin gittikçe daha iyi anlaşılması [92], GABA' nın fonksiyonel bileşen olarak görülmesine ve fonksiyonel gıda üretiminde kullanılabilirliğinin araştırılmasına yol açmıştır [9,58,93–95]. Çimlendirilmiş esmer pirinç de çimlenme işlemi ile GABA birikimi gerçekleştiğinden dolayı bu gıda ürünlerinden biridir [57]. Esmer pirinçte çimlenme sırasında gerçekleşen GABA sentezinin simülasyonunun oluşturulduğu bir çalışmada, kitosan ve glutamil asit içeren çimlenme ortamında çimlenen esmer pirinçlerin, GABA miktarında 13 kat artış olduğu rapor edilmiştir [96]. Pirinç embriyosuna proteaz ile muamele edilerek GABA birikimin gerçekleştirildiği bir başka çalışmada ise GABA miktarının 2,26 g/100 g pirinç embriyosu' a ulaştığı tespit edilmiştir [97]. Günümüzde fonksiyonel bir gıda olarak kabul edilen çimlendirilmiş esmer pirinç, sadece Kore' de 30-50 milyon \$' lık ticari değere sahiptir. Paketlenmiş ve satışa hazır çimlendirilmiş esmer pirincin aynı miktar ve koşullarda ki beyaz pirince göre maliyeti 3-4 kat fazladır [14].

2.4. Gamma-orizanol

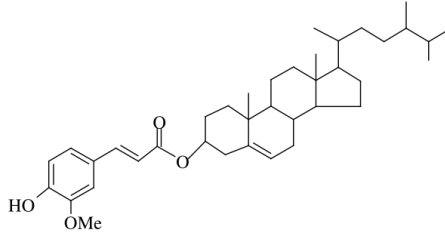
Pirinç kepeği içerdiği biyoaktif bileşenlerden dolayı pirinç endüstrisinin değerli bir yan ürünüdür. Pirinç kepeği yağı kepekten ekstrakte edilebilmekte ve gıda üretiminde veya endüstriyel olarak kullanılabilir [98]. Pirinç kepeği yağının yararlı etkilerinin, içerdiği yüksek miktarda ki sabunlaşmayan maddelerden (%5 ağırlıkça) kaynaklandığı düşünülmektedir [99]. Sabunlaşmayan maddelerden biri olan γ -orizanol başlangıçta tek bir bileşik olarak kabul edilmiştir. Ancak yapılan çalışmalar yapının triterpen alkoller, steroller ve ferulik asidin bir esteri olduğunu ortaya koymuştur [100]. Sikloartenil ferulat, 24-metilsikloartenil ferulat ve kampasteril ferulat γ -orizanolün %80 'ini oluşturan üç temel bileşendir (Şekil 2.6).



Sikloartenil ferulat



24-metilsikloartenil



Kampasteril ferulat

Şekil 2.6 γ -orizanol temel bileşikleri

Pirinç kepek yağının rafinasyonu sırasında uygulanan yapışkan maddelerin ayrılması işlemi (Degumming) %1,1 ve mumsu maddelerin ayrılması işlemi (Dewaxing) %5,9 γ -orizanol kaybına neden olmaktadır. Bununla birlikte alkali uygulaması ise %93-94,6 γ -orizanol kaybına sebep olmaktadır. Fiziksel rafine edilmiş kepek yağında %1,1-1,74 oranında, kimyasal rafine edilmiş yağda ise %0,19-0,2 oranında γ -orizanol bulunmaktadır [101]. γ -orizanol ilaçlarda, anti-aging ajanlar ve güneş kremi gibi kozmetik ürünlerinde kullanılmasının yanında yasal ve güvenli olarak yarış atlarına steroid hormonu etkisi göstermesi amacıyla da kullanılmaktadır [102,103]. Moleküler ve hücresel seviyede, antioksidanlar serbest radikal olarak adlandırılan kimyasalları söndürdiren bileşiklerdir. Vitamin E gibi γ -orizanol de potansiyel bir antioksidandır. Yapılan bir çalışmada organ oksidasyonunu engellemesi açısından γ -orizanolün vitamin E' den 4 kat daha etkili olduğu gösterilmiştir [102]. Esmer pirincin kepeğinde embriyosuna oranla 5 kat fazla γ -orizanol bulunmaktadır. Fakat bu durum vitamin E için tam tersidir [104].

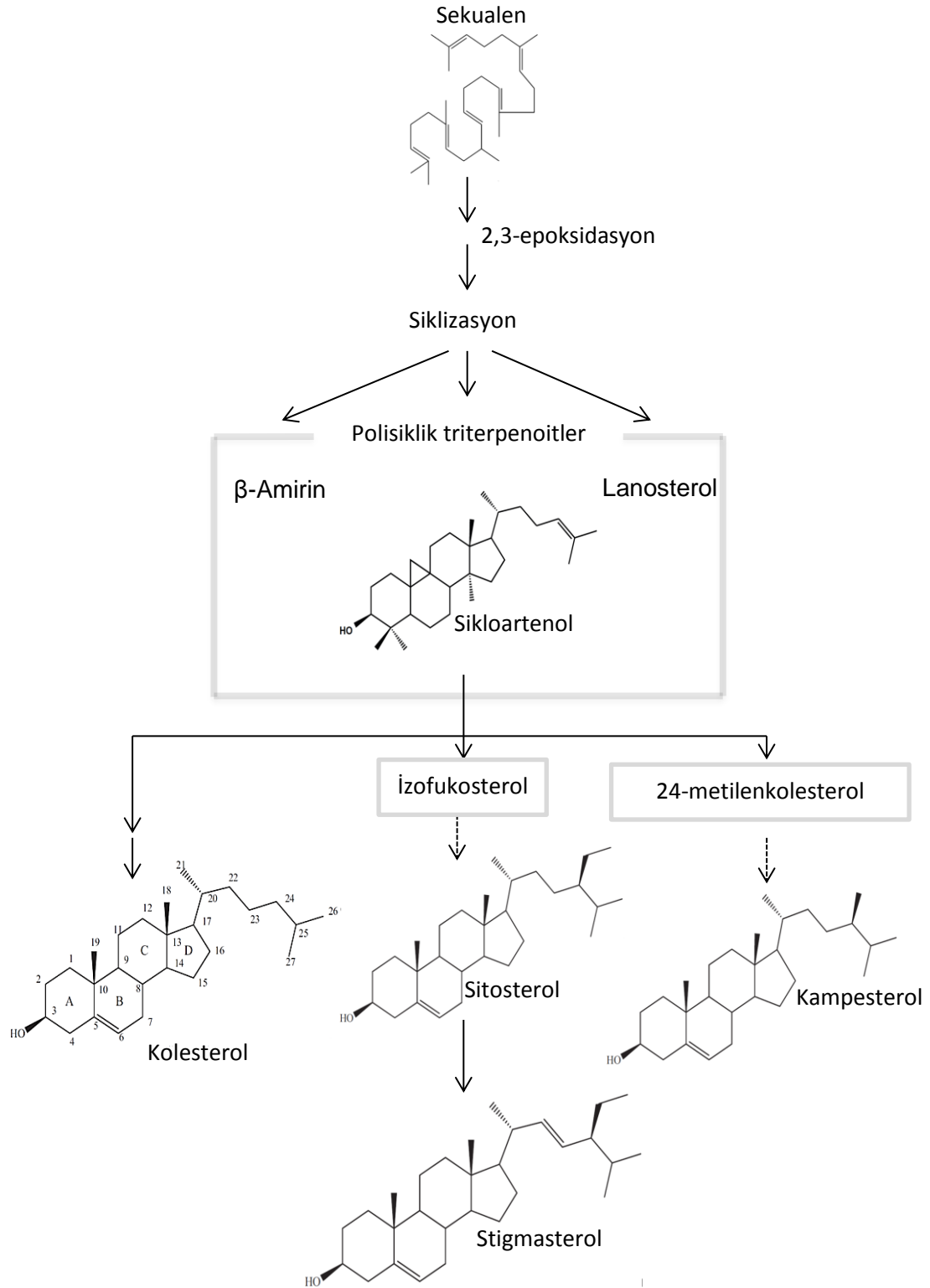
Çeltiğin öğütülmesi sırasında esmer pirinçten beyaz pirinç elde için uygulanan beyazlatma işlemi γ -orizanolün %94' ünün kaybolmasına neden olmaktadır [105]. Kiing vd. [106]' e göre esmer pirincin çimlenmesinin tahılda bulunan γ -orizanol miktarında artışa ya da azalmaya neden olması pirincin cinsine göre değişmektedir. Yapılan bir çalışmada γ -orizanolün lipid ve karbonhidrat metabolizmasına destek olduğunu ve enflamatuar hastalıkları iyileştirebileceği rapor edilmiştir [107]. Kozuka vd. [108] yayınladıkları derlemelerinde obezite ve diyabet rahatsızlıkları üzerine esmer pirinç tüketiminin γ -orizanol içeriğinden kaynaklanan önemli etkileri olduğunu belirtmiştir.

Doymuş yağların içerisinde bulunduğu diyet alışkanlığının yarattığı kardiyovasküler problemler nedeniyle Rogers vd. [109] geleceğin yağı olarak organojelleri göstermişlerdir. Yüksek erime sıcaklığına sahip ya da trans yağlardan oluşan koloidal yağ kristaller çikolata, dondurma, margarin ve shorteninler gibi gıda ürünlerinde yumuşak yapının ağını oluşturmaktadır. Organojelleştiriciler bu koloidal yağ kristali ağının işlevini yerine getirebilen yapılardır. Bot vd. [110] γ -orizanol ve β -sitosterol karışımı ile organojel üretilebileceğini göstermişlerdir.

2.5. Fitosteroller

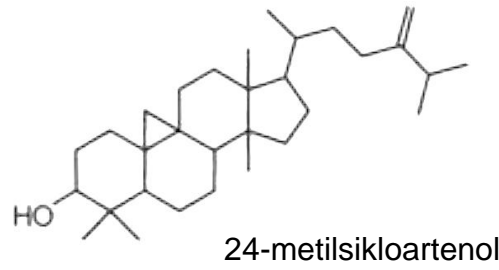
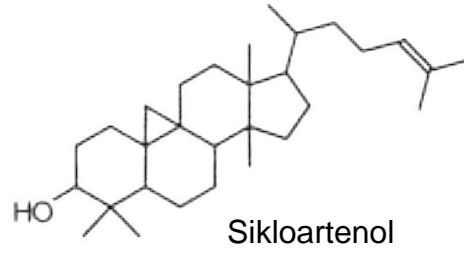
Bitki steroller (fitosteroller) özellikle kalp damar hastalıklarını engellemeye yardımcı oldukları için son 15 yıldır fonksiyonel gıdalarda kullanılmaya çalışılmaktadır. Bu ürünlere örnek olarak dünya çapında 15 adet ticari ürün ve alakalı 40 adet patent mevcuttur [111]. Steroller insanların diyetlerinde bulunan lipidlerin minör bileşenleridir ve tüketilebilen birçok yağın sabunlaşmayan kısmının büyük bir bölümünü oluşturmaktadır. Sterollerin kusursuz bir tanımını yapmak zor olsa da genel olarak triterpenoit (C_{30}) steroidal alkoller olarak karakterize edilebilmektedirler. Kimyasal olarak 3β -monohidroksil perhidro-1,2-siklopentanoantiren halka sistemine bağlı triterpen yapısına sahiplerdir. Bitkilerde sterollerin biyosentezi sekualen ile başlamaktadır. Şekil 2.7' de görüldüğü gibi sekualen 2,3 epoksidasyon ve ardından siklizasyon basamakları ile polisiklik triterpenoitlere dönüşmektedir. Genellikle bu adımların, hayvanlar, küfler ve bitkilerde yaygın olduğu kabul edilmektedir. Fotosentetik olmayan canlılarda sekualen 2,3-oksit; lanosterol oluşturmak üzere halka yapı kazanmaktadır. Fotosentez yapabilen canlılarda ise halka yapı kazanarak sikloartenol meydana gelmektedir. Sikloartenol ise diğer sterollerini oluşturmak üzere birçok reaksiyona

girmektedir [61]. Yapısal olarak kolesterol ve fitosteroller birbirine benzemekte fakat fitosteroller C-24' te etil ya da metil grubu taşıması açısından farklılık göstermektedir [111]. C-5,6 çift bağının bulunmadığı yapılar ise stanol olarak adlandırılmaktadır. Bilinenin aksine kolesterol bazı bitki türlerinde mevcut sterollerin %5 ya da daha fazlasını oluşturacak şekilde bulunabilmektedir. Fakat hayvanlarda bulunan kolesterol miktarına göre oldukça düşük bir orana sahiptir [112]. Bitkilerde bilinen 300 farklı sterol tespit edilmiş olmasına rağmen en yaygın steroller sitosterol, stigmasterol ve kampasteroldür. Sterollerin canlılarda iki temel görevi bulunmaktadır. Bunlardan ilki hücre duvarlarının bir bileşeni olarak duvarın stabilitesini sağlamaktır. İkincisi ise duvarın geçirgenliğini sağlamaktır. Hücre duvarlarında sterollerin bulunmasının yanı sıra plazma duvarları da yüksek miktarda sterol içermektedir [113,114]. Bu sebeplerden dolayı steroller hücrelerin bölünmesi ve gelişmesi sırasında önemli bir yere sahiptir [61].



Şekil 2.7. Bitkilerde gerçekleşen sterol biyosentezinin temel adımları

Ortalama bir insan diyeti günlük 200-300 mg fitosterol içermektedir. Günlük diyetle bulunan sterollerin artması başta düşük yoğunluklu lipoprotein (LDL) kolesterol seviyesinde azalmaya neden olmakta bunun dışında kanser ve bağışıklık sistemi ile ilgili faydalı etkilerin oluşmasını sağlamaktadır [115,116]. Amerikan ulusal kolesterol eğitim programı yetişkinlerin LDL kolesterol seviyelerini ve koroner kalp hastalıkları riskini azaltmak amacı ile diyetlerinde günlük 2 g fitosterol bulundurmalarını önermektedir [117]. İnsanlarda kolesterol absorpsiyonu %30 ile %60 arasında değişebiliyorken, fitosterollerin absorpsiyonu çok daha azdır [118,119]. Fitosteroller arasında da absorpsiyon seviyeleri farklılık göstermektedir. Kampasterolün absorpsiyon seviyesi (%9,4-14,8) sitosterol (%3,1-4,5) ve stigmasterolden (%4) neredeyse üç kat fazladır. Kampastanol ve sitostanolün seviyesi ise %0,1-2 arasında değişmektedir [111,120–122]. Fitosterol/stanollerin tüketimi ile LDL kolesterol seviyesinin düşmesini açıklayan mekanizmalardan biri; fitosterol/stanollerin kolesterol ile bağırsakta çözünmeyen kristaller oluşturarak kolesterolün bu şekilde fekal yolla atılması olarak görülmekteydi. Fakat Mel'nikov vd. [123] LDL kolesterol seviyesinin düşmesine bu mekanizmanın düşük derecede etkisi olduğunu göstermişlerdir. Ayrıca sonraki çalışmalar fitosterol/stanollerin kolesterol absorpsiyonunu engellemek için intestinal lümende aynı anda bulunmasının gerek olmadığını göstermiştir [124]. Bu durum fitosterol ve stanollerin enterosit ve hepatositlerin içinde henüz bilinmeyen moleküler bir etkisinin olduğunu düşündürmektedir [125,126]. Steroller bitkilerde serbest alkol formunda ya da yağ asitleri, glikositler ve açillenmiş glikozitlerle ester oluşturmuş vaziyette bulunabilirler. Serbest ya da esterleşmiş halde bulunan sterollerin fiziksel özellikleri veya fizyolojik etkileri farklılık gösterebilmektedir. Çavdar, buğday, arpa, pirinç gibi tahıl ürünleri önemli doğal fitosterol kaynaklarından bazılarıdır [127,128]. Esmer pirinçte yaygın olarak bulunan steroller kampasterol, stigmasterol, sitosterol (Şekil 2.7), sikloartenol ve 24-metilsikloartenoldür (Şekil 2.8) [129].



Şekil 2.8. Sikloartenol ve 24-metilsikloartenolün kimyasal yapıları

Clifton vd. [130] bitki sterol esterleri ile zenginleştirilmiş ekmek, tahıl, süt ve yoğurt gibi az yağlı gıda ürünlerinin serum LDL kolesterol seviyesi üzerine etkilerini incelemiş ve gıdaların matrikslerinin kolesterol düşürücü etki üzerine farklılık yarattığını göstermişlerdir. Tahılların çimlenmesi aleuron hücrelerinin aktif olarak çalıştığı bir süreçtir ve bu hücrelerin hücre duvarı bileşenleri arasında steroller bulunmaktadır [60]. Steroller bütün ökaryotik hücreler için elzem moleküllerdir. Temel işlevleri hücre duvarı yapısında akışkanlığı ve geçirgenliği sağlamaktır. Sterollerin olumlu sağlık etkilerini gösterebilecek miktarlarda yağ bazlı fonksiyonel ürünlerde kullanılmalarının sebebi yağ bazlı matrikslerde çok daha iyi çözünmesidir [111]. Bu açıdan tahıl ve tahıllardan elde edilen ürünler dezavantajlı durumdadır.

3. MATERYAL VE METOD

3.1. Kimyasallar

Çalışmalarda kullanılan metanol (HPLC düzey), toluen (GC düzey), sikloheksan Merck (Darmstadt, Almanya), dihidrojen potasyum fosfat Fluka (Buchs, İsviçre) firmasından ve sodyum hipoklorit yerel marketlerden satın alınmıştır. Asetonitril, etanol (HPLC düzey), hidroklorik asit, sodyum bikarbonat, ABTS, gamma-aminobütrik asit, sodyum hidroksit, potasyum hidroksit, 5 α -kolestan, pirogallol, potasyum persülfat Sigma (Diesenhofen, Almanya), ve Troloks Acros (Geel, Belçika) firmasından sağlanmıştır.

Gamma-orizanol Doç. Dr. Necati Barış Tuncel' in laboratuvarından (Çanakkale On sekiz Mart Üniversitesi) temin edilmiştir.

3.2. Metot

3.2.1. Basınç Düşürme Metodu İle Kek Üretimi

Araştırmada, yerel marketlerden sağlanmış olan çeltik, buğday, esmer pirinç, beyaz pirinç, mısır ve bulgurdan otomatik pirinç keki makinesi (SYP4506, 45x45 mm, 6pcs, Shinyoung Mechanics, Kore) kullanılarak kekler üretilmiştir. Kek üretiminde kullanılan tahılların nem miktarları %13-15 arasında değişmektedir. Ayrıca 24, 48 ve 72 saat çimlendirilmiş esmer pirinçten 250°C' de ve beyaz pirinçten 230, 240, 250 ve 260°C' de kek üretimleri gerçekleştirilmiştir. Kek üretiminin süresi yaklaşık 6 sn' dir. Üretim, makineye besleme her defasında 200 g olacak şekilde uygulanmıştır. Kek örnekleri öğütülüp (Moulinex, Fransa) analizler gerçekleştirilinceye kadar -20°C' de saklanmıştır. Üretim ve analizler ikiye paralel olacak şekilde gerçekleştirilmiştir.

3.2.2. Keklerin Spesifik Hacimlerinin Hesaplanması

Üretilen keklerin hacim ölçümleri kolza tohumlarının yer değişimi esasına dayanan yöntemle gerçekleştirilmiştir [131]. Keklerin spesifik hacim değerleri ise ölçülen hacmin (cm³) kekin ağırlığına (g) bölünmesi ile elde edilmiştir.

3.2.3. Esmer Pirincin Çimlendirilmesi

200 g esmer pirinç mikrobiyal yükün azaltılması amacı ile 600 ml %1 lik sodyum hipoklorit çözeltisinde 30 dk bekletildikten sonra süzülerek yeterli miktarda su ile yıkanmıştır [132–135]. Ardından 600 ml saf su eklenerek 35°C' de etüvde çimlendirilmeye bırakılmış ve her 4 saatte bir süzülüp 600 ml saf su eklenmiştir.

24, 48 ve 72 saatin sonunda alınan esmer pirinçler nem miktarları %13-15' e gelene kadar 30°C' de (Şimşek Laborteknik, Ankara) kurutulmuştur. Daha sonra gerekli miktarda taneden kek üretimi yapılmıştır.

3.2.4. Kuru Madde Analizi

Bütün örneklerdeki kuru madde miktarı AACC Metot No: 44.01 [136]' e göre yapılmıştır.

3.2.5. GABA Analizi

Tartılan toz örnek (~0,25 g) 1 mL %70' lik etanol ile 1 dk vortekslenmiştir. Ardından 10 dk, +4°C, 7000 rpm' de santrifüj (Sigma 3-18K, Almanya) edilmiştir. Süpernatanttan 300 µL alınarak 40°C' de azot gazı altında kurutulmuştur. Kurutulmuş ekstraktın üzerine 50 µL 0,1 N HCl ve 450 µL 0,15 M NaHCO₃ (pH 9,2) eklendikten sonra 1 dk çalkalanmıştır. Asetonitrilde hazırlanmış 50 µL 6 mM dabsil klorür ilave edilip iyice karıştırıldıktan sonra türevlendirme için 70°C' de 15 dk su banyosunda ağzı kapalı bir şekilde bekletilmiştir. Buz banyosu ile oda sıcaklığına getirilerek reaksiyon durdurulmuş ve 40°C' de azot gazı altında kurutulmuştur. Kuruyan türevlenmiş ekstraktın üzerine 1 mL 1:1 oranında hazırlanmış %70' lik EtOH: 25 mM KH₂PO₄ karışımı eklenmiş, 13000xg' de santrifüj edilmiş ve 0,22 µm' lik şırınga tipi HPLC filtrelerinden (Millipore, Bedford, MA, ABD) geçirilerek HPLC vialine aktarılmıştır [137,138]. Aynı şekilde %70' lik etanolde 4, 10, 25, 40 µg/mL derişimlerde hazırlanan GABA standart çözeltilerine de aynı türevlendirme prosedürü uygulanmıştır. Elde edilen kalibrasyon eğrisi ve korelasyon katsayısı ($R^2 = 0,9937$) Ek 1' de gösterilmiştir. Analizde dörtlü pompa, diyod array detektörü (DAD) ve kolon fırını içeren Agilent Technologies (Waldbronn, Almanya) 1100 HPLC sistemi kullanılmıştır. Enjeksiyon hacmi 5 µL, mobil faz akış hızı 1,5 mL/dk ve mobil faz kompozisyonu A: 25 mM, KH₂PO₄ (pH 6,8) ile B: asetonitril/metanol (%70)' den oluşmaktadır. Her enjeksiyon başlangıcında 10 dk %20 B mobil fazı ile yıkanmıştır. Analiz süresince mobil faz gradyeni şu şekilde gerçekleştirilmiştir: (Zaman:%B): 0-9 dk.: 20%; 9-23 dk.: 20-35%; 23-24 dk.: 35-40%; 24-30 dk.: 40-45%. Dabsil amino asitlerinin (dabsil-aa) kromatografik ayrımı Supelcosil-LC-DABS (4.6 mm i.d x 150 mm) C18 kolonu ve DAD dalga boyu 436 nm' de gerçekleştirilmiştir. Toplam analiz süresi 40 dk' dır.

3.2.6. Gamma-orizanol Analizi

Toplam γ -orizanol miktarı tayini Jeng vd. [139]' nin yöntemi modifiye edilerek uygulanmıştır. Tartılan toz örnek (~1,0 g) 4 mL metanol ile karıştırılarak 1 dk vortekslenmiş, 850xg' de 10 dk santrifüj (Sigma 3-18K, Almanya) edilmiş ve 0,22 μm ' lik şırınga tipi HPLC filtrelerinden (Millipore, Bedford, MA, ABD) geçirilerek HPLC vialine aktarılmış ve ekstraktlar -20°C ' de saklanmıştır. Mobil faz olarak metanol ve asetonitril karışımı (60:40) kullanılmış, enjeksiyon hacmi 10 μL , akış hızı 1 mL/dk, DAD dalga boyu 325 nm olarak ayarlanmıştır. Kromatografik ayırım C18 Inertsil ODS (4.6mm, 250 mm, 5 μm) kolonunun kullanıldığı HPLC (Agilent Technologies, Waldbronn, Almanya) sisteminde gerçekleştirilmiştir. Miktar tayini için 4, 10, 25, 40, 50 ve 100 $\mu\text{g/mL}$ derişimlerde standart çözeltileri hazırlanmıştır. γ -orizanol standardının kromatogramında görülen toplam γ -orizanolü oluşturan ferulat fraksiyonlarının alanları toplamı ile kalibrasyon grafiğı çizilerek miktar tayini yapılmıştır. Elde edilen kalibrasyon eğrisi ve korelasyon katsayısı ($R^2 = 0,994$) Ek 2' de gösterilmiştir. Ferulatların yüzde kompozisyonu ise bireysel alanın toplam alana bölünmesiyle hesaplanmıştır [105].

3.2.7. Yağ Ekstraksiyonu

Kek örneklerinde yağ asidi kompozisyonu ve fitosterol analizinin yapılabilmesi için örneklerden yağ sikloheksan ile ekstrakte edilmiştir [140]. Yaklaşık 20 g öğütölmüş örnek tartıldıktan sonra 100 ml sikloheksan eklenmiş ve 15 dk çalkalamaya bırakılmıştır. Ardından kaba filtre kâğıdından geçirilmiş ve filtrede kalan örnek tekrar 100 ml sikloheksan ile 15 dk karıştırılarak tekrar filtre edilmiş ve ekstraktlar birleştirilmiştir. Ham ekstrakt mikro fiber cam filtreden geçirilerek süzölmüş ve çözücü 50°C ' de rotary evaporatörde uzaklaştırılarak sabit tartıma gelinceye kadar azot gazında bekletilmiştir. Yağ ekstraktları analize alınıncaya kadar -20°C ' de muhafaza edilmiştir.

3.2.8. Fitosterol Analizi

Örneklerden fitosterollerin ekstraksiyonları kısmen modifiye edilerek kullanılan Jekel vd. [141]' nin yöntemine göre gerçekleştirilmiştir. Yaklaşık 100 mg yağ ekstraktı üzerine 900 μL toluen ve 100 μL toluende hazırlanmış 5 mg/ml 5 α -kolestan çözeltisi (iç standart) eklenerek karıştırıldıktan sonra 2 dk azot gazı altında bekletilmiştir. Ardından 8 mL etanolde hazırlanmış %3' lük pirogallol çözeltisi ve 0,5 mL suda hazırlanmış doymuş KOH çözeltisi eklenerek,

sabunlaşma için 80°C' de 30 dk su banyosunda bekletilmiştir. Örnekler oda sıcaklığına soğutulduktan sonra 20 mL sikloheksan ve 12 mL deiyonize su eklenerek karıştırılmıştır. Ardından 5 dakika boyunca karıştırılmış ve faz ayrımının gerçekleşmesi için bırakılmıştır. Faz ayrımı gerçekleştikten sonra üstte kalan organik ekstraktan 17 mL alınarak 45°C' de rotary evaporatörde sikloheksan çözücüsü uçurulmuştur. Kalan ekstraktın üzerine 1 ml sikloheksan ve 0,5 ml suda hazırlanmış %3' lük pirogallol çözeltisi eklenerek 1 dk vortekslenmiştir. Hemen ardından 13000 rpm' de 10 dk +4°C' de santrifüjlenerek (Sigma 3-18K, Almanya) süpernetant 0,22 µm' lik şırınga tipi filtreden (Millipore, Bedford, MA, ABD) geçirilerek vialle aktarılmış ve gaz kromatografisi-kütle spektrometresine uygulanmadan önce -20°C' de bekletilmiştir. Sterollerin kromatografik ayrımlarının gerçekleştirildiği GC-MS (Thermo Fisher Scientific, Dual Stage Quadrupole GC/MS, Danimarka) sisteminde Supelco SAC-5 (30 m x 0,25 mm i.d) kolonu kullanılmıştır. Fırın sıcaklığı başlangıçta 5 dk 220°C' ye ayarlanmış ve 3°C/dk sıcaklık artış hızıyla 300°C' ye çıktıktan sonra 10 dk 300°C' de kalacak şekilde programlanmıştır. Enjeksiyon sıcaklığı 280°C, split oranı 20:1, MS ara yüzey sıcaklığı 280°C, enjeksiyon hacmi 1 µL ve taşıyıcı gaz helyum (1 ml/dk) olacak şekilde analiz gerçekleştirilmiştir. MS tarama hızı 2 sn, iyon kaynağı 260°C, kütle aralığı 70-500 amu ve iyonizasyon modu elektron iyonizasyon (70eV) olarak ayarlanmıştır. Bileşiklerin tanımlanması NIST ve WILEY tarafından geliştirilen veri tabanlarındaki bileşiklerin spektrumları ile karşılaştırılması ile gerçekleştirilmiştir. Miktar tayinleri ise 5α-kolestan içstandardı kullanılarak aşağıdaki eşitliğe (3.1) göre hesaplanmıştır.

$$S \text{ (mg/kg km)} = \frac{R \times M_{i.s.} \times A_{st} \times F}{A_{i.s.} \times M_y} \quad (3.1)$$

S= Sterol miktarı (mg/kg km)

R= Respons faktörü (1)

M_{i.s.}= İç standart miktarı (mg)

M_y= Yağ miktarı (mg yağ/kg km)

A_{i.s.}=İç standardın pik alanı

A_{st}=Sterolün pik alanı

F= Seyreltme faktörü

3.2.9. Yağ Asidi Kompozisyonu Analizi

Yağ asidi metil esterlerini oluşturmak için 100 mg yağ ekstraktı santrifüj tüpüne aktarılmış ve üzerine 10 mL hekzan eklenmiştir. Yağ iyice hekzanda çözüldükten sonra içine metanolde hazırlanmış 1 mL 2N KOH eklenerek 2 dk karıştırılmıştır. Sabunlaşan kısmı çöktürmek için tüpler 5000 rpm' de 15 dk santrifüjlenmiş (Sigma 3-18K, Almanya) ve süpernatanttan 1,5 mL vialle aktarılmıştır [142]. Örnek yağ ekstraktlarında bulunan trigliseritlerin yağ asitlerinin metillenmiş türevleri gaz kromatografisi-alev iyonlaşma detektörü (Thermo Fisher Scientific, Trace GC Ultra, Danimarka) sisteminde analiz edilmiştir. Bu analiz için Optimawax (30 m x 0.25 I.D., 0.25 µm) kolonu kullanılmıştır. Fırın sıcaklık programı 140°C (5 dk), 4°C/dk ile 240°C' ye (15 dk) şeklinde düzenlenmiştir. Taşıyıcı gaz helyum ve hız 1 ml/dk hızına ayarlanmış ve detektör sıcaklığı 250°C' de tutulmuştur. Yağ asidi metil esterleri güvenilir zeytin ve ayçiçek yağlarının metil esterlerinin kolonda tutulma sürelerine göre belirlenmiştir. Yağ asidi kompozisyonu toplam yağ asidi alanına göre yüzde olarak hesaplanmıştır.

3.2.10. Antioksidan Aktivite Analizi

Kek örneklerinde toplam antioksidan aktivite analizi "Quencher" yöntemi ile Serpen vd. [143]' göre yapılmıştır. Yaklaşık 10 mg tartılan örnekler 6 ml ABTS^{•+} radikal çözeltisi ile karıştırılmış ve 30 dk boyunca çalkalanmıştır. ABTS^{•+} radikal çözeltisi son konsantrasyon 7 mmol/L ABTS ve 2,45 mmol/L K₂S₂O₈ olacak şekilde hazırlanmış ve 15 saat boyunca karanlık ortamda ve oda sıcaklığında bekletilmiştir. Spektrofotometre (Shimadzu Instruments Inc, Japan) sisteminde 734 nm' de ölçülen absorbansın 0,7-0,8 arasında olmasını sağlayana kadar, çözelti etanol/su (1:1) karışımı ile seyreltilmiştir [144]. Çalkalama işleminden sonra 9200xg' de 2 dk santrifüj edildikten (Sigma 3-18K, Almanya) sonra süpernatantın spektrofotometre cihazında 734 nm' de absorpsiyonu ölçülmüştür. Toplam antioksidan aktivite miktarı, referans antioksidan madde (Troloks) ile standart eğri çizilmiş ve sonuçlar 1 kg kuru madde içerisinde bulunan mmol Troloks Eşdeğer Antioksidan Kapasite (mmol TEAK/kg km) şeklinde gösterilmiştir.

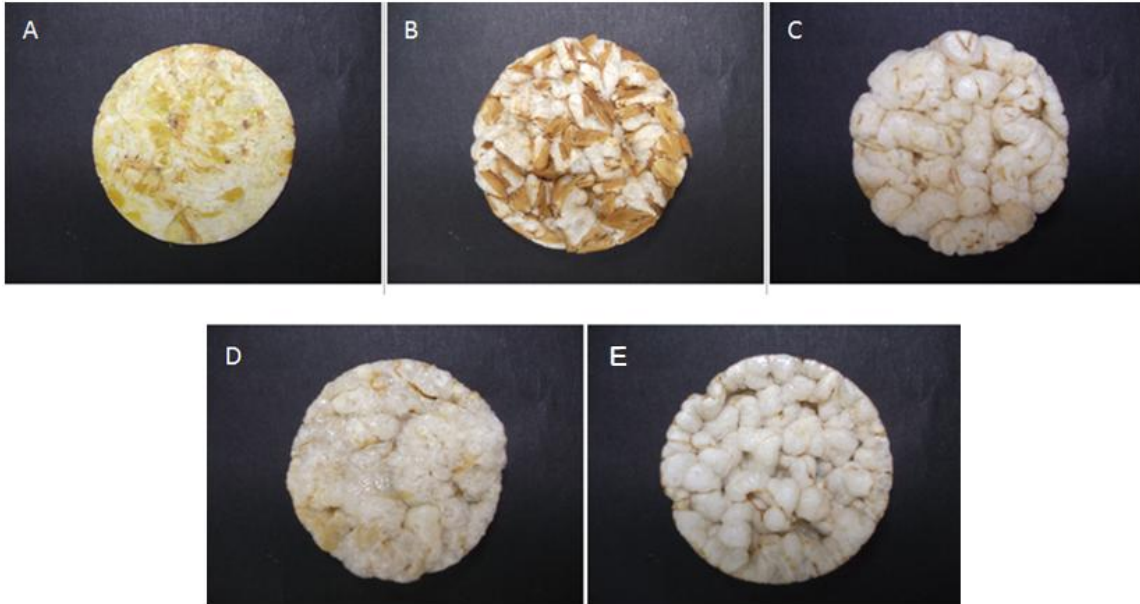
3.2.11. İstatistiksel Analiz

Araştırma sonuçları SPSS 17.0 (SPSS, Chicago, IL, USA) istatistik programı kullanılarak tek yönlü varyans analizi (ANOVA) ile değerlendirilmiştir. Ortalama değerler arasındaki farklar önemli bulunduğunda DUNCAN testi kullanılarak karşılaştırma yapılmıştır.

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

4.1. Kek Üretimi

Bu çalışmada farklı tahıl çeşitleri (esmer pirinç, çimlendirilmiş esmer pirinç, beyaz pirinç, çeltik, buğday, bulgur, mısır) kullanılarak basınç-düşürme metodu ile kabartılmış kek çeşitleri üretilmiştir. Bu yöntemin uygulanması için ticari adı pirinç keki üretim makinesi (Shinyoung Mechanics Co., Kore) olan cihaz kullanılmıştır. Beyaz ve esmer pirinçlerin 230, 240, 250 ve 260°C' de üretimleri gerçekleştirilerek sıcaklık farklarının ürünler üzerindeki etkisine göre diğer kek ürünlerinin optimum üretim sıcaklığına karar verilmiştir. Gerçekleştirilen denemeler ve makine üreticisinin uygun üretim sıcaklığı olarak belirttiği sıcaklığın 250°C olması sebebiyle diğer bütün kek örnekleri 250°C' de üretilmiştir. Şekil 4.1' de 250°C' de üretilen kek örneklerinin fotoğrafları gösterilmektedir. Aynı sıcaklıkta farklı tahıl çeşitlerinden üretilen kekler arasında tanenin kabuklu ya da kepekli olup olmamasının ürünün görüntüsünü etkilediği görülmüştür. Çeltikten üretilen kek örneklerinde kabuk ve kepeğin tanelerin kabarma esnasında kek oluşumuna engel oluşturmadığı gözlenmişse de kabuğun sahip olduğu odunsu yapı nedeniyle çeltik keki yenilememektedir.

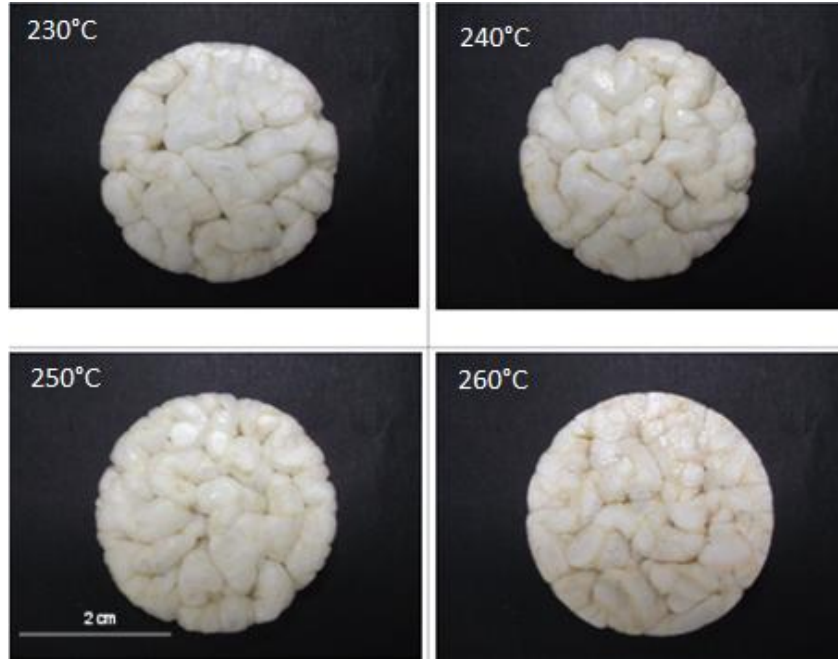


A (Mısır keki), B (Çeltik keki), C (Bulgur keki), D (Buğday keki), E (Esmer pirinç keki)

Şekil 4.1. 250°C' de farklı tahıl çeşitleri kullanılarak üretilen tahıl kekleri

4.1.1. Pirinç Keki Üretimi

Şekil 4.2' te 230, 240, 250, 260°C' de üretilen beyaz pirinç keki örnekleri görülmektedir. Artan üretim sıcaklığı ile birlikte kek örneklerinin esmerleştiği gözlenmiştir. Pirinç keki üretimi ile ilgili Hseih vd. [7]' nin çalışmalarında farklı sıcaklıklarda üretilen keklerin parlaklıkları ölçülmüş ve düşük sıcaklıklarda üretilen kek örneklerinin parlaklıkları daha yüksek bulunmuştur. Bu durumun ısı işlem görmüş gıda ürünlerinde meydana gelen karamelizasyon ve Maillard reaksiyonu sonucu ortaya çıkan esmer pigmentlerden kaynaklandığı düşünülmektedir [145]. Yaygın olarak enzimatik olmayan esmerleşme reaksiyonları adıyla da bilinen bu reaksiyonlarda sıcaklık ve süre artışı ile oluşan esmer pigmentler (melanoidin) ortaya çıkmaktadır [20]. Bir başka çalışmada ise pirinç ve soya pulpu karışımından üretilen keklerin çeşitli sıcaklıklarda üretimleri gerçekleştirilmiş ve sıcaklık artışı ile birlikte kek örneklerinin esmerleştiği tespit edilmiştir [39].



Şekil 4.2. Farklı sıcaklıklarda üretilen beyaz pirinç kekleri

4.1.1.1. Esmer Pirinç Keki

Son yıllarda esmer pirincin önem kazanması içerdiği γ -aminobütrik asit (GABA), γ -orizanol, fitosteroller, vitamin E gibi biyoaktif bileşenlere dayanmaktadır. Ayrıca çimlendikten sonra GABA miktarındaki artış esmer pirincin fonksiyonel gıda üretimlerinde kullanım olanağını arttırmıştır [9–12]. Bu çalışmada farklı sıcaklıklarda üretilen esmer pirinç keklerinde sıcaklığın etkisi belirlenmeye

çalışılmış, 230, 240, 250 ve 260°C' de kekler üretilmiştir. Esmer pirinç keki üretiminde sıcaklığın artırılması ürünün kısmen esmerleşmesine sebep olmakla birlikte görsel açıdan dikkat çekici bir farklılığa yol açmamıştır (Şekil 4.3).



J, E, F, G sırası ile 230, 240, 250 ve 260°C' de üretilen esmer pirinç kekleri

Şekil 4.3 Farklı sıcaklıklarda üretilen esmer pirinç kekleri

Aynı şekilde 24, 48, 72 saat boyunca çimlendirilmiş esmer pirinçten 250°C' de kekler üretilmiş ve aralarında belirgin bir fark gözlenmemiştir (Şekil 4.4).



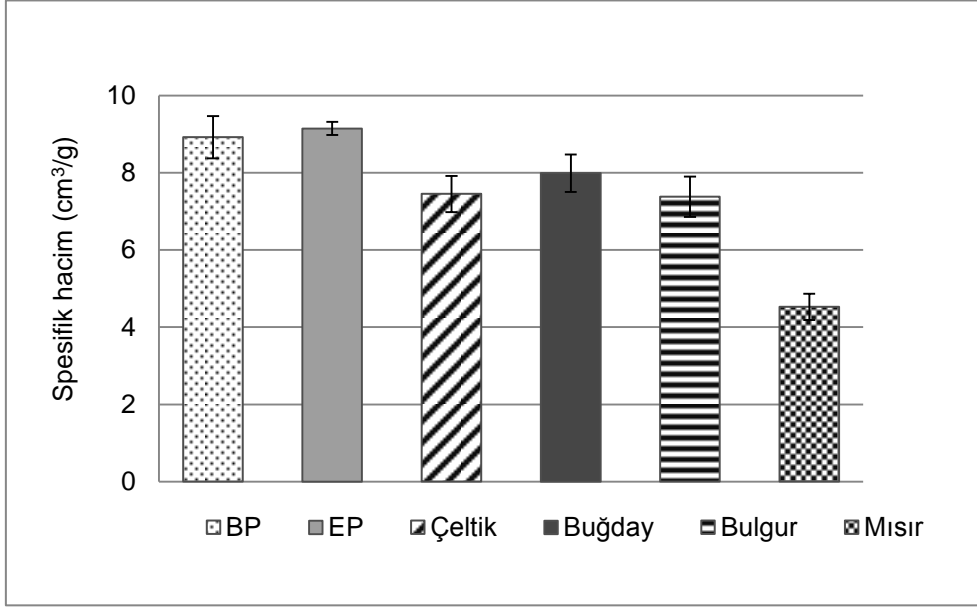
G, H, I sırası ile 24, 48, 72 saat çimlendirilmiş esmer pirinç kekleri

Şekil 4.4 Çimlendirilmiş esmer pirinçlerden 250°C' de üretilen kekler

4.2. Keklerin Spesifik Hacim Değerleri

Spesifik hacim değeri, görünüş, renk ve bütünlük (integrity) gibi kriterler pirinç keklerinin temel kalite kriterleri olarak belirtilmiştir. Ticari olarak üretilen pirinç keklerinin paketlenmesi ve dağıtımı zor olduğu için ürünlerde spesifik hacim kontrolü önemli bir yer tutmaktadır [146]. Hububat ürünlerinden üretilen birçok gıda ürünü için kolza tohumları ile yer değiştirme esasına dayanarak yapılan hacim ölçme işlemi ucuz, hızlı ve kolay bir kalite ölçme yöntemidir [131]. Bu yöntemin

doğruluğu kullanılan granül materyalinin boyutundan ve hacmi ölçülecek gıda ürününün yüzey özelliklerinden etkilenmektedir. Bu çalışmada 250°C' de üretilen beyaz pirinç, esmer pirinç, çeltik, buğday, bulgur ve mısır keklerinin hacim ölçümleri kolza tohumları kullanılarak gerçekleştirilmiş ve spesifik hacimleri hesaplanmıştır. Kek örneklerinin spesifik hacimleri arasındaki farklılıklar Şekil 4.5' de gösterilmiştir.



Hata çubukları \pm standart sapma değerlerini vermektedir.

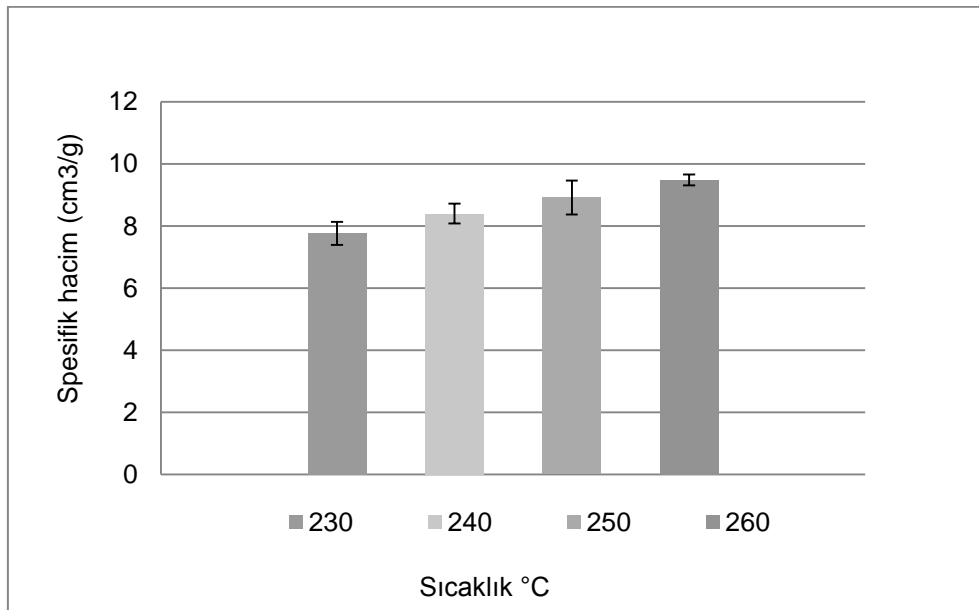
Şekil 4.5. 250°C' de üretilen beyaz pirinç (BP), esmer pirinç (EP), çeltik, buğday, bulgur, mısır keklerinin spesifik hacim değerlerinin kıyaslanması

Ortalama spesifik hacmi en yüksek kek örneği esmer pirinç keki olarak bulunmuştur. Beyaz pirinç kekinin spesifik hacminin çeltik kekinden yüksek olduğu gözlenmiştir. Bu durum çeltik kabuğunun kek oluşumu sırasında kabarmaya engel olmasından kaynaklanmış olabilir. Bulgur kekinin ortalama spesifik hacmi ise buğday kekinden daha düşük tespit edilmiştir. Bulgur üretiminde uygulanan ısı işlemin nişastanın zarar görmesine ve granül boyutunun buğdaydan daha küçük olmasının bu duruma sebep olabileceği düşünülmektedir. Mısırdan üretilen kek örneklerinin spesifik hacmi diğer bütün kek çeşitlerinden daha düşük bulunmuştur. Mısır kekinin az kabararak ince bir disk oluşturması ve diğer kek örneklerinin aksine yüzeyinin pürüzsüz (Şekil 4.1, A) olması, mısır tanesinin yüzeyini kaplayan perikarp katmanından kaynaklandığı düşünülmektedir. Mısırdan üretilen keklerin yüksek sıcaklıkta (180-190°C) tanenin iç buhar basıncının, dış ortam basıncı (atmosferik

basınç) ile perikarbin parçalanma basıncının toplamını geçmesi sonucu gerçekleşmektedir [147]. Mısırların 250°C' ye ısıtılmış magazine yerleştirildiğinde piston basıncına maruz kalmadan önce patladıkları tahmin edilmektedir. Patlamış olan mısırlar piston ve magazin zemin yüzeyi arasında sıkışmaktadır. Bu sıkıştırma ile hacim azalmakta ve yapı sıkı, sert ve hücreli bir forma dönüşmektedir. Makinenin çalışma koşulları pirinç keki üretimi için tasarlanmış olduğu için mısır keki üretimine uygun değildir.

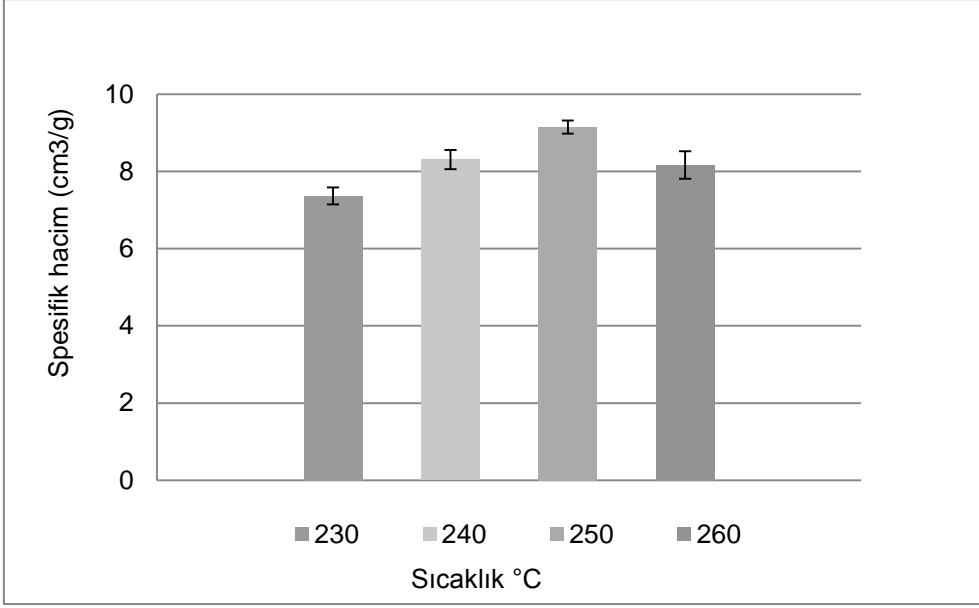
4.2.1. Pirinç Keklerinde Spesifik Hacim Değerleri

Beyaz pirinç kekinin spesifik hacmi üretim sıcaklığının artması ile genel olarak artma eğilimi göstermiştir (Şekil 4.6). Aynı durum esmer pirinç keklerinde de kısmen gözlenmiştir. Ancak 260°C' de üretilen esmer pirinç kekinin spesifik hacmi 250°C' de üretilen keke göre daha düşük bulunmuştur (Şekil 4.7). Yapılan bir çalışmada 260°C' nin altında üretilen esmer pirinç keklerinin spesifik hacimlerdeki farklılığının çok anlamlı olmadığı bildirilmiştir [24].



Hata çubukları \pm standart sapma değerlerini vermektedir.

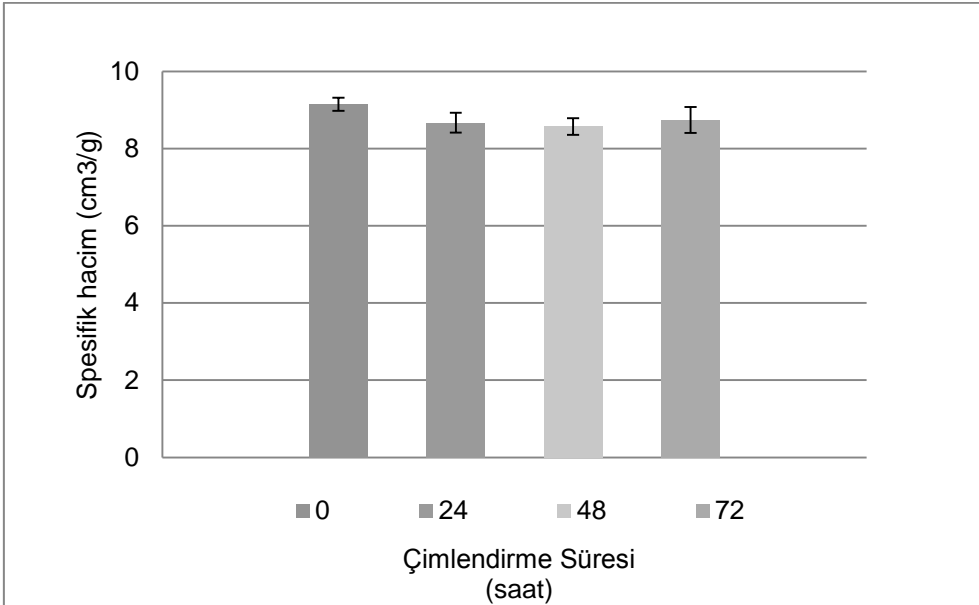
Şekil 4.6. Farklı sıcaklıklarda üretilen beyaz pirinç keklerinin spesifik hacimlerinin kıyaslanması



Hata çubukları \pm standart sapma değerlerini vermektedir.

Şekil 4.7 Farklı sıcaklıklarda üretilen esmer piriñç keklerinin spesifik hacimlerinin kıyaslanması

250°C' de üretilen çimlenmiş esmer piriñç keklerinin spesifik hacimleri arasındaki farklılık Şekil 4.8' de verilmiştir. Çimlendirilmemiş ve 24, 48, 72 saat çimlendirilmiş esmer piriñçten üretilen keklerin spesifik hacimleri arasında dikkat çekici bir farklılık gözlenmemiştir. Bu durum çimlendirme boyunca nişasta gibi makro bileşenlerde meydana gelen parçalanma işleminin kabarmayı etkileyecek boyutta olmadığını göstermektedir.



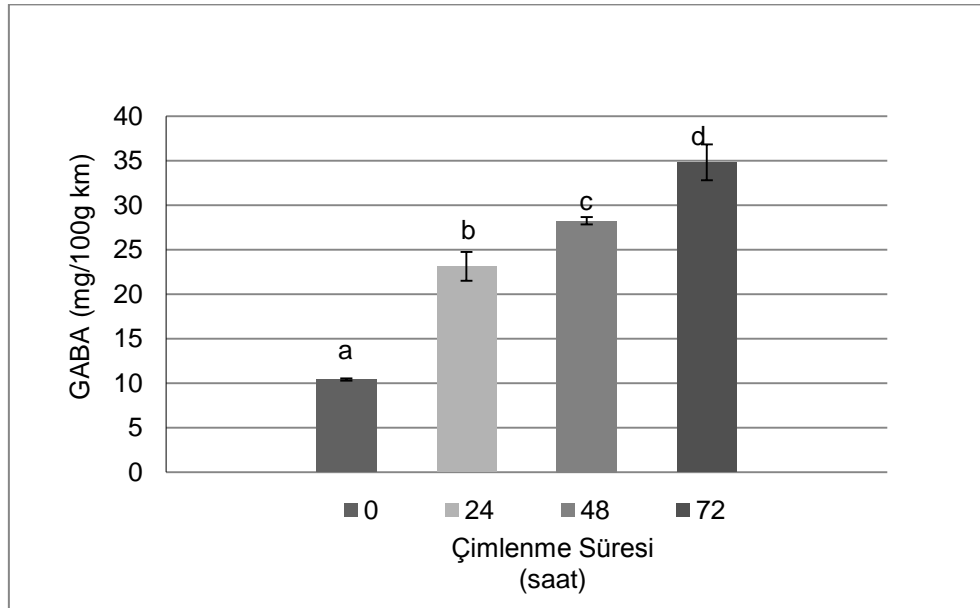
Hata çubukları \pm standart sapma değerlerini vermektedir.

Şekil 4.8. 250°C’ de üretilen çimlendirilmiş esmer pirinç keklerinin spesifik hacimlerinin çimlendirme süresine göre değişimi

4.3. Çimlendirmenin Esmer Pirincin Biyoaktif Bileşenleri Üzerine Etkisi

4.3.1. Çimlendirmenin GABA İçeriğine Etkisi

Çimlendirilmemiş esmer pirinçte bulunan GABA miktarı 10,41 mg/100 g km olarak tespit edilmiştir. GABA ve diğer aminoasitlerin miktarları pirinç çeşidine göre önemli ölçüde değişebilmektedir. Literatürde genel olarak pirinç çeşitlerinde bulunan GABA miktarının 0,01-0,10 mg/g km arasında olduğu belirtilmektedir [148]. Farklı sürelerde suda bekletilerek çimlendirilen esmer pirinçlerin GABA miktarları Şekil 4.9’ de verilmiştir. Çimlendirme süresinin artması ile GABA miktarında da artışın meydana geldiği gözlenmiştir ($p<0,05$). En yüksek GABA miktarı (34,82 mg/100 g km) 72 saat çimlenmiş esmer pirinç örneklerinde bulunmuştur. Çimlendirme süresince esmer pirinçte GABA miktarının arttığını gösteren benzer sonuçlar bazı yayınlarda yer almaktadır [9,149,150].



Harfler örnekler arasında anlamlı bir fark olup olmadığını gösterir $p<0,05$. Hata çubukları \pm standart sapma değerlerini vermektedir.

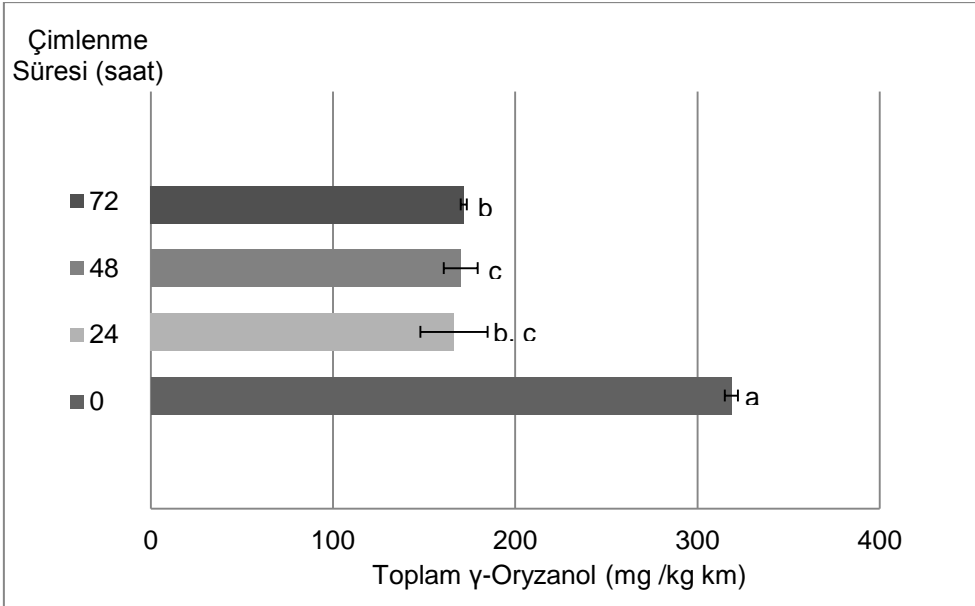
Şekil 4.9. Çimlendirmenin GABA içeriğine etkisi

Çimlendirme süresince GABA miktarındaki artışın; glutamat dekarboksilaz enzim aktivitesinin artması ile glutamatın GABA’ ya dönüşmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir [96,149,151]. Yapılan bir çalışmada çimlendirme sırasında bütün tahılların GABA miktarlarının arttığı gösterilmiş, çimlendirilmiş arpa ve çavdardaki

GABA miktarlarının diğer çimlendirilmiş tahıllardan (karabuğday, yulaf, buğday, esmer pirinç, sorgum) daha yüksek bulunduğu rapor edilmiştir [65].

4.3.2. Çimlendirmenin Gamma-orizanol İçeriğine Etkisi

Çimlendirilmiş esmer pirinç örneklerinde tespit edilen toplam γ -orizanol miktarları Şekil 4.10' da gösterilmiştir. Çimlendirme işlemiyle γ -orizanol miktarının önemli oranda azaldığı saptanmıştır. En yüksek γ -orizanol miktarı (318,58 mg/kg km) çimlendirilmemiş esmer pirinçte bulunmuştur. Esmer pirincin suya konulduktan sonra 24 saatlik çimlendirme süresi boyunca toplam γ -orizanol miktarında istatistiki olarak anlamlı bir azalma meydana gelmiştir ($p < 0,05$). 24 saatten sonraki çimlendirme süresi boyunca toplam γ -orizanol miktarında dikkat çekici bir farklılık gözlenmemiştir.



Harfler farklı örnekler arasında anlamlı bir fark olup olmadığını gösterir $p < 0,05$. Hata çubukları \pm standart sapma değerlerini vermektedir.

Şekil 4.10. Çimlendirmenin toplam γ -orizanol İçeriğine Etkisi

γ -orizanol pirinç kepek yağının temel bileşenidir ve pirincin kepek kısmında bulunmaktadır [152]. Krishna vd. [101] endüstriyel olarak üretilen pirinç kepek yağının rafinasyon aşamalarının, γ -orizanol miktarına etkisini inceledikleri bir çalışmada kimyasal rafinasyon işlemi sırasında alkali uygulamasının, γ -orizanol oranında % 93-94,6 kayba neden olduğunu göstermişlerdir. Bu kayıp rafinasyonun bir yan ürünü olan sabun stoğuna (soap stock) γ -orizanolün geçmesi şeklinde gerçekleşmektedir. Sabun stoğunun bileşiminin % 7 sinin orizanol olduğu

belirlenmiş ve γ -orizanol kaybını önlemek için alkali uygulamasının yer almadığı fiziksel rafinasyon önerilmektedir [100].

Bu çalışmada ilk 24 saatlik sürede meydana gelen toplam γ -orizanol azalmasının nedeni pirinçte yüzey sterilizasyonunu sağlamak amacı ile yapılan 30 dk'lık sodyum hipoklorit uygulamasının yarattığı alkali ortamdan kaynaklandığı düşünülmektedir.

Literatürde γ -orizanol miktarı üzerine çimlendirmenin etkisini araştıran sınırlı sayıda çalışma mevcuttur. Bu çalışmalardan birinde sodyum hipoklorit kullanmadan, 25°C' de 4, 8, 12, 16, 18, 20 ve 24 saat boyunca gerçekleştirilen çimlendirme ile bazı esmer pirinç çeşitlerinde γ -orizanolün arttığını bazılarında ise azalmanın gerçekleştiğini rapor etmişlerdir [106]. Benzer şekilde sodyum hipoklorit kullanmadan oda sıcaklığında, çeltiğin çimlendirildiği başka bir çalışmada 2 günlük çimlendirme sonunda çeltik ile aynı çeşitten elde edilen esmer pirinci arasında γ -orizanol miktarı açısından fark gözlenmediği belirtilmiştir. Çalışmanın devamında çimlendirilmiş çeltik çimlendirme kabine (30°C, %90-95 nem) alınmış, çimlendirme işlemine 4 süreyle devam edilmiş ve γ -orizanol miktarında artış gözlemlendiği belirtilmiştir [153]

Gamma-orizanol dört temel ferulat bileşeninden (Sikloartenil ferulat, 24-metilen sikloartenil ferulat, kampasteril ferulat, β -sitosteril ferulat) oluşmaktadır ve toplam γ -orizanol miktarı ferulatların toplamı olarak ifade edilmektedir. Bu çalışmada çimlendirme süresince esmer pirinçte bulunan γ -orizanol bileşenlerinin değişimi Çizelge 4.1' de gösterilmiştir.

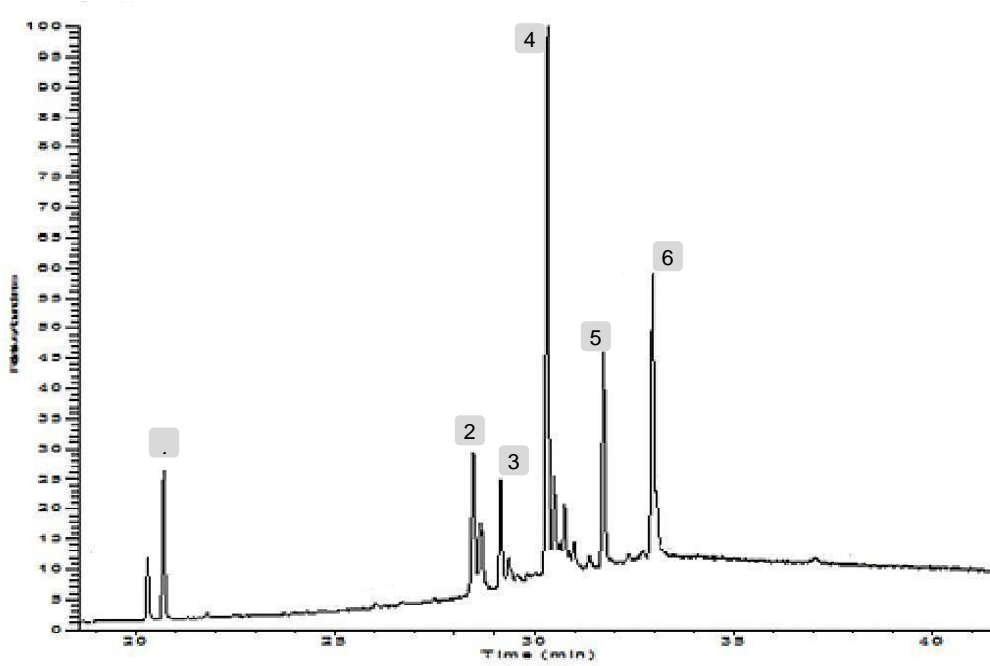
Çizelge 4.1. Esmer pirinçte çimlendirmenin γ -orizanol bileşimine etkisi

Çimlendirme Süresi (saat)	Sikloartenil ferulat (%)	24-metilen sikloartenil ferulat(%)	Kampasteril ferulat (%)	β -sitosteril ferulat (%)
0	37	35	10	18
24	37	35	10	18
48	33	34	12	21
72	33	39	15	14

72 saatlik çimlendirmenin sonunda sikloartenil ferulat ve β -sitosteril ferulat azalırken, kampasteril ferulat ve 24-metilen sikloartenil ferulat miktarında artış gözlenmiştir. Çimlendirmenin ilk 24 saatinde ferulat oranları sabit kalmıştır. Literatürde esmer pirincin çimlendirilmesi ile γ -orizanol bileşenleri olan steril ferulat miktarlarının ya da kompozisyonunun nasıl değiştiğine ilişkin veri bulunamamıştır.

4.3.3. Çimlendirmenin Fitosterollere Etkisi

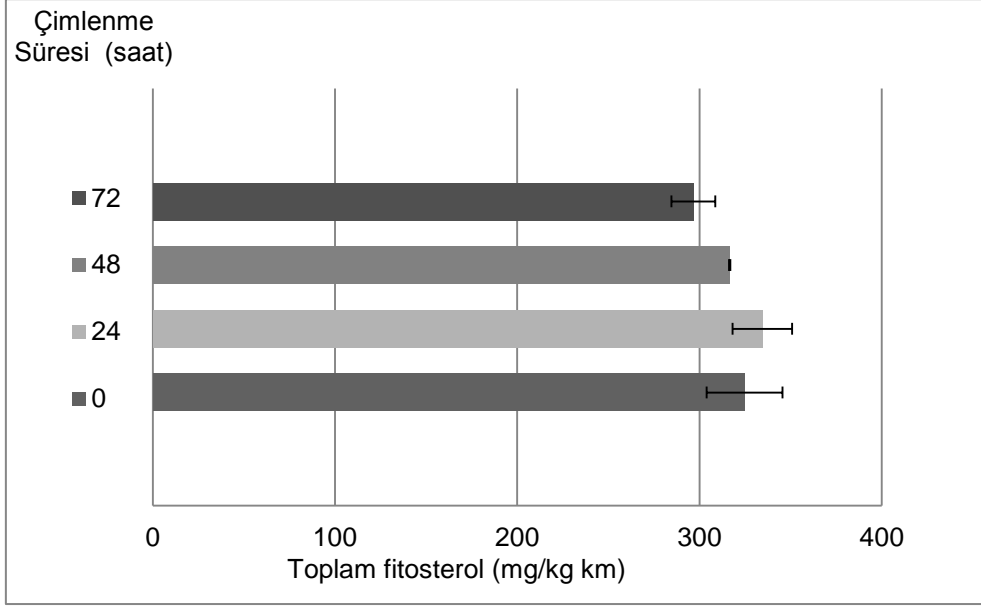
Esmer pirinçte bulunan temel fitosteroller; kampasterol, stigmasterol, sitosterol, sikloartenol ve 24-metilsikloartenoldür [129]. Bu çalışmada fitosterol analizleri iç standart (5α -kolestan) kullanılarak GC-MS sisteminde gerçekleştirilmiştir. Steroller ve 5α -kolestanın MS ve FID detektörlerindeki yanıtlarının birbirine çok yakın olduğu rapor edilmiştir [154–157]. Esmer pirinç örneğine ait kromatogram Şekil 4.11’ de verilmiştir.



1: 5α -kolestan, 2: kampasterol, 3: stigmasterol, 4: betasitosterol, 5: sikloartenol, 6: 24-metilsikloartenol

Şekil 4.11. Esmer pirinç örneğinin fitosterol analizinde elde edilen kromatogram

Çimlendirme süresince esmer pirinçte bulunan toplam fitosterol miktarı değişimi Şekil 4.12’ da gösterilmiştir. Buna göre örnekler arasındaki toplam fitosterol miktarlarındaki değişimler istatistiksel olarak anlamlı bulunmamıştır ($p>0,05$). Bununla birlikte toplam fitosterol miktarında ilk 24 saatte artış gözlenirken çimlendirme süresinin uzamasıyla önemsiz bir azalma gerçekleşmiştir.

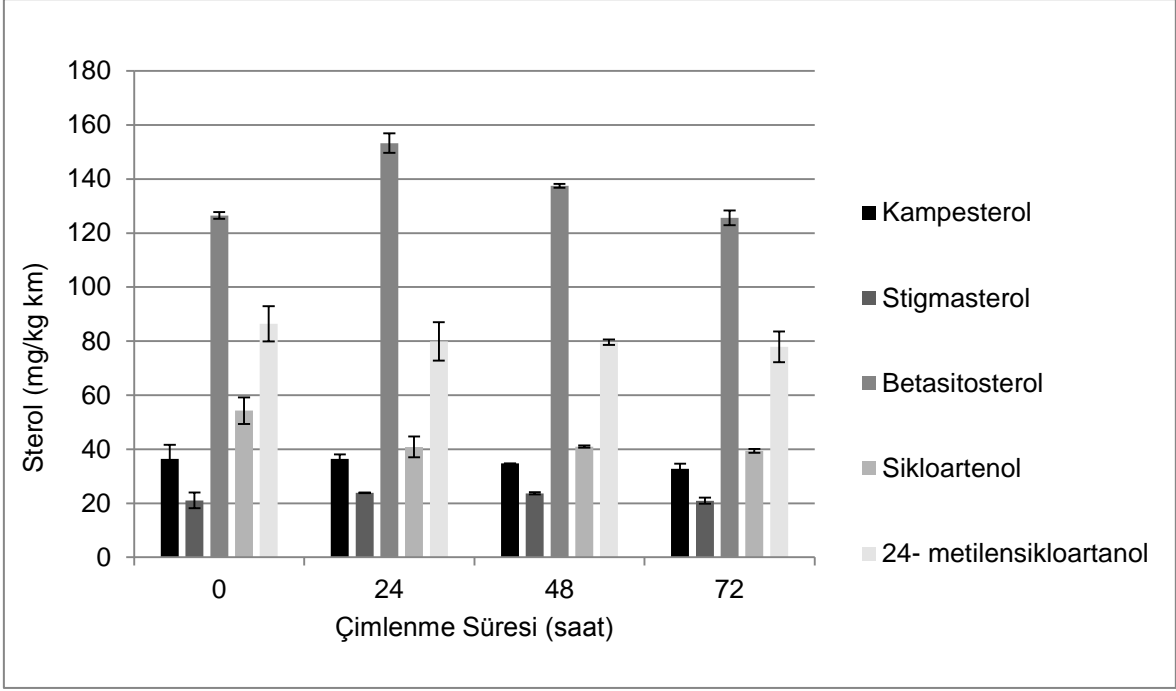


Hata çubukları \pm standart sapma değerlerini vermektedir.

Şekil 4.12. Çimlendirmenin esmer pirincin toplam fitosterol miktarına etkisi

Shu vd. [62] tarafından yapılan benzer bir çalışmada, esmer pirinç 30°C’ de 24 saat su içinde bekletilmiş ve sonraki 72 saat boyunca filtre kâğıdı bulunan petri kabında 30°C’ de çimlendirme gerçekleştirilmiştir. Bu şekilde üretilen çimlendirilmiş esmer pirinçlerde sterol miktarlarındaki değişimin önemli olmadığını belirtmişlerdir. Bir başka çalışmada ise tütün tohumlarının 27°C’ de %90-100 nem içeriğine sahip ortamda çimlendirilmesi ile sterol miktarında artış gözlemlendiği rapor edilmektedir [158]. Benzer şekilde Shi vd. [159] 25°C’ de çimlendirme kabininde 6 gün boyunca çimlendirdikleri soya larının sterollerinin miktarında artış olduğunu belirtmişlerdir. Literatürde steroller üzerine çimlendirilmenin etkisini araştıran çalışma sayısı oldukça sınırlıdır.

Çimlendirme süresince esmer pirinçte bulunan 5 temel fitosteroldeki değişim Şekil 4.13’ de gösterilmiştir. Çimlendirilmiş ve çimlendirilmemiş esmer pirinçlerin toplam sterol miktarlarının 296,6-334,4 mg/kg km arasında değiştiği tespit edilmiştir. Esmer pirinç çeşitlerinde bulunan toplam sterol miktarı 250-1320 mg/kg arasında değişebilmektedir [129,160]. Esmer pirinçte en fazla bulunan sterol, betasitosteroldür. İlk 24 saatlik çimlendirme sonucunda en fazla artış gözlenen sterol de betasitosterol olmuştur. Diğer steroller çimlendirme süresince ya azalmış ya da herhangi bir değişikliğe uğramamıştır.



Hata çubukları \pm standart sapma değerlerini vermektedir.

Şekil 4.13. Çimlendirmenin esmer pirincin fitosterol kompozisyonuna etkisi

4.3.4. Çimlendirmenin Yağ Asidi Kompozisyonuna Etkisi

Çimlendirme sırasında esmer pirinç trigliseritlerinde bulunan yağ asitleri, yağ asidi metil esterleri olarak GC ile analiz edilmiş ve Çizelge 4.2' de yüzde miktarları şeklinde gösterilmiştir. Bütün örneklerde linoleik (C18:2), oleik (C18:1) ve palmitik asit (C16:0) diğer yağ asitlerine oranla baskın olarak bulunmuştur. Miristik (C14:0), araşidik (C20:0), eikosenoik (C20:1), behenik (C22:0) ve lignoserik asidin (C24:0) değerleri %1'in altındadır. Çimlendirme süresince yağ asitleri miktarlarında genel olarak değişim gözlenmemiştir. Yağ asitlerinin bazılarında tespit edilen azalmalar ise önemsizdir.

Çizelge 4.2. Çimlendirmenin Yağ Asidi Kompozisyonuna Etkisi*

	0	24	48	72 (saat)
C14:0	0,4 ± 0,01	0,4 ± 0,01	0,4 ± 0,01	0,4 ± 0,01
C16:0	20,1 ± 0,10	19,9 ± 0,04	19,8 ± 0,04	19,7 ± 0,04
C18:0	1,8 ± 0,01	1,8 ± 0,01	1,8 ± 0,01	1,7 ± 0,01
C18:1	34,8 ± 0,13	34,5 ± 0,11	34,1 ± 0,11	33,7 ± 0,11
C18:2	38,8 ± 0,07	38,9 ± 0,03	38,9 ± 0,03	39 ± 0,03
C18:3	2 ± 0,06	1,9 ± 0,01	1,9 ± 0,01	1,9 ± 0,01
C20:0	0,8 ± 0,06	0,8 ± 0,06	0,9 ± 0,06	0,8 ± 0,06
C20:1	0,7 ± 0,01	0,6 ± 0,03	0,6 ± 0,04	0,6 ± 0,03
C22:0	0,4 ± 0,06	0,5 ± 0,02	0,5 ± 0,01	0,6 ± 0,02
C24:0	0,6 ± 0,03	0,6 ± 0,02	0,5 ± 0,02	0,4 ± 0,02

*Yağ asidi miktarları yüzde olarak verilmiştir.

± standart sapma değerlerini vermektedir.

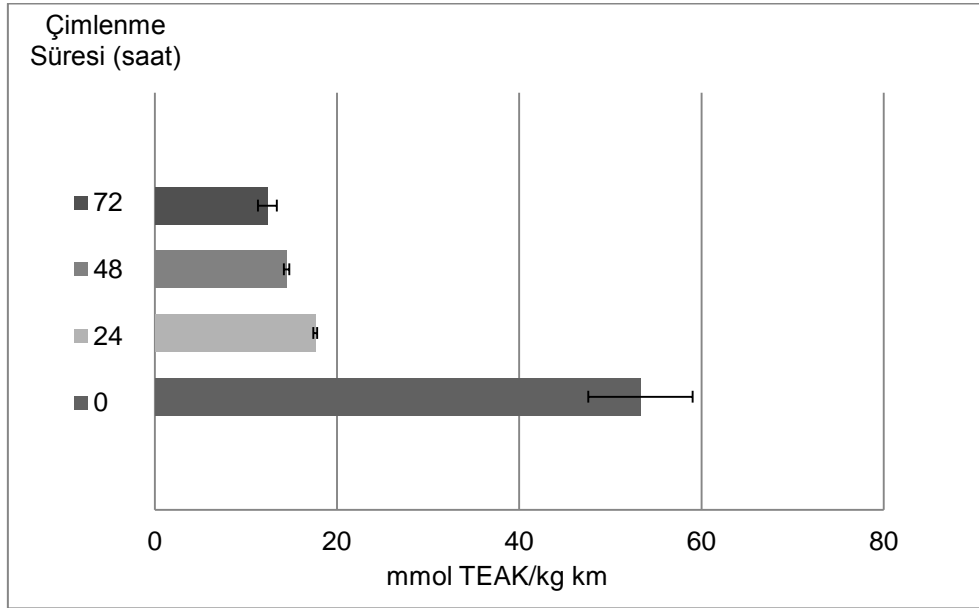
Megat vd. [161], siyah, kırmızı, esmer ve Barrio çeşidi pirinçlerde yaptıkları çimlendirme çalışması sonucunda siyah, kırmızı ve esmer pirinçte doymuş yağ asidi miktarında ve kırmızı, esmer ve Barrio pirincinde de çoklu doymamış yağ asidi miktarında artış olduğunu belirtmişler [161]. Young vd. [162], 15°C' de 3 gün boyunca suda çimlendirmenin çeltikte yer alan stearik asit (C18:0) miktarında azalmaya neden olduğunu göstermişler. Kitta vd. [163] çok sayıda pirinç çeşidinde yağ asidi kompozisyonu analizi yaparak bütün çeşitlerde en çok bulunan yağ asitlerinin linoleik (C18:2), oleik (C18:1) ve palmitik asit (C16:0) olduğunu tespit etmişler.

Linoleik asidin bağışıklık sistemi ve tümör üzerine etkileri nedeniyle insan sağlığı açısından önemli bir yeri bulunmaktadır [164]. Esmer pirincin içerisinde en fazla

bulunan yağ asidi olan linoleik asidin insan sağlığı ile ilişkisi dūřünüldüğünde, çimlendirme sırasında miktarında ciddi bir değişim olmaması olumlu bir sonuçtur.

4.3.5. Antioksidan Aktivitede Meydana Gelen Değişim

Pirinç; γ -orizanol ve fenolik antioksidanlar içeren zengin bir kaynak olarak bilinmektedir [165]. Antioksidanlar oksidatif hasarı azaltarak kanser ve kardiyovasküler hastalıklara yakalanma riskini düşürmektedir [166]. Çimlendirmenin esmer pirinçte toplam antioksidan aktivite miktarına etkisi Şekil 4.14' de gösterilmiştir.



Hata çubukları \pm standart sapma değerlerini vermektedir.

Şekil 4.14. Esmer pirincin çimlendirilmesi sırasında toplam antioksidan aktivite değişimi

Çimlendirme süresince esmer pirincin toplam antioksidan aktivitesinin azaldığı gözlenmiştir. Başlangıçta 53,29 (mmol TEAK/kg km) olan antioksidan aktivite değeri 72 saatlik çimlendirme sonunda 12,36 (mmol TEAK/kg km)' e düşmüştür ($p < 0,05$). Antioksidan aktivite değerindeki en önemli kaybın çimlendirmenin ilk 24 saatlik diliminde gerçekleştiği gözlenmiştir. Çimlendirme süresince meydana gelen bu azalmanın uygulanan çimlendirme yönteminden kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu çalışmada yüzey sterilizasyonu için kullanılan sodyum hipoklorürün esmer pirinçteki önemli antioksidan aktivite kaynağı olan γ -orizanolü uzaklaştırması antioksidan aktivitedeki azalmayı açıklar niteliktedir.

Genel olarak tahılların antioksidan aktivitesi ile içerdiği fenolik madde miktarı arasında doğrudan ilişki bulunmaktadır [65]. Literatürde çimlendirmenin esmer pirincin antioksidan aktivitesi üzerine etkisinin incelendiği sınırlı sayıda çalışma bulunmaktadır [153]. Antioksidan aktivitenin çimlendirme ile arttığının rapor edildiği bu çalışmalarda sodyum hipoklorit uygulamasının bulunmaması ve çimlendirmenin yüksek nem içeren kabinlerde yapılması çimlendirme metodunun antioksidan aktivite üzerine önemli etkisinin bulunduğunu göstermektedir [153,167]. Çimlendirme ile toplam fenolik asit miktarında artışın tespit edildiği bazı çalışmalarda da [59,167,168] benzer çimlendirme yöntemlerinin kullanılmış olması bu düşüncüyü desteklemektedir.

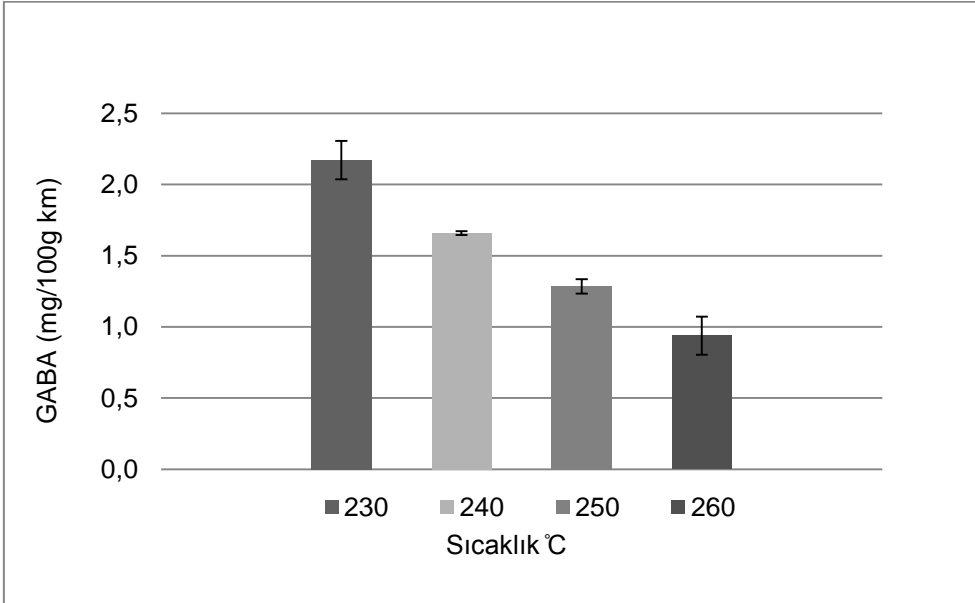
4.4. Basınç Düşürme Metodunun Esmer ve Çimlendirilmiş Esmer Pirincin Biyoaktif Bileşenleri Üzerine Etkisi

Çalışmanın bu kısmında esmer ve çimlendirilmiş esmer pirinçlerden basınç düşürme metodu kullanılarak üretilen kek örneklerinin GABA, γ -orizanol, fitosteroller, yağ asidi kompozisyonu ve antioksidan aktivite içeriklerine dair sonuçlar yer almaktadır. Bu metot ile farklı sıcaklıklarda esmer pirinç kekleri üretilmiş ve biyoaktif bileşenlerin üretim sıcaklığına bağlı olarak nasıl değiştiği incelenmiştir. Ayrıca çimlendirilmiş esmer pirinçlerden 250°C’ de 15 MPa basınçta kekler üretilmiş ve metodun çimlendirilmiş esmer pirinçlerin biyoaktif bileşenleri üzerine etkisi tartışılmıştır.

4.4.1. Basınç Düşürme Metodunun Esmer Pirinç Üzerine Etkisi

4.4.1.1. GABA Miktarında Meydana Gelen Değişim

Basınç düşürme metodu kullanılarak esmer pirinçten farklı sıcaklıklarda üretilen kek örneklerinin GABA değerleri Şekil 4.15’ de gösterilmiştir. Esmer pirinçte tespit edilen GABA miktarı 10,41 mg/100 g km olarak bulunmuştur. Üretim sıcaklığının (230, 240, 250, 260°C) artması ile orantılı olarak GABA miktarında önemli azalmalar (%79, 84, 87, 91) meydana geldiği gözlenmiştir ($p < 0,05$). Üretim sıcaklıklarının GABA’ nın erime sıcaklığından (203°C) çok yüksek olması bu azalmanın sebeplerinden biri olarak düşünülebilir [169].



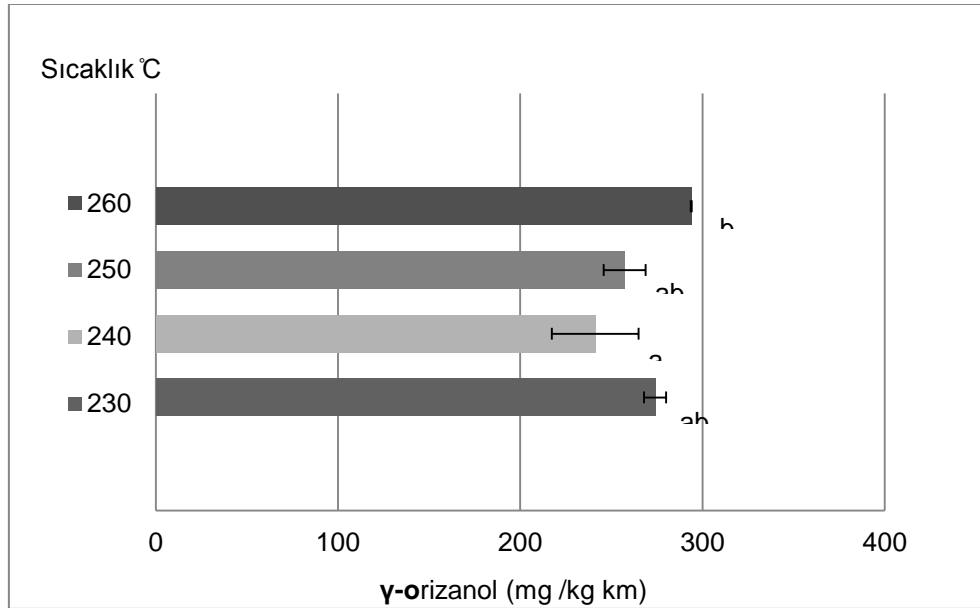
Hata çubukları \pm standart sapma değerlerini vermektedir.

Şekil 4.15. Farklı sıcaklıklarda üretilen esmer pirinç keklerinde GABA düzeyleri

Isıl işlem uygulaması sırasında Maillard reaksiyonu ile GABA' nın ortamda bulunan indirgen şekerlerle tepkimeye girerek enzimatik olmayan esmerleşme ve çeşitli reaksiyon ürünlerinin oluşmasına sebep olduğu bilinmektedir [170]. Bazı gıda ürünlerinde ısı işlem uygulamaları ile yüksek sıcaklıklarda GABA miktarında kaybın olduğu gözlenmektedir [171,172]. Bununla birlikte 100-150°C gibi sıcaklıklarda esmer ve çimlendirilmiş esmer pirinç kullanılarak gerçekleştirilen ekstrüzyon [58] ve kurutma [169] gibi ısı işlem uygulamalarının dikkat çekici miktarda GABA kaybına neden olmadığı görülebilmektedir.

4.4.1.2. Gamma-orizanol Miktarında Meydana Gelen Değişim

Basınç düşürme metodu kullanılarak esmer pirinçten farklı sıcaklıklarda üretilen kek örneklerinin toplam γ -orizanol değişimleri Şekil 4.16' de gösterilmiştir. Bütün sıcaklıklarda üretilen kek örneklerinin γ -orizanol miktarları esmer pirinçten (318,58 mg/kg km) daha düşük bulunmuştur. Bununla birlikte 240°C' den sonra nispeten artma eğilimi gözlenmiştir. En yüksek miktarın (293,8 mg/kg km) 260°C' de üretilen keklerde bulunduğu tespit edilmiştir.



Harfler örnekler arasında anlamlı bir fark olup olmadığını gösterir $p < 0,05$. Hata çubukları \pm standart sapma değerlerini vermektedir.

Şekil 4.16. Farklı sıcaklıklarda üretilen esmer pirinç keklerinde γ -orizanol düzeyleri

Toplam γ -orizanol miktarında meydana gelen yüzde kayıp 230°C' de %14; 240°C' de %24; 250°C' de %19; 260°C' de ise %0,1 olarak hesaplanmıştır. Üretim sırasında esmer pirinçlerin kabarık kek halini almalarının sebebi tahılların içerisinde bulunan suyun ortam koşulları nedeniyle süper ısınmış hale gelmesi ve

tahıl matriksinden kaçarken hava hücreleri meydana getirmesidir. Bu esnada matriksin parçalanması gerçekleşmekte, genleşen hücresel yapılar, incelen hücre duvarları ve gözenekli yapılar oluşmakta ve sıcaklık artışı ile süper ısınmış suyun yaratacağı kabarma miktarı artmaktadır [2,22,24,27,39,173,174]. Süper ısınmış su sıvı halde bulunan sudan daha az polardır ve 250°C' de dielektrik katsayısı oda koşullarındaki metanol ile aynıdır [147,175]. Proses sırasında 240°C' den sonra sıcaklık artışı ile γ -orizanol miktarında artışın gözlenmesi γ -orizanolün ekstrakte edilebilirliğinin artması ile açıklanabilir. Bunda matrikste görülen parçalanma ile aleurone tabakasındaki γ -orizanolün tamamının açığa çıktığı ve süper ısınmış suyun polaritesinin artması ile çözücü gücünün artmasının etkisi olabileceği düşünülmektedir.

Literatürde esmer pirinçte bulunan biyoaktif bileşenlere ilişkin birçok çalışma bulunmasına rağmen bu bileşenlerin, özellikle esmer pirinçten üretilen çerez ve diğer gıda ürünlerinin üretim prosesi ile nasıl değiştiğine ilişkin bilgi yok denecek kadar azdır [8]. Ekstrüzyon pişirme tekniği kullanılarak esmer pirinçten elde edilen ürünlerin γ -orizanol miktarının belirlendiği bir çalışmada %60 kaybın gerçekleştiği bildirilmiştir [150]. Ayrıca pirinç tüketimi için en yaygın ısı işlem uygulaması olan suda pişirme yönteminin de %20' ye yakın kayba neden olduğu rapor edilmiştir [8,176].

Bu çalışmada üretim sıcaklığının değişimi ile esmer pirinçte bulunan γ -orizanol bileşenlerinin (Sikloartenil ferulat, 24-metilen sikloartenil ferulat, kampasteril ferulat, β -sitosteril ferulat) kromatografik alanları baz alınarak hesaplanan yüzde değerleri Çizelge 4.3' de gösterilmiştir.

Çizelge 4.3. Farklı sıcaklıklarda esmer pirinçten üretilen keklerin γ -orizanol bileşenleri

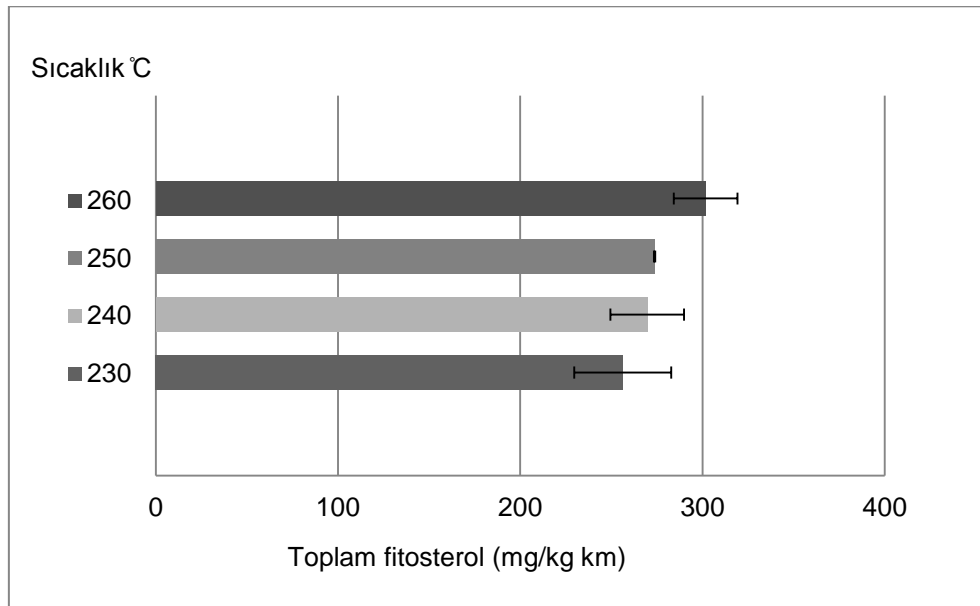
Sıcaklık (°C)	Sikloartenil ferulat (%)	24-metilen sikloartenil ferulat (%)	Kampasteril ferulat (%)	β -sitosteril ferulat (%)
230	36	35	11	18
240	36	34	11	19
250	36	34	11	19
260	36	35	11	18

Sikloartenil ferulat ve 24-metilen sikloartenil ferulat miktarları esmer pirinçte (Çizelge 4.1) olduğu gibi üretilen keklerin tamamında da en fazla bulunan ferulat olarak bulunmuştur. Bunun yanı sıra basınç düşürme metodu ile farklı sıcaklıklarda üretim yapmanın γ -orizanolü oluşturan ferulatların oranlarında önemli değişime sebep olmadığı görülmektedir. Bu durum ferulat bileşiminin prosesten etkilenmediğini göstermektedir.

4.4.1.3. Fitosterol Miktarında Meydana Gelen Değişim

Şekil 4.17' de esmer pirinçten farklı sıcaklıklarda üretilen kek örneklerinin toplam sterol miktarı değişimi gösterilmiştir. Bu steroller kampasterol, stigmasterol, betasitosterol, sikloartenol ve 24-metilsikloartenoldür. Örnekler arasındaki farklılık istatistiki olarak anlamlı bulunmamıştır ($p>0,05$). Fakat sıcaklık artışı ile sterol miktarında nispeten artış olduğu gözlenmektedir.

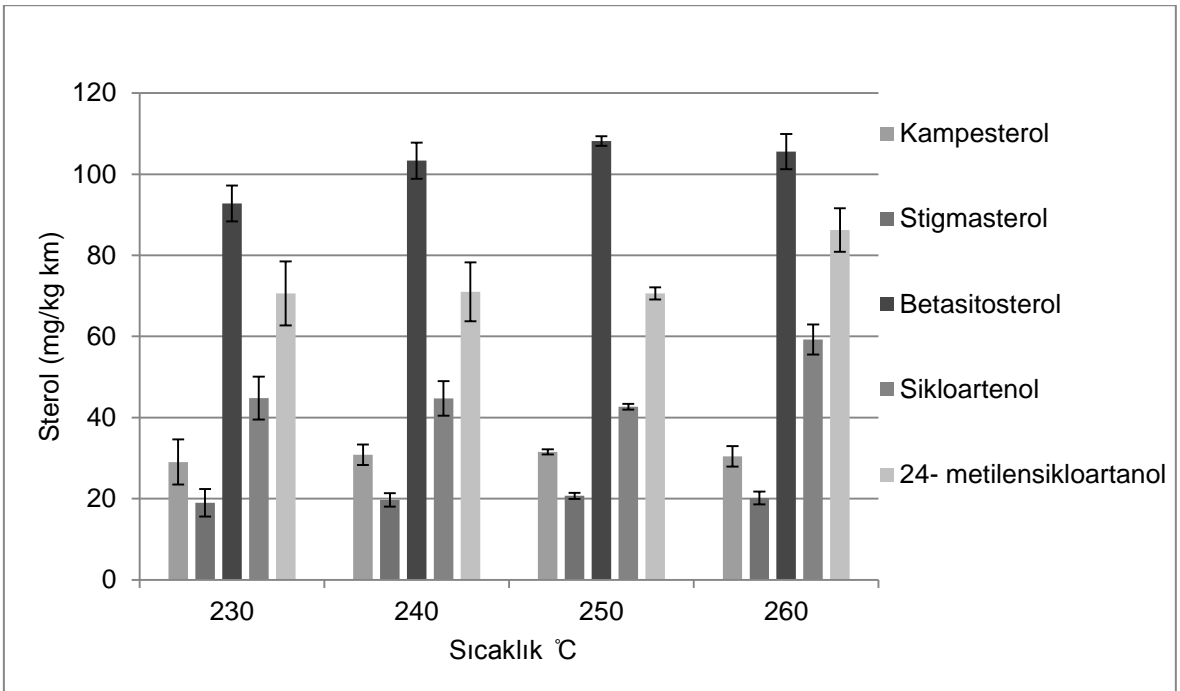
Steroller 100°C ' nin altında stabil olmalarına rağmen 200°C üzerindeki ısı işlemlerde kısmen okside olmakta [177] ve sterol oksidasyon ürünlerinden bazıları ateroskleroza sebep olmakla birlikte, sitotoksik ve mutajenik etki gösterebilmektedirler [178–180]. 230 , 240 , 250 , 260°C ' de üretilen keklerde meydana gelen sterol kaybı sırası ile %21, 17, 15, 7 olarak hesaplanmıştır. Yüksek sıcaklıklarda üretilen bu keklerin sterol kayıplarının az olması ürünün biyoaktivitesi açısından önemli bir sonuçtur.



Hata çubukları \pm standart sapma değerlerini vermektedir.

Şekil 4.17. Farklı sıcaklıklarda esmer pirinçten üretilen keklerin toplam fitosterol değişimi

Aynı şekilde esmer pirinçten üretilen keklerin toplam fitosterol içeriğini oluşturan kampasterol, stigmasterol, betasitosterol, sikloartenol ve 24-metilsikloartenol bileşenlerinin miktarları Şekil 4.18’ de gösterilmiştir. Üretim sıcaklığının değişmesiyle sterol miktarlarında ve oranlarında dikkat çekici bir değişim gözlenmemiştir. Bütün örneklerde sterol miktarları büyükten küçüğe doğru şu şekildedir; betasitosterol, 24-metilsikloartenol, sikloartenol, kampasterol, stigmasterol. Toplam steroldeki kaybın γ -orizanol kaybında olduğu gibi 260°C’ de en az (%7) gerçekleşmesi matriksin parçalanarak daha fazla sterolün açığa çıkması ve bunun sonucu olarak ekstrakte edilebilirliğinin artmasından kaynaklanabilir. Şekil 2.8’ de görüldüğü gibi 260°C’ de kimyasal yapıları benzer olan 24-metilsikloartenol ve sikloartenol oranında artışlar görülmesi dikkat çekicidir.



Hata çubukları \pm standart sapma değerlerini vermektedir.

Şekil 4.18. Farklı sıcaklıklarda esmer pirinçten üretilen keklerin kampesterol, stigmasterol, betasitosterol, sikloartenol ve 24-metilsikloartenol miktarları değişimi

4.4.1.4. Yağ Asidi Kompozisyonunda Meydana Gelen Değişim

Esmer pirinçten 230, 240, 250 ve 260°C’ de üretilen keklerin trigliseritlerinde bulunan yağ asitleri yağ asidi metil esterleri olarak analiz edilmiş ve Çizelge 4.4’ de

gösterilmiştir. Bütün üretim sıcaklıklarında keklerin linoleik (C18:2), oleik (C18:1) ve palmitik asit (C16:0) değerleri diğer yağ asitlerine kıyasla baskın olarak bulunmuştur. Geri kalan yağ asitlerinin oranlarının ise önemsenmeyecek kadar az olduğu görülmüştür. Çizelge 4.2' te verilen esmer pirincin yağ asidi profili ile basınç düşürme metodu ile farklı sıcaklıklarda üretilmiş keklerdeki yağ asidi profili (Çizelge 4.4) karşılaştırıldığında pirinç keki üretiminin ürünündeki yağ asidi kompozisyonuna bir etkisinin olmadığı gözlenmiştir. Benzer şekilde ekstrüzyon pişirme tekniği ile yulaf unu kullanılarak 120, 150, 180°C' de gerçekleştirilen üretimin yağ asidi kompozisyonunda bir değişikliğe sebep olmadığı rapor edilmiştir [181].

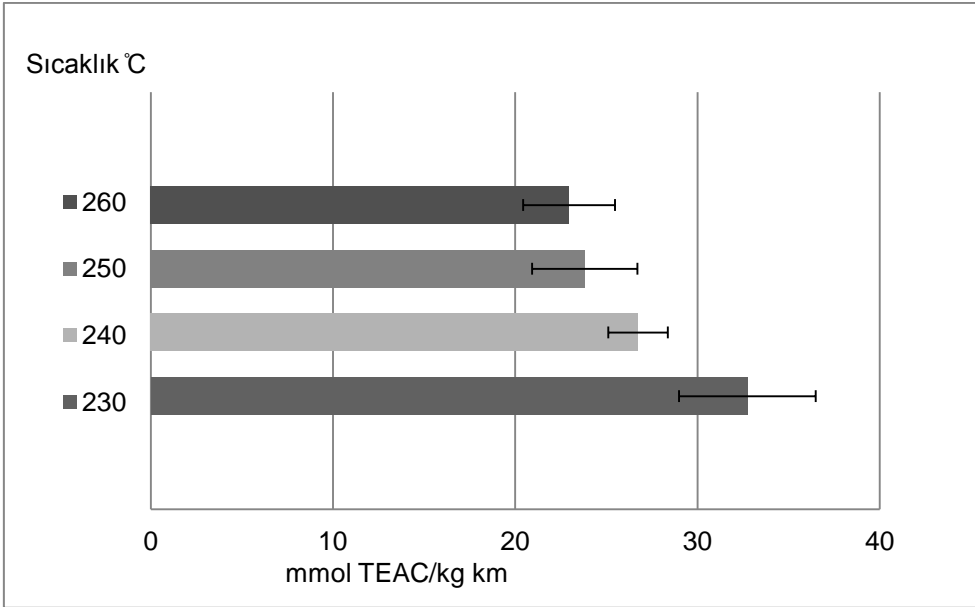
Çizelge 4.4. Farklı sıcaklıklarda esmer pirinçten üretilen kek örneklerinin trigliseritlerinde bulunan yağ asitleri kompozisyonu (%) değişimi

	230	240	250	260 (°C)
C14:0	0,4 ± 0,02	0,4 ± 0,01	0,4 ± 0,01	0,5 ± 0,02
C16:0	19,4 ± 0,02	19,2 ± 0,09	18,6 ± 0,28	19,7 ± 0,33
C18:0	1,7 ± 0,02	1,7 ± 0,04	1,6 ± 0,04	1,6 ± 0,03
C18:1	35,2 ± 0,11	35,1 ± 0,28	37,5 ± 1,06	34,6 ± 0,27
C18:2	39,4 ± 0,29	39,5 ± 0,25	37,8 ± 0,92	39,0 ± 0,51
C18:3	1,7 ± 0,11	1,8 ± 0,06	1,8 ± 0,08	2,0 ± 0,11
C20:0	0,7 ± 0,05	0,8 ± 0,02	0,7 ± 0,04	0,9 ± 0,06
C20:1	0,6 ± 0,04	0,6 ± 0,01	0,6 ± 0,03	0,7 ± 0,04
C22:0	0,4 ± 0,03	0,4 ± 0,01	0,4 ± 0,02	0,4 ± 0,04
C24:0	0,6 ± 0,02	0,6 ± 0,01	0,6 ± 0,01	0,7 ± 0,02

± standart sapma değerlerini vermektedir.

4.4.1.5. Antioksidan Aktivitede Meydana Gelen Değişim

Esmer pirinçten basınç düşürme metodu ile 230, 240, 250, 260°C' de üretilen keklerin toplam antioksidan kapasitelerinin değişimi Şekil 4.19' de gösterilmiştir. En yüksek antioksidan kapasiteye sahip örneklerin 230°C' de üretilen esmer pirinç kekleri (32,74 mmol TEAK/kg km) olduğu tespit edilmiştir. 240, 250, 260°C' de üretilen keklerin (26,74; 23,81; 22,95 mmol TEAK/kg km) antioksidan aktivitelerinin sıcaklık artışı ile zayıf bir biçimde azaldığı görülmüştür. Antioksidan aktivite değeri 53,29 (mmol TEAK/kg km) olan esmer pirinçten basınç düşürme metodu ile kabarmış kek üretiminin antioksidan aktivitede önemli ölçüde azalmaya sebep olduğu görülmektedir.



Hata çubukları \pm standart sapma değerlerini vermektedir.

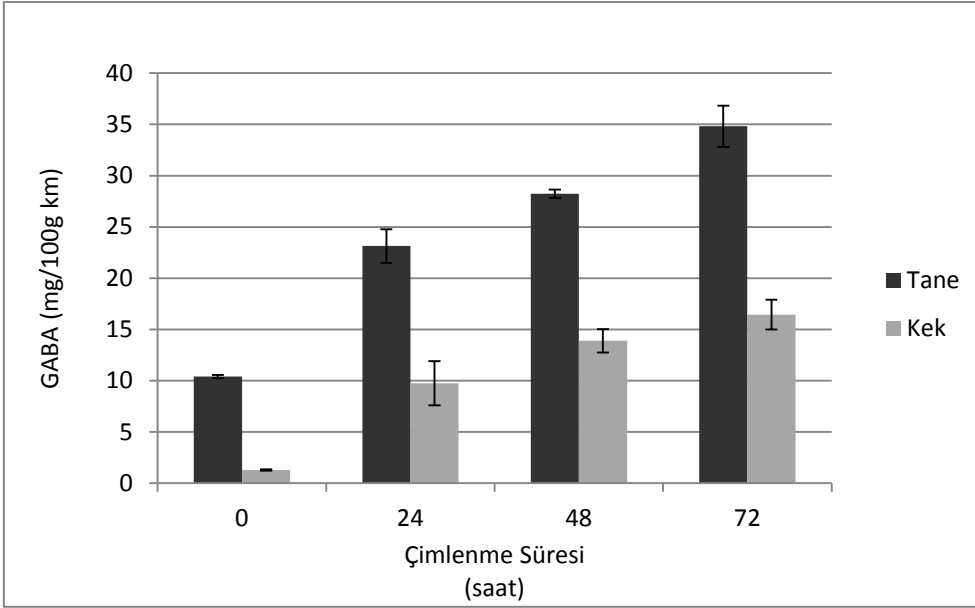
Şekil 4.19. Farklı sıcaklıklarda esmer pirinçten üretilen keklerin toplam antioksidan aktivite değişimleri

Esmer pirincin antioksidan aktivitesi çoğunlukla kepeğinde bulunan γ -orizanol ile birlikte, ferulik asit, γ -tokoferol, α -tokoferol, α -tokotrienol gibi bileşenlerden kaynaklanmaktadır [153]. Ekstrüzyon gibi termal prosesler antioksidanların yapısında bozulmaya neden olabilmektedir [167].

4.4.2. Basınç Düşürme Metodunun Çimlendirilmiş Esmer Pirinç Üzerine Etkisi

4.4.2.1. GABA Miktarında Meydana Gelen Değişim

Çimlendirilmiş esmer pirinçlerin ve bu pirinçlerden 250°C' de üretilen keklerin GABA miktarındaki değişim Şekil 4.20' de gösterilmiştir. Basınç düşürme metodu ile kek üretiminin GABA miktarında azalmaya sebep olduğu gözlenmiştir. Kek örnekleri arasında en yüksek GABA miktarı 72 saat çimlendirilmiş esmer pirinç kekinde (16,44 mg/100 g km) ve en düşük GABA miktarı ise çimlendirilmemiş esmer pirinç kekinde (1,29 mg/100 g km) tespit edilmiştir.



Hata çubukları \pm standart sapma değerlerini vermektedir.

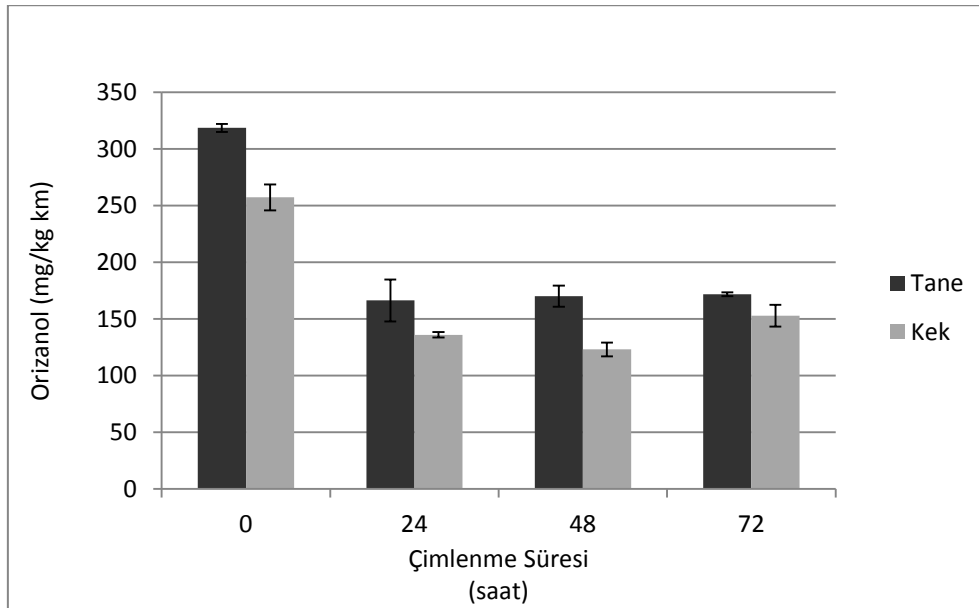
Şekil 4.20. 0, 24, 48, 72 saat çimlendirilmiş esmer pirinç tanelerinin ve bu tanelerden 250°C' de üretilen keklerin GABA değerleri

Yapılan bir çalışmada farelere günlük 4 mg GABA verilmesiyle tansiyonda düşüşün gerçekleştiği rapor edilmiştir [182]. Orta ve yüksek tansiyon hastalarına 10 mg GABA içeren fermente süt ürününün günlük olarak verildiği başka bir çalışmada da hastaların tansiyonunda anlamlı ($p < 0,01$) bir düşüşün gerçekleştiği ve herhangi bir yan etkinin tespit edilmediği gösterilmiştir [88]. Bu nedenle 72 saat çimlendirilmiş esmer pirinçten üretilen keklerin günlük 100 g tüketiminin GABA' nın tansiyon üzerine etkisini ortaya çıkarabileceği düşünülebilir. Bu ürünün günde bir paketinin tüketilmesi halinde tansiyonun ayarlanabileceği ön görülebilir. Bütün pirinçlerde 250°C' de basınç düşürme metodunun uygulanması %50' den fazla kayba neden olmuştur. Çimlendirilmemiş esmer pirinç keki üretiminde %88 ve 24,

48, 72 saat çimlendirilmiş esmer pirinç keki üretiminde ise sırasıyla %58, 51, 53 GABA kaybının gerçekleştiği belirlenmiştir. Gıdalarda ısıl işlem uygulamaları sırasında indirgen şekerlerle serbest amino asitler tepkimeye girerek Maillard reaksiyonuna sebep olabilmektedir [183–185]. Yapılan çalışmalar çimlendirme sırasında nişastanın hidrolize olduğu ve indirgen şeker miktarında belirgin artışın gerçekleştiğini göstermektedir [9,62,95,162].

4.4.2.2. Gamma-orizanol Miktarında Meydana Gelen Değişim

Basınç düşürme metodu ile 250°C’ de çimlendirilmiş esmer pirinçler kullanılarak üretilen keklerin ve çimlendirilmiş esmer pirinçlerin toplam γ -orizanol miktarları değişimi Şekil 4.21’ da verilmiştir. En yüksek γ -orizanol miktarına sahip kek örneği çimlendirilmemiş esmer pirinçten üretilen kek (257,33 mg/kg km) olmuştur ($p < 0,05$). Çimlenmiş esmer pirinçlerden üretilen keklerde ise en yüksek değer 72 saat çimlenmiş esmer pirinçten üretilen kek (152,96 mg/kg km) örneklerinde bulunmuştur. En fazla γ -orizanol kaybı oranı 48 saat çimlenmiş esmer pirinç keki üretimi ile gerçekleşmiştir. En az kayıp ise 72 saat çimlenmiş esmer pirinç kek üretiminde gözlenmiştir.



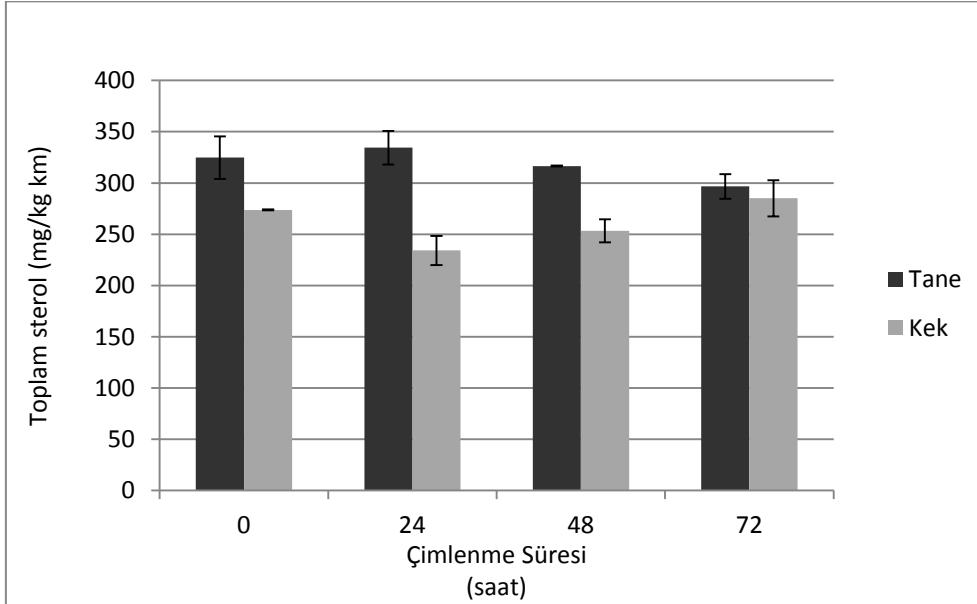
Hata çubukları \pm standart sapma değerlerini vermektedir.

Şekil 4.21. 0, 24, 48, 72 saat çimlendirilmiş esmer pirinç tanelerin ve bu tanelerden 250°C’ de üretilen keklerin toplam γ -orizanol değerleri

Bütün örneklerde termal etkinin γ -orizanol üzerine etkisinin aynı olduğu gözlenmiştir.

4.4.2.3. Fitosterol Miktarında Meydana Gelen Değişim

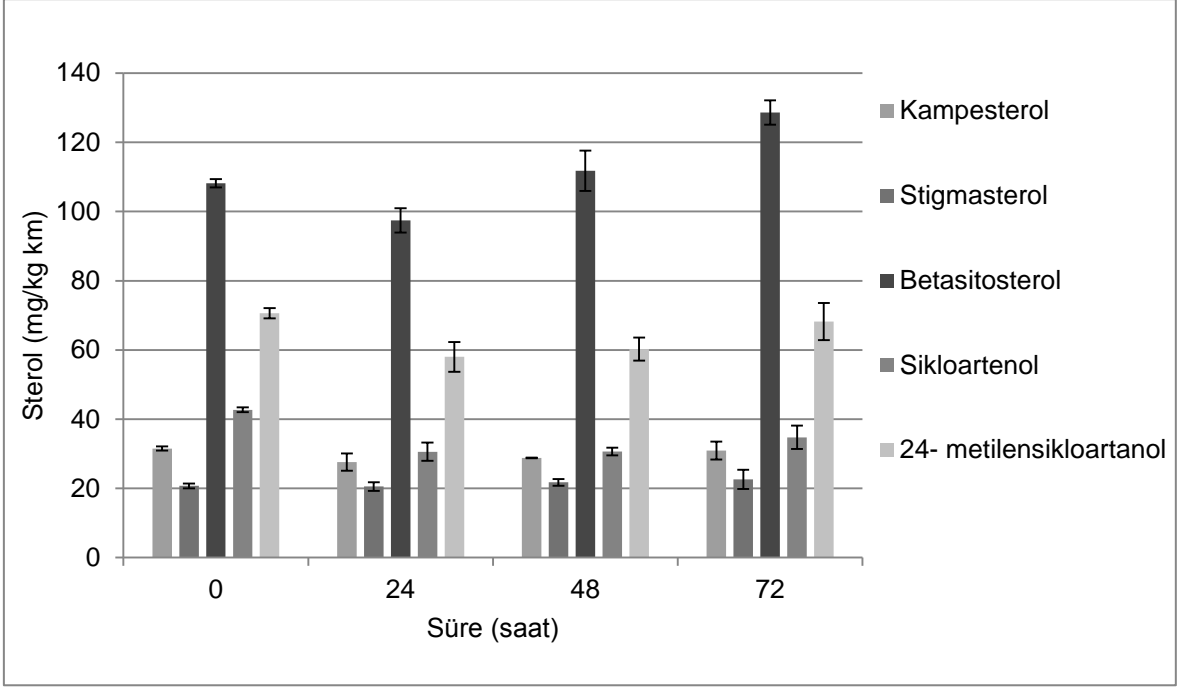
Çimlendirilmiş esmer pirinçlerin ve bu pirinçlerden 250°C' de üretilen keklerin kampasterol, stigmasterol, betasitosterol, sikloartenol ve 24-metilsikloartenolden oluşan toplam sterol miktarı değişimi Şekil 4.22' de gösterilmiştir. 0 ve 72 saat çimlendirilmiş esmer pirinçten üretilen kek örneklerinde tespit edilen toplam sterol miktarı istatistiki açıdan farklılık göstermemiştir ($p>0,05$) ve örnekler arasında en yüksek ortalamalara sahip olanlardır. 24, 48, 72 saat çimlendirilmiş esmer pirinçlerden üretilen keklerin toplam sterol miktarlarının basınç düşürme metodu ile azaldığı görülmektedir. Örnekler arasında basınç düşürme metodundan en fazla etkilenenin 24 saat çimlendirilmiş esmer pirinçten üretilen kekler olduğu belirlenmiştir. Ayrıca çimlendirme süresinin artmasıyla üretim metodunun sterol kaybına olan etkisinin azaldığı görülmektedir.



Hata çubukları \pm standart sapma değerlerini vermektedir.

Şekil 4.22. 0, 24, 48, 72 saat çimlendirilmiş esmer pirinç tanelerinin ve bu tanelerden 250°C' de üretilen keklerin toplam sterol değerleri

250°C' de üretilen keklerin toplam fitosterol içeriğini oluşturan kampasterol, stigmasterol, betasitosterol, sikloartenol ve 24-metilsikloartenol bileşenlerinin miktarları Şekil 4.23' de gösterilmiştir. Sterol düzeyleri büyükten küçüğe doğru şu şekildedir; betasitosterol, 24-metilsikloartenol, sikloartenol, kampasterol, stigmasterol. Çimlendirme süresinin artmasıyla üretim metodunun sterol kaybına olan etkisinin azalması betasitosterolden kaynaklanabilir.



Hata çubukları \pm standart sapma değerlerini vermektedir.

Şekil 4.23. 250°C' de çimlendirilmiş esmer pirinçten üretilen keklerin kampasterol, stigmasterol, betasitosterol, sikloartenol ve 24-metilsikloartenol miktarları değişimi

4.4.2.4. Yağ Asidi Kompozisyonunda Meydana Gelen Değişim

Çimlendirilmiş esmer pirinçlerden 250°C' de üretilen keklerin trigliseritlerinin yağ asidi kompozisyonu Çizelge 4.5' de gösterilmiştir. Çizelge 4.2 ve Çizelge 4.4' de incelenen örneklerde olduğu gibi bu keklerde de linoleik (C18:2), oleik (C18:1) ve palmitik asit (C16:0) değerleri diğer yağ asitlerine kıyasla baskın olarak bulunmuştur. Geri kalan yağ asitlerinin oranları ise değişmemiştir. Bu çalışmaya göre basınç düşürme metodu ile kek üretme işleminin esmer pirinç ve çimlendirilmiş esmer pirinç trigliseritlerinin yağ asidi kompozisyonu üzerine dikkat çekici bir etkisinin olmadığı görülmektedir.

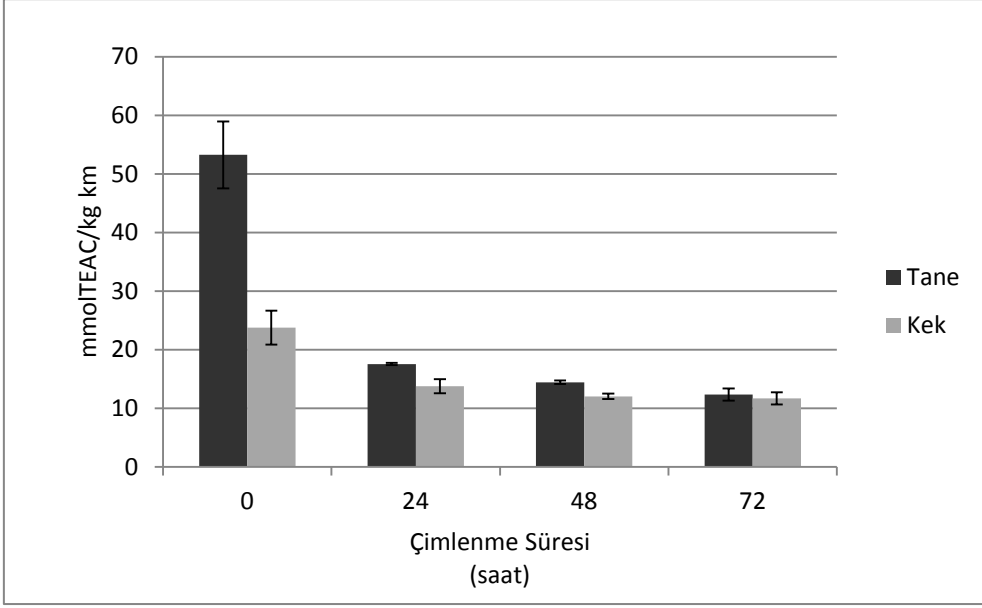
Çizelge 4.5. Çimlendirilmiş esmer pirinçlerden 250°C’ de üretilen kek örneklerinin trigliseritlerinde bulunan yağ asitleri kompozisyonu (%) değişimi

	0	24	48	72 (saat)
C14:0	0,4 ± 0,01	0,5 ± 0,01	0,5 ± 0,02	0,5 ± 0,02
C16:0	18,6 ± 0,28	19,7 ± 0,15	20,2 ± 0,16	20,0 ± 0,31
C18:0	1,6 ± 0,04	1,7 ± 0,05	1,7 ± 0,03	1,8 ± 0,05
C18:1	37,5 ± 1,06	34,7 ± 0,10	34,4 ± 0,33	34,6 ± 0,24
C18:2	37,8 ± 0,92	38,9 ± 0,18	38,5 ± 0,32	38,8 ± 0,39
C18:3	1,8 ± 0,08	2,0 ± 0,05	2,1 ± 0,11	2,0 ± 0,10
C20:0	0,7 ± 0,04	0,8 ± 0,03	0,9 ± 0,04	0,8 ± 0,05
C20:1	0,6 ± 0,03	0,7 ± 0,02	0,7 ± 0,05	0,6 ± 0,04
C22:0	0,4 ± 0,02	0,4 ± 0,01	0,4 ± 0,03	0,4 ± 0,02
C24:0	0,6 ± 0,01	0,6 ± 0,02	0,6 ± 0,04	0,6 ± 0,04

± standart sapma değerlerini vermektedir.

4.4.2.5. Antioksidan Aktivitede Meydana Gelen Değişim

Çimlendirilmiş esmer pirinçten 250°C’ de üretilen kek örneklerinin toplam antioksidan aktivite değişimleri Şekil 4.24’ de gösterilmiştir. Basınç düşürme metodunun kek üretiminde antioksidan aktivitede azalmaya neden olduğu tespit edilmiştir. En yüksek azalma esmer pirinç keki üretiminde gerçekleşmiştir. Bu üretimde antioksidan aktivite değeri 53,29 (mmol TEAK/kg km)’ dan 23,81 (mmol TEAK/kg km)’ e düşmüştür. Esmer pirinçten üretilen keklerin toplam antioksidan aktivitesi örnekler arasında en yüksek bulunmuştur. 24, 48, 72 saat çimlendirilmiş esmer pirinç keklerinin antioksidan aktivite değerleri ise sırası ile 13,80; 12,07; 11,70 (mmol TEAK/kg km)’ dir. Sonuç olarak kullanılan çimlendirme uygulaması ile basınç düşürme metodu esmer pirincin antioksidan aktivitesine olumsuz etki göstermektedir.



Hata çubukları \pm standart sapma değerlerini vermektedir.

Şekil 4.24. 0, 24, 48, 72 saat çimlendirilmiş esmer pirinç tanelerinin ve bu tanelerden 250°C' de üretilen keklerin toplam antioksidan aktivite değerleri

5. SONUÇ VE TARTIŞMA

Bu tez kapsamında esmer pirinç ve farklı sürelerde (24, 48, 72 saat) çimlendirilmiş esmer pirinçten basınç düşürme metoduyla çerez olarak tüketilebilen kek üretimi gerçekleştirilmiştir. Çimlendirmenin ve 250°C' de kek üretiminin esmer pirinçte bulunan GABA, γ -orizanol miktarı ve γ -orizanol kompozisyonu, toplam fitosterol miktarı ve fitosterol kompozisyonu, yağ asidi kompozisyonu ve antioksidan aktiviteye etkileri araştırılmıştır. Ayrıca esmer pirinçten farklı sıcaklıklarda (230, 240, 250, 260°C) kek üretimi gerçekleştirilmiş ve sıcaklığın GABA, γ -orizanol miktarı ve γ -orizanol kompozisyonu, toplam fitosterol miktarı ve fitosterol kompozisyonu, yağ asidi kompozisyonu ve antioksidan aktivite üzerine etkisi incelenmiştir.

Bilinen en hızlı ve basit gıda üretim proseslerinden biri olan basınç düşürme metodu, çerez üretimi için oldukça uygun bir yöntemdir. Tez kapsamında elde edilen sonuçlara göre basınç düşürme metodu ile esmer pirinçten kek üretimi GABA miktarında belirgin bir azalmaya neden olmakta ve üretim sıcaklığının artması (260°C, ~%91) ile molekülün bozunması da artmaktadır.

Esmer pirinçte bulunan GABA çimlendirme süresince artış göstermiş ve 72 saatlik çimlendirme sonunda başlangıçtaki değerin yaklaşık 3 katına ulaşmıştır. Bu çimlendirilmiş pirinçten üretilen keklerde (250°C) ise kayıp ~%53 oranında gerçekleşmiştir. 250°C'de üretilen esmer pirinç keki ve çimlendirilmiş esmer pirinç keklerinde gerçekleşen GABA kayıplarının farklı olması (%88 ve %53) çimlendirmenin matrikste meydana gelen değişim ile açıklanabilir.

Çimlendirmenin ilk 24 saatinden itibaren esmer pirinçlerde GABA artışı gözlenmiş ve artış 72 saat boyunca devam etmiştir. Bu durum daha uzun süreli çimlendirme ile daha yüksek GABA artışı sağlanabileceğini göstermektedir.

72 saatlik çimlendirme sonunda gerçekleşen GABA artışı, yüksek sıcaklığın neden olduğu kayba rağmen, bu keklerin fonksiyonel gıda olarak kabul edilmesine yetecek düzeydedir. Günlük 10 mg GABA tüketiminin kan basıncını düzenlemeye yardımcı olduğu belirtildiğinden dolayı bu çalışmada üretilen keklerden günlük 100g yenilmesi önerilebilir.

Bu çalışmada çimlendirme işlemiyle orizanol miktarında azalma gözlenmiştir. Çimlendirmenin 24.-72. saatleri arasında γ -orizanol miktarında dikkat çekici bir değişiklik tespit edilememiştir. Bu sonuçlar, azalmanın çimlendirme öncesinde yüzey sterilizasyonu amacı ile uygulanan sodyum hipoklorit uygulamasının yarattığı alkali ortamdan kaynaklandığını düşündürmektedir. Literatürde yer alan ve sodyum hipoklorit uygulamasının bulunmadığı çimlendirmelerde esmer pirinçteki γ -orizanol miktarında artış olduğu belirtilmektedir [106,153]. γ -orizanol miktarındaki kaybı önlemek için çimlendirmede alkali uygulamasının uygun olmadığı anlaşılmıştır. Yüzey sterilizasyonu için farklı bir ajanın kullanılması gereklidir.

Kek üretiminin de γ -orizanol kaybına neden olduğu ancak 240°C ' den itibaren kaybın azaldığı ve 260°C ' de γ -orizanol kaybının %0,1 olduğu gözlenmiştir. γ -orizanol kaybındaki bu azalış yüksek sıcaklıkta γ -orizanol ekstraktibilesinde meydana gelen bir artışla açıklanabilir. Basınç düşürme metodunun üretim sıcaklığının artması ile matrikste hücreler genleşmekte, hücre duvarları incelmekte ve gözenekli yapılar artmaktadır. Bunlara ek olarak matriksteki süper ısınmış suyun sıcaklık artışı ile çözücü gücünün artmasına bağlı olarak ekstraktibilesinin arttığı düşünülmektedir. Bu nedenle esmer pirinç keki üretiminde γ -orizanol miktarı açısından yüksek sıcaklıkta üretimin gerçekleşmesi önerilmektedir.

γ -orizanolün kompozisyonunu oluşturan 5 temel steril ferulat oranının çimlendirme ve kek üretimi ile değişimi incelenmiştir. Çimlendirmenin ilk 24 saatinde ferulat oranları sabit kalmıştır. 72 saatlik çimlendirmenin sonunda sikloartenil ferulat ve β -sitosteril ferulat azalırken, kampasteril ferulat ve 24-metilensikloartenil ferulat miktarında artış gözlenmiştir. Basınç düşürme metodunun ise steril ferulat oranlarına herhangi etkisi gözlenmemiştir. Bu sonuçlar her iki proses için literatürde steril ferulat bileşiminin nasıl etkilendiğine ilişkin çalışma bulunmadığından ilk olma özelliği taşımaktadır.

Steroller bitki hücrelerinin duvarlarının fizikokimyasal özelliklerini önemli ölçüde etkileyen bileşenlerdir. Bu çalışmada çimlendirme ile esmer pirincin toplam sterol miktarında ve sterol kompozisyonunda genel olarak önemli bir değişimin gerçekleşmediği gözlenmiştir. Çimlenmenin 24. saati sonunda sadece betasitosterol miktarında bir artış gözlenmiştir. Sterollerin sağlık üzerine olumlu

etkileri düşünülürken toplam sterol miktarında kaybın gerçekleşmemesi olumlu bir sonuçtur. Basınç düşürme metodu ile kek üretiminin γ -orizanolde olduğu gibi toplam sterol miktarında da kayba neden olduğu ancak üretim sıcaklığı artışı ile kaybın azaldığı görülmüştür. Bu sonuçlar da matriks yapısının değişmesinin ve süper ısınmış suyun çözücü gücünün artmasının ekstraktibilite artışına neden olduğu görüşünü doğrular niteliktedir. Basınç düşürme metodunun sıcaklık artışı ile sterol kompozisyonuna etkisi olduğu ve 260°C' de gerçekleştirilen üretimin toplam sterol miktarında azalmaya neden olurken sikloartenol ve 24-metilsikloartenol miktarında artış görülmüştür. Literatürde benzer gıda üretim proseslerinde sterol miktarlarının nasıl değiştiğine ilişkin sınırlı veri bulunmasından dolayı karşılaştırma yapılamamakta ve bu sonuçlar literatüre katkısı açısından önem taşımaktadır.

Ayrıca tez kapsamında çimlendirme ve basınç düşürme metodu ile kek üretimi süreçlerinde toplam antioksidan aktivitedeki değişim de incelenmiştir. Çimlenme ile toplam antioksidan aktivitede önemli ölçüde azalma meydana gelmiştir. Uygulanan çimlendirme yöntemi ile γ -orizanol miktarında meydana gelen azalma antioksidan aktivitede azalmaya neden olmuştur. Bu nedenle antioksidan aktivite için farklı çimlendirme yöntemlerinin araştırılması önerilmektedir. Aynı şekilde basınç düşürme metodu ile kek üretiminin de antioksidan aktivitede azalmaya neden olduğu görülmüştür.

Esmer pirincin çimlenmesi ve çimlenmiş tanelerden kek üretimi prosesleri sırasında trigliseritlerinin yağ asidi kompozisyonlarında önemli değişiklikler gözlenmemiştir.

Bu tez çalışması sonucunda esmer pirincin çimlendirilmesi ve basınç düşürme metodu ile kek üretimi sonunda GABA, γ -orizanol ve fitosterol içerikleri bakımından fonksiyonel bir çerez ürünü üretilebileceği gösterilmiştir. Esmer pirinç keki üretimi için 72 saatlik çimlendirme ve 250°C' de üretim optimum koşullar olarak belirlenmiştir. Bu koşullarda üretilen keklerin duyu kalitesi de çerez ürünü olarak tüketilebilmesi açısından uygundur.

KAYNAKLAR

- [1] Thakur, S., Saxena, D.C., Formulation of Extruded Snack Food (Gum Based Cereal–Pulse Blend): Optimization of Ingredients Levels Using Response Surface Methodology, *LWT - Food Science and Technology*, 33, 354–361, **2000**.
- [2] Suksomboon, A., Limroongreungrat, K., Sangnark, A., Thititumjariya, K., Original article Effect of extrusion conditions on the physicochemical properties of a snack made from purple rice (Hom Nil) and soybean flour blend. *International Journal of Food Science & Technology*, 46, 201–208, **2011**.
- [3] Rodríguez-miranda, J., Ruiz-lópez, I.I., Herman-lara, E., Martínez-sánchez, C.E., Delgado-licon, E., Development of extruded snacks using taro (*Colocasia esculenta*) and nixtamalized maize (*Zea mays*) flour blends, *LWT - Food Science and Technology*, 44, 673–680, **2011**.
- [4] Singh, J., Kaur, L., Mccarthy, O.J., Moughan, P.J., Singh, H., Development and characterization of extruded snacks from New Zealand Taewa (Maori potato) flours, *Food Research International*, 42, 666–673, **2009**.
- [5] Ozer, E.A., Herken, E.N., Guzel, S., Ainsworth, P., et al., Effect of extrusion process on the antioxidant activity and total phenolics in a nutritious snack food, *International Journal of Food Science and Technology*, 41, 289–293, **2006**.
- [6] Hossain, M.A., Shin, C.-G., Development of puffed ginseng-rice snack from ginseng powder and map rice flour using steam and compression process, *Journal of Food Science and Technology*, 50, 399–403, **2012**.
- [7] Hsieh, F., Huff, E., Peng, I.C., Marek, S.W., Puffing of Rice Cakes as Influenced by Tempering and Heating Conditions, *Journal of Food Science*, 54, 1310–1312, **1989**.
- [8] Simone, C. De, Iglesias, C., Louro, I., Kawassaki, F., et al., Effects of parboiling , storage and cooking on the levels of tocopherols , tocotrienols and γ -oryzanol in brown rice (*Oryza sativa* L .), *FRIN*, 50, 676–681, **2013**.
- [9] Charoenthaikij, P., Jangchud, K., Jangchud, A., Piyachomkwan, K., et al., Germination conditions affect physicochemical properties of germinated brown rice flour, *Journal of food science*, 74, C658–65, **2009**.
- [10] Sakamoto, S., Hayashi, T., Hayashi, K., Murai, F., et al., Pre-germinated brown rice could enhance maternal mental health and immunity during lactation, *European journal of nutrition*, 46, 391–6, **2007**.
- [11] Zhang, R., Lu, H., Tian, S., Yin, J., et al., Chemico-Biological Interactions Protective effects of pre-germinated brown rice diet on low levels of Pb-induced learning and memory deficits in developing rat, *Chemico-Biological Interactions*, 184, 484–491, **2010**.
- [12] Miura, D., Ito, Y., Mizukuchi, A., Kise, M., et al., Hypocholesterolemic action of pre-germinated brown rice in hepatoma-bearing rats, *Life Sciences*, 79, 259–264, **2006**.

- [13] Shelp, B.J., Mullen, R.T., Waller, J.C., Compartmentation of GABA metabolism raises intriguing questions, *Trends in plant science*, 17, 57–9, **2012**.
- [14] Kim, H., Functional foods and the biomedicalisation of everyday life: a case of germinated brown rice, *Sociology of health & illness*, xx, 1–16, **2012**.
- [15] Min, S., Kim, Y., Han, J., *Food Packaging and Shelf Life*, CRC Press, 339–352, **2009**.
- [16] Seighman, J., *Snack Foods Processing*, CRC Press, **2001**.
- [17] Heavey, S., U.S. childhood obesity fight sees some success-group. *Reuters* **2013**, <http://www.reuters.com/article/2013/03/07/usa-obesity-idUSL1N0BZASE20130307>.
- [18] Riaz, M., *Handbook of Food Science, Technology, and Engineering, Volume Four*, CRC Press, 168(3)–168(5), **2005**.
- [19] Nath, A., Chattopadhyay, P.K., Majumdar, G.C., High temperature short time air puffed ready-to-eat (RTE) potato snacks: Process parameter optimization, *Journal of Food Engineering*, 80, 770–780, **2007**.
- [20] Purlis, E., in: Ahmed J, Shafiur Rahman M (Eds.), *Handbook of Food Process Design*, Wiley-Blackwell, Oxford, UK, 749–751, **2012**.
- [21] Taylor, J.R.N., Emmambux, M.N., *Beverages FDBBT-G-FCP and (Ed.)*, Academic Press, San Diego, 336–338, **2008**.
- [22] Mariotti, M., Alamprese, C., Pagani, M. a. A., Lucisano, M., Effect of puffing on ultrastructure and physical characteristics of cereal grains and flours *Journal of Cereal Science*, 43, 47–56, **2006**.
- [23] Lu, S., Lin, T.-C., *Snack Foods Processing*, CRC Press, 447–449, **2001**.
- [24] Sharma, J.K., *The Structure and Properties of Puffed Rice Cakes*, Doktora Tezi, RMIT University, **2012**.
- [25] Ben, B., Lamy, C., Andre, P., Allaf, K., Effect of instant controlled pressure drop treatments on the oligosaccharides extractability and microstructure of Tephrosia purpurea seeds, *Journal of Chromatography A*, 1213, 118–124, **2008**.
- [26] İbanoğlu, Ş., Ainsworth, P., Özer, E.A., Plunkett, A., Physical and sensory evaluation of a nutritionally balanced gluten-free extruded snack, *Journal of Food Engineering*, 75, 469–472, **2006**.
- [27] Lazou, A., Krokida, M., Structural and textural characterization of corn–lentil extruded snacks, *Journal of Food Engineering*, 100, 392–408, **2010**.
- [28] Glenn, G.M., Imam, S.H., Orts, W.J., Starch-based foam composite materials: Processing and bioproducts, *MRS BULLETIN*, 36, 696–702, **2011**.
- [29] Huber, G., *Snack Foods Processing*, CRC Press, 216-250, **2001**.
- [30] Özer, E., İbanoğlu, Ş., Ainsworth, P., Yağmur, C., Expansion characteristics of a nutritious extruded snack food using response surface methodology, *European Food Research and Technology*, 218, 474–479, **2004**.

- [31] Brennan, M.A., Derbyshire, E., Tiwari, B.K., Brennan, C.S., Ready-to-eat snack products: the role of extrusion technology in developing consumer acceptable and nutritious snacks, *International Journal of Food Science & Technology*, n/a–n/a, **2013**.
- [32] Bradshaw, I.J., Kennedy, J.F., Starch: Chemistry and technology, 2nd edition edited by R. L. Whistler, J. N. BeMiller and E. F. Paschall, Academic Press, Orlando, Florida, 736, **1984**.
- [33] Klamczynski, A.P., Knuckles, B.E., Glenn, G.M., Puffing and jet cooking affect solubility and molecular weight of barley beta-glucans, *Journal of Food Processing and Preservation*, 28, 433–441, **2004**.
- [34] Hsieh, F., Hu, L., Peng, I.C., Huff, H.E., Pretreating Dent Corn Grits for Puffing in a Rice Cake Machine, *Journal of Food Science*, 55, 1345–1348, **1990**.
- [35] Fan, S., Hsieh, F., Huff, H.E., Puffing of wheat cakes using a rice cake machine, *App Eng Agr*, 15, 677–84, **1999**.
- [36] Chen, M.-C., Puffing of Sorghum Cakes Using a Rice Cake Machine, Doktora Tezi, Univ. of Missouri, Columbia, **1998**.
- [37] Lee, Y., Puffing Barley Cakes Using a Rice Cake Machine. Univ. of Missouri, Columbia, **1999**.
- [38] Zhuang, S., Puffing of Potato Rice Blends Using a Rice Cake Machine, Doktora Tezi, Univ. of Missouri, Columbia, **2003**.
- [39] Xie, M., Huff, H., Hsieh, F., Mustapha, A., Puffing of okara/rice blends using a rice cake machine, *Journal of Food Science*, 73, E341–8, **2008**.
- [40] Hsieh, F., Hu, L., Huff, H.E., Peng, I.C., Effects of water activity on textural characteristics of puffed rice cake, *Lebensmittel-Wissenschaft und Technologie*, 23, 471–473, **1990**.
- [41] Laurindo, J.B., Peleg, M., Mechanical measurements in puffed rice cakes, *Journal of Texture Studies*, 38, 619–634, **2007**.
- [42] Glenn, G.M., Orts, W.J., Properties of starch-based foam formed by compression/explosion processing, *Industrial Crops and Products*, 13, 135–143, **2001**.
- [43] Özşahin, E., Gönen ovasında pirinç tarımı, *Fırat Üniversitesi Sosyal Bilimler Dergisi*, 18, 49–70, **2008**.
- [44] Liu, L., Waters, D.L.E., Rose, T.J., Bao, J., King, G.J., Phospholipids in rice: Significance in grain quality and health benefits: A review, *Food Chemistry*, 139, 1133–1145, **2013**.
- [45] Wrigley, C., in: Science E-CCWBT-E of G (Ed.), Elsevier, Oxford, 187–201, **2004**.
- [46] Godber, J.S., in: Science E-CCWBT-E of G (Ed.), Elsevier, Oxford, 375–380, **2004**.
- [47] Champagne, E.T., Bett-Garber, K.L., Thompson, J., Mutters, R., et al., Effects of Drain and Harvest Dates on Rice Sensory and Physicochemical Properties, *Cereal Chemistry Journal*, 82, 369–374, **2005**.

- [48] Adhikarinayake, T.B., Palipane, K.B., Müller, J., Quality change and mass loss of paddy during airtight storage in a ferro-cement bin in Sri Lanka, *Journal of Stored Products Research*, 42, 377–390, **2006**.
- [49] Genkawa, T., Uchino, T., Miyamoto, S., Inoue, A., et al., Development of mathematical model for simulating moisture content during the re-wetting of brown rice stored in film packaging, *Biosystems Engineering*, 101, 445–451, **2008**.
- [50] Genkawa, T., Uchino, T., Inoue, A., Tanaka, F., Hamanaka, D., Development of a low-moisture-content storage system for brown rice: Storability at decreased moisture contents, *Biosystems Engineering*, 99, 515–522, **2008**.
- [51] Buggenhout, J., Brijs, K., Celus, I., Delcour, J.A., The breakage susceptibility of raw and parboiled rice: a review. *Journal of Food Engineering* n.d.
- [52] Horigane, A.K., Takahashi, H., Maruyama, S., Ohtsubo, K., et al., Water penetration into rice grains during soaking observed by gradient echo magnetic resonance imaging, *Journal of Cereal Science*, 44, 307–316, **2006**.
- [53] Juliano, B.O., Science E-CCWBT-E of G (Ed.), Elsevier, Oxford, 41–48, **2004**.
- [54] Ashida, K., Iida, S., Yasui, T., Morphological, Physical, and Chemical Properties of Grain and Flour from Chalky Rice Mutants, *Cereal Chemistry Journal*, 86, 225–231, **2009**.
- [55] Zhu, L.-J., Dogan, H., Gajula, H., Gu, M.-H., et al., Study of kernel structure of high-amylose and wild-type rice by X-ray microtomography and SEM, *Journal of Cereal Science*, 55, 1–5, **2012**.
- [56] Morris, C.F, Science E-CCWBT-E of G (Ed.), Elsevier, Oxford, 238–254, **2004**.
- [57] Patil, S., Khan, M.K., Germinated brown rice as a value added rice product: A review, *Journal of Food Science and Technology*, 48, 661–667, **2011**.
- [58] Ohtsubo, K., Suzuki, K., Yasui, Y., Kasumi, T., Bio-functional components in the processed pre-germinated brown rice by a twin-screw extruder, *Journal of Food Composition and Analysis*, 18, 303–316, **2005**.
- [59] Ian, S., Akamura, K., Kayahara, H., Analysis of Phenolic Compounds in White Rice , Brown Rice , and Germinated Brown Rice, *Journal of agricultural and food chemistry*, 52, 4808–4813, **2004**.
- [60] Becraft, P.W., Aleurone Cell Development, *Plant Cell Monogr*, 8, 45–55, **2007**.
- [61] Srivastava, L., *Plant Growth and Development: Hormones and Environment*, Academic Press, CA **2002**.
- [62] Shu, X.-L., Frank, T., Shu, Q.-Y., Engel, K.-H., Metabolite profiling of germinating rice seeds, *Journal of agricultural and food chemistry*, 56, 11612–20, **2008**.

- [63] Prodanov, M., Sierra, I., Vidal-Valverde, C., Effect of germination on the thiamine, riboflavin and niacin contents in legumes, *Zeitschrift für Lebensmitteluntersuchung und -Forschung A*, 205, 48–52, **1997**.
- [64] Rozan, P., Kuo, Y.-H., Lambein, F., Free Amino Acids Present in Commercially Available Seedlings Sold for Human Consumption. A Potential Hazard for Consumers, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 48, 716–723, **2000**.
- [65] Donkor, O.N., Stojanovska, L., Ginn, P., Ashton, J., Vasiljevic, T., Germinated grains – Sources of bioactive compounds, *Food Chemistry*, 135, 950–959, **2012**.
- [66] Koehler, P., Hartmann, G., Wieser, H., Rychlik, M., Changes of Folates, Dietary Fiber, and Proteins in Wheat As Affected by Germination. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 55, 4678–4683, **2007**.
- [67] Perata, P., Guglielminetti, L., Alpi, a., Mobilization of Endosperm Reserves in Cereal Seeds under Anoxia. *Annals of Botany*, 79, 49–56, **1997**.
- [68] Dunn, G., A model for starch breakdown in higher plants, *Phytochemistry*, 13, 1341–1346, **1974**.
- [69] Mizubuchi, H., Yajima, T., Aoi, N., Tomita, T., Yoshikai, Y., Isomalto-oligosaccharides polarize Th1-like responses in intestinal and systemic immunity in mice, *The Journal of nutrition*, 135, 2857–61, **2005**.
- [70] Va, A., Saman, P., Controlled germination to enhance the functional properties of rice, *Process Biochemistry*, 43, 1377–1382, **2008**.
- [71] Wen, H., Cao, X., Gu, Z., Effects of components in the culture solution on peptides accumulation during germination of brown rice, *Eur. Food Res. Technol.*, 228, 959–967, **2009**.
- [72] Hartmann, R., Meisel, H., Food-derived peptides with biological activity: from research to food applications, *Current opinion in biotechnology*, 18, 163–9, **2007**.
- [73] Kitts, D.D., Weiler, K., Bioactive Proteins and Peptides from Food Sources. Applications of Bioprocesses used in Isolation and Recovery, *Current Pharmaceutical Design*, 9, 1309–1323, **2003**.
- [74] Jones, H.D., Wheat transformation: current technology and applications to grain development and composition, *Journal of Cereal Science*, 41, 137–147, **2005**.
- [75] Shelp, B., Bown, A., McLean, M., Metabolism and functions of gamma-aminobutyric acid, *Trends in plant science*, 1385, **1999**.
- [76] Mayer, R.R., Cherry, J.H., Rhodes, D., Effects of heat shock on amino Acid metabolism of cowpea cells, *Plant physiology*, 94, 796–810, **1990**.
- [77] Crawford, L. a., Bown, a. W., Breitkreuz, K.E., Guinel, F.C., The Synthesis of [gamma]-Aminobutyric Acid in Response to Treatments Reducing Cytosolic pH, *Plant physiology*, 104, 865–871, **1994**.

- [78] Carroll, a. D., Fox, G.G., Laurie, S., Phillips, R., et al., Ammonium Assimilation and the Role of [gamma]-Aminobutyric Acid in pH Homeostasis in Carrot Cell Suspensions, *Plant physiology*, 106, 513–520, **1994**.
- [79] Aurisano, N., Bertani, A., Reggiani, R., Anaerobic accumulation of 4-aminobutyrate in rice seedlings; Causes and significance, *Phytochemistry*, 38, 1147–1150, **1995**.
- [80] Bown, A., Shelp, B., The Metabolism and Functions of Gamma-aminobutyric Acid, *Plant Physiol.*, 115, 1–5, **1997**.
- [81] Akihiro, T., Koike, S., Tani, R., Tominaga, T., et al., Biochemical mechanism on GABA accumulation during fruit development in tomato, *Plant & cell physiology*, 49, 1378–89, **2008**.
- [82] Baum, G., Chen, Y., Arazi, T., Takatsuji, H., Fromm, H., A plant glutamate decarboxylase containing a calmodulin binding domain. Cloning, sequence, and functional analysis, *Journal of Biological Chemistry*, 268 , 19610–19617, **1993**.
- [83] Baums, G., Chens, Y., Arazis, T., Takatsujig, H., Frommst, H., A Plant Glutamate Decarboxylase Containing a Calmodulin Binding Domain, *The Journal of biological chemistry*, 268, 19610–19617, **1993**.
- [84] Snedden, W.A., Koutsia, N., Baum, G., Fromm, H., Activation of a Recombinant Petunia Glutamate Decarboxylase by Calcium/Calmodulin or by a Monoclonal Antibody Which Recognizes the Calmodulin Binding Domain. *Journal of Biological Chemistry*, 271 , 4148–4153, **1996**.
- [85] Shelp, B.J., Bown, A.W., McLean, M.D., Metabolism and functions of gamma-aminobutyric acid. *Trends in plant science*, 4, 446–452, **1999**.
- [86] Iversen, L., GABA pharmacology—what prospects for the future? *Biochemical Pharmacology*, 68, 1537–1540, **2004**.
- [87] Elliott, K., Hobbiger, F., Gamma aminobutyric acid: circulatory and respiratory effects in different species; re-investigation of the anti-strychnine action in mice, *The Journal of Physiology*, 146, 70–84, **1959**.
- [88] Inoue, K., Shirai, T., Ochiai, H., Kasao, M., et al., Blood-pressure-lowering effect of a novel fermented milk containing g-aminobutyric acid (GABA) in mild hypertensives. *European Journal of Clinical Nutrition*, 75, 490–495, **2003**.
- [89] Petty, F., GABA and mood disorders: a brief review and hypothesis, *Journal of Affective Disorders*, 34, 275–281, **1995**.
- [90] Shiah, I.-S., Yatham, L.N., GABA function in mood disorders: An update and critical review, *Life Sciences*, 63, 1289–1303, **1998**.
- [91] Imam, M.U., Musa, S.N.A., Azmi, N.H., Ismail, M., Effects of white rice, brown rice and germinated brown rice on antioxidant status of type 2 diabetic rats, *International journal of molecular sciences*, 13, 12952–69, **2012**.
- [92] Dietrich, M.O., Horvath, T.L., GABA keeps up an appetite for life, *Cell*, 137, 1177–9, **2009**.

- [93] Watanabe, M., Maeda, T., Application of pregerminated brown rice for breadmaking, *Cereal Chemistry*, 81, 450–455, **2004**.
- [94] Charoenthaikij, P., Jangchud, K., Jangchud, A., Prinyawiwatkul, W., et al., Physicochemical Properties and Consumer Acceptance of Wheat-Germinated Brown Rice Bread during Storage Time, *Journal of food science* 75, 6, S333-9, **2010**.
- [95] Moongngarm, A., Saetung, N., Comparison of chemical compositions and bioactive compounds of germinated rough rice and brown rice, *Food Chemistry*, 122, 782–788, **2010**.
- [96] Oh, S.-H., Stimulation of γ -Aminobutyric Acid Synthesis Activity in Brown Rice by a Chitosan/Glutamic Acid Germination Solution and Calcium/Calmodulin, *Journal of Biochemistry and Molecular Biology*, 36, 319–325, **2003**.
- [97] Zhang, H., Yao, H.-Y., Chen, F., Accumulation of gamma-aminobutyric acid in rice germ using protease, *Bioscience, biotechnology, and biochemistry*, 70, 1160–5, **2006**.
- [98] Zullaikah, S., Melwita, E., Ju, Y., Bioresource Technology Isolation of oryzanol from crude rice bran oil, *Bioresource Technology*, 100, 299–302, **2009**.
- [99] Correa, F. V, Comim, S.R.R., Cesaro, A.M. De, Rigo, A.A., et al., Phase equilibrium data for the ternary system (propane + chloroform + oryzanol), *J. Chem. Thermodynamics*, 43, 34–38, **2011**.
- [100] Patel, M., Naik, S.N., Gamma-oryzanol from rice bran oil, *Journal of Scientific & Industrial Research*, 63, 569–578, **2004**.
- [101] Krishna, A.G.G., Khaton, S., Shiela, P.M., Sarmandal, C. V, et al., Effect of Refining of Crude Rice Bran Oil on the Retention of Oryzanol in the Refined Oil, *J. Am. Oil Chem. Soc*, 78, 127–131, **2001**.
- [102] Xu, Z., Godber, J.S., Antioxidant Activities of Major Components of γ -Oryzanol from Rice Bran Using a Linoleic Acid Model, 78, 645–649, **2001**.
- [103] Wilson, T.A., Nicolosi, R.J., Woolfrey, B., Kritchevsky, D., Rice bran oil and oryzanol reduce plasma lipid and lipoprotein cholesterol concentrations and aortic cholesterol ester accumulation to a greater extent than ferulic acid in hypercholesterolemic hamsters, *The Journal of nutritional biochemistry*, 18, 105–112, **2007**.
- [104] SHANGGONG, Y., NEHUS, Z.T., BADGER, T.M., FANG, N., Quantification of Vitamin E and γ -Oryzanol Components in Rice Germ and Bran, *J. Agric. Food Chem.*, 55, 7308–7313, **2007**.
- [105] Tuncel, N.B., Yilmaz, N., Gamma-oryzanol content , phenolic acid profiles and antioxidant activity of rice milling fractions, *European Food Research And Technology*, 233, 577–585, **2011**.
- [106] Kiing, S.-C., Yiu, P.-H., Rajan, A., Wong, S.-C., Effect of Germination on γ -Oryzanol Content of Selected Sarawak Rice Cultivars, *American Journal of Applied Sciences*, 6, 1658–1661, **2009**.

- [107] Nagasaka, R., Kazama, T., Accumulation of gamma-oryzanol in teleost, *Fisheries Science*, 77, 431–437, **2011**.
- [108] Kozuka, C., Yabiku, K., Takayama, C., Matsushita, M., Shimabukuro, M., Natural food science based novel approach toward prevention and treatment of obesity and type 2 diabetes: Recent studies on brown rice and γ -oryzanol, *Obesity Research & Clinical Practice*, **2013**.
- [109] Rogers, M.A., Wright, J., Marangoni, A.G., Oil organogels: the fat of the future? *Soft Matter*, 5, 1594–1596, **2010**.
- [110] Bot, A., Adel, R. Den, Roijers, E.C., Regkos, C., Effect of Sterol Type on Structure of Tubules in Sterol + γ -Oryzanol-Based Organogels. *Food Biophysics*, 4, 266–272, **2009**.
- [111] García-Illatas, G., Rodríguez-estrada, M.T., Current and new insights on phytosterol oxides in plant sterol-enriched food. *Chemistry and Physics of Lipids*, 164, 607–624, **2011**.
- [112] Moreau, R. a, Whitaker, B.D., Hicks, K.B., Phytosterols, phytostanols, and their conjugates in foods: structural diversity, quantitative analysis, and health-promoting uses. *Progress in lipid research*, 41, 457–500, **2002**.
- [113] Stalleart, V.M., Geuns, J.M.C., Phospholipid and free sterol composition of hypocotyl plasma membranes of ageing mung bean seedlings. *Phytochemistry*, 36, 1177–1180, **1994**.
- [114] Dufourc, E.J., Sterols and membrane dynamics. *Journal of chemical biology*, 1, 63–77, **2008**.
- [115] Woyengo, T.A., Ramprasath, V.R., Jones, P.J.H., Anticancer effects of phytosterols, *European journal of clinical nutrition*, 63, 813–20, **2009**.
- [116] Zhao, Y., Chang, S.K.C., Qu, G., Li, T., Cui, H., β -Sitosterol Inhibits Cell Growth and Induces Apoptosis in SGC-7901 Human Stomach Cancer Cells, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 57, 5211–5218, **2009**.
- [117] Van Ee, J.H., Soy constituents: modes of action in low-density lipoprotein management, *Nutrition Reviews*, 67, 222–234, **2009**.
- [118] Heinemann, T., Axtmann, G., Bergmann, K.V.O.N., Comparison of intestinal absorption of cholesterol with different plant sterols in man*. *European Journal of Clinical Investigation*, 23, 827–831, **1993**.
- [119] Bosner, M.S., Lange, L.G., Stenson, W.F., Ostlund, R.E., Percent cholesterol absorption in normal women and men quantified with dual stable isotopic tracers and negative ion mass spectrometry, *Journal of lipid research*, 40, 302–8, **1999**.
- [120] Piironen, V., Lindsay, D.G., Miettinen, T.A., Toivo, J., Lampi, A., Review Plant sterols: biosynthesis, biological function and their importance to human nutrition. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 966, **2000**.
- [121] Sanders, D.J., Minter, H.J., Howes, D., Hepburn, P.A., The safety evaluation of phytosterol esters. Part 6. The comparative absorption and tissue distribution of phytosterols in the rat, *Food and Chemical Toxicology*, 38, 485–491, **2000**.

- [122] Miettinen, T.A., Vuoristo, M., Nissinen, M., Järvinen, H.J., Gylling, H., Serum, biliary, and fecal cholesterol and plant sterols in colectomized patients before and during consumption of stanol ester margarine. *The American Journal of Clinical Nutrition*, 71 , 1095–1102, **2000**.
- [123] Mel'nikov, S.M., Seijen ten Hoorn, J.W.M., Bertrand, B., Can cholesterol absorption be reduced by phytosterols and phytostanols via a cocrystallization mechanism? *Chemistry and Physics of Lipids*, 127, 15–33, **2004**.
- [124] Igel, M., Giesa, U., Lütjohann, D., Von Bergmann, K., Comparison of the intestinal uptake of cholesterol, plant sterols, and stanols in mice. *Journal of Lipid Research*, 44 , 533–538, **2003**.
- [125] Calpe-Berdiel, L., Escolà-Gil, J.C., Blanco-Vaca, F., New insights into the molecular actions of plant sterols and stanols in cholesterol metabolism. *Atherosclerosis*, 203, 18–31, **2009**.
- [126] Plat, J., Van Onselen, E.N., Van Heugten, M.M., Mensink, R.P., Effects on serum lipids, lipoproteins and fat soluble antioxidant concentrations of consumption frequency of margarines and shortenings enriched with plant stanol esters, *European journal of clinical nutrition*, 54, 671–7, **2000**.
- [127] Lagarda, M.J., García-Llatas, G., Farré, R., Analysis of phytosterols in foods. *Journal of pharmaceutical and biomedical analysis*, 41, 1486–96, **2006**.
- [128] Van Ee, J.H., Soy constituents: modes of action in low-density lipoprotein management, *Nutrition reviews*, 67, 222–34, **2009**.
- [129] Ha, T.-Y., Ko, S.-N., Lee, S.-M., Kim, H.-R., et al., Changes in nutraceutical lipid components of rice at different degrees of milling, *European Journal of Lipid Science and Technology*, 108, 175–181, **2006**.
- [130] Clifton, P.M., Noakes, M., Sullivan, D., Erichsen, N., et al., Cholesterol-lowering effects of plant sterol esters differ in milk, yoghurt, bread and cereal. *European journal of clinical nutrition*, 58, 503–9, **2004**.
- [131] Segnini, S., Pedreschi, F., Dejmek, P., Volume Measurement Method of Potato Chips. *International Journal of Food Properties*, 7, 37–44, **2004**.
- [132] Wei, Y., Shohag, M.J.I., Wang, Y., Lu, L., et al., Effect of zinc sulfate fortification in germinated brown rice on seed zinc concentration, bioavailability, and seed germination. *Journal of agricultural and food chemistry*, 60, 1871–9, **2012**.
- [133] Kikui, S., Sasaki, T., Maekawa, M., Miyao, A., et al., Physiological and genetic analyses of aluminium tolerance in rice, focusing on root growth during germination, *Journal of Inorganic Biochemistry*, 99, 1837–1844, **2005**.
- [134] Guo, Y., Chen, H., Song, Y., Gu, Z., Effects of soaking and aeration treatment on gamma-aminobutyric acid accumulation in germinated soybean (*Glycine max* L.), *European Food Research and Technology*, 232, 1–9, **2011**.
- [135] Li, S.H., Wang, L.J., Li, T.P., Jang, Z.L., Wang, J.W., Preparation of γ -Aminobutyric Acid from Brown Rice in the Determination, *Advanced Materials Research*, 396-398, 1628–1631, **2011**.

- [136] International-AACC, in: *Approved methods of the AACC*, The Association, St. Paul, MN., USA, **2000**.
- [137] Jannoey, P., Niamsup, H., Lumyong, S., Tajima, S., γ -Aminobutyric Acid (GABA) Accumulations in Rice During Germination. *Chiang Mai J. Sci.*, 37, 124–133, **2010**.
- [138] Castillo, M.A., Castells, R., Procedure for the determination of biogenic amines by derivatization with dabsyl chloride and reversed phase liquid chromatography, *Chromatographia*, 54, 711–716, **2001**.
- [139] Jeng, T.L., Ho, P.T., Shih, Y.J., Lai, C.C., et al., Comparisons of protein, lipid, phenolics, γ -oryzanol, vitamin E, and mineral contents in bran layer of sodium azide-induced red rice mutants, *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 91, 1459–1465, **2011**.
- [140] Richmond, R., Pombo-Villar, E., Gas chromatography-mass spectrometry coupled with pseudo-Sadtler retention indices, for the identification of components in the essential oil of *Curcuma longa* L, *Journal of Chromatography A*, 760, 303–308, **1997**.
- [141] Jekel, A.A., Vaessen, H.A.M.G., Schothorst, R.C., Capillary gas-chromatographic method for determining non-derivatized sterols - some results for duplicate 24 h diet samples collected in 1994. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 360, 595–600, **1998**.
- [142] David, F., Sandra, P., Wylie, P., Improving the analysis of fatty acid methyl esters using retention time locked methods and retention time databases. *Agilent Technologies-Application* **2002**.
- [143] Serpen, A., Gökmen, V., Pellegrini, N., Fogliano, V., Direct measurement of the total antioxidant capacity of cereal products. *Journal of Cereal Science*, 48, 816–820, **2008**.
- [144] Re, R., Pellegrini, A., Abts, I., Assay, C.D., Antioxidant activity applying an improved ABTS radical cation assay. *Free Radical Biology & Medicine*, 26, 1231–1237, **1999**.
- [145] Coultate, T.P., *Food: The Chemistry of Its Components*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge UK **2002**.
- [146] Lee, J.-C., Kim, J.-D., Hsieh, F., Eun, J.-B., Production of black rice cake using ground black rice and medium-grain brown rice. *International Journal of Food Science & Technology*, 43, 1078–1082, **2008**.
- [147] Byrd, J.E., Perona, M.J., Kinetics of Popping of Popcorn. *Cereal Chemistry*, 82, 53–59, **2005**.
- [148] Roohinejad, S., Omidzadeh, A., Mirhosseini, H., Saari, N., et al., Effect of Pre-Germination Time on Amino Acid Profile and Gamma Amino Butyric Acid (GABA) Contents in Different Varieties of Malaysian Brown Rice. *International Journal of Food Properties*, 14, 37–41, **2011**.
- [149] Komatsuzaki, N., Tsukahara, K., Toyoshima, H., Effect of soaking and gaseous treatment on GABA content in germinated brown rice. *Journal of Food Engineering*, 78, 556–560, **2007**.

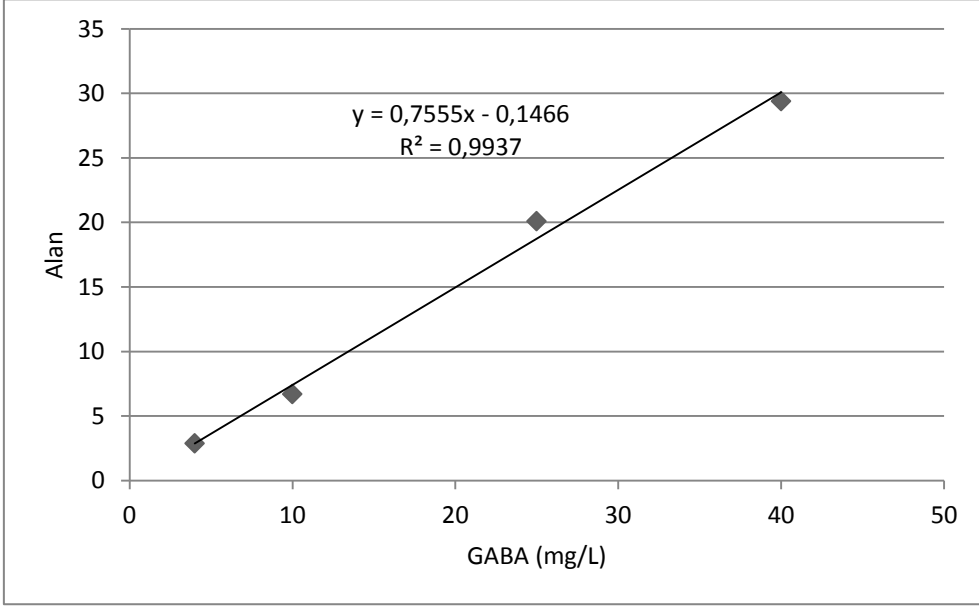
- [150] Ohtsubo, K., Suzuki, K., Yasui, Y., Kasumi, T., A, K.O., Bio-functional components in the processed pre-germinated brown rice by a twin-screw extruder. *Journal of Food Composition and Analysis*, 18, 303–316, **2005**.
- [151] Wichamanee, Y., Teerarat, I., Production of germinated Red Jasmine brown rice and its physicochemical properties, *International Food Research Journal*, 19, 1649–1654, **2012**.
- [152] Lerma-garcía, M.J., Herrero-martínez, J.M., Simó-alfonso, E.F., Mendonça, C.R.B., Ramis-ramos, G., Composition, industrial processing and applications of rice bran γ -oryzanol, *Food Chemistry*, 115, 389–404, **2009**.
- [153] Moongngarm, A., Khomphiphatkul, E., Germination Time Dependence of Bioactive Compounds and Antioxidant Activity in Germinated Rough Rice (*Oryza sativa* L .), *American Journal of Applied Sciences*, 8, 15–25, **2011**.
- [154] Dutta, P.C., Appelqvist, L., Saturated Sterols (Stanols) in Unhydrogenated and Hydrogenated Edible Vegetable Oils and in Cereal Lipids*. *J Sci Food Agric* **1996**, 71, 383–391, **1996**.
- [155] Lampi, A.-M., Piironen, V., Toivo, J., *Phytosterols as Functional Food Components and Nutraceuticals*, CRC Press, 33–35, **2003**.
- [156] Soupas, L., Juntunen, L., Säynäjoki, S., Lampi, A.-M., Piironen, V., GC-MS method for characterization and quantification of sitostanol oxidation products. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 81, 135–141, **2004**.
- [157] Zlatanov, M.D., Lipid composition of Bulgarian chokeberry , black currant and rose hip seed oils. *Journal of Science of Food and Agriculture*, 1624, **1999**.
- [158] Bush, P.B., Grunwald, C., Sterol Changes during Germination of *Nicotiana tabacum* Seeds, *Plant Physiol.*, 60, 69–72, **1972**.
- [159] Shi, H., Nam, P.K., Ma, Y., Comprehensive profiling of isoflavones, phytosterols, tocopherols, minerals, crude protein, lipid, and sugar during soybean (*Glycine max*) germination, *Journal of agricultural and food chemistry*, 58, 4970–6, **2010**.
- [160] Zubair, M., Anwar, F., Ashraf, M., Uddin, M.K., Characterization of High-Value Bioactives in Some Selected Varieties of Pakistani Rice (*Oryza sativa* L.), *International journal of molecular sciences*, 13, 4608–22, **2012**.
- [161] Megat Rusydi, M.R., Noraliza, C.W., Azrina, A., Zulkhairi, A., Nutritional changes in germinated legumes and rice varieties, *International Food Research Journal*, 18, **2011**.
- [162] Young, H., Guk, I., Myoung, T., Sik, K., et al., Chemical and functional components in different parts of rough rice (*Oryza sativa* L .) before and after germination, *Food Chemistry*, 134, 288–293, **2012**.
- [163] Kitta, K., Ebihara, M., Iizuka, T., Yoshikawa, R., et al., Variations in lipid content and fatty acid composition of major non-glutinous rice cultivars in Japan, *Journal of Food Composition and Analysis*, 18, 269–278, **2005**.
- [164] Kritchevsky, D., Antimutagenic and some other effects of conjugated linoleic acid, *British Journal of Nutrition*, 83, 459–465, **2000**.

- [165] Butsat, S., Siriamornpun, S., Antioxidant capacities and phenolic compounds of the husk, bran and endosperm of Thai rice, *Food Chemistry*, 119, 606–613, **2010**.
- [166] Adom, K.K., Liu, R.H., Antioxidant Activity of Grains, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50, 6182–6187, **2002**.
- [167] Gujral, H.S., Sharma, P., Kumar, A., Singh, B., Total Phenolic Content and Antioxidant Activity of Extruded Brown Rice, *International Journal of Food Properties*, 15, 301–311, **2012**.
- [168] Moongngarm, A., Saetung, N., Comparison of chemical compositions and bioactive compounds of germinated rough rice and brown rice, *Food Chemistry*, 122, 782–788, **2010**.
- [169] Srisang, N., Varanyanond, W., Soponronnarit, S., Prachayawarakorn, S., Effects of heating media and operating conditions on drying kinetics and quality of germinated brown rice, *Journal of Food Engineering*, 107, 385–392, **2011**.
- [170] Tressl, R., Kersten, E., Rewicki, D., Formation of pyrroles, 2-pyrrolidones, and pyridones by heating of 4-aminobutyric acid and reducing sugars, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 41, 2125–2130, **1993**.
- [171] Joye, I.J., Lamberts, L., Brijs, K., Delcour, J. a., In situ production of γ -aminobutyric acid in breakfast cereals, *Food Chemistry*, 129, 395–401, **2011**.
- [172] Lamberts, L., Joye, I.J., Beliën, T., Delcour, J. a., Dynamics of γ -aminobutyric acid in wheat flour bread making. *Food Chemistry*, 130, 896–901, **2012**.
- [173] Sumithra, B., Bhattacharya, S., Toasting of corn flakes: Product characteristics as a function of processing conditions. *Journal of Food Engineering*, 88, 419–428, **2008**.
- [174] Ding, Q.-B., Ainsworth, P., Tucker, G., Marson, H., The effect of extrusion conditions on the physicochemical properties and sensory characteristics of rice-based expanded snacks. *Journal of Food Engineering*, 66, 283–289, **2005**.
- [175] Basile, A., Jime, M.M., Clifford, A.A., Extraction of Rosemary by Superheated Water, *J. Agric Food Chem.*, 46, 5205–5209, **1998**.
- [176] Finocchiaro, F., Ferrari, B., Gianinetti, A., Asta, C.D., et al., Characterization of antioxidant compounds of red and white rice and changes in total antioxidant capacity during processing, *Mol. Nutr. Food Res.*, 51, 1006–1019, **2007**.
- [177] Osada, K., Kodama, T., Yamada, K., Sugano, M., Oxidation of cholesterol by heating. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 41, 1198–1202, **1993**.
- [178] Larsson, D.A., Baird, S., Nyhalah, J.D., Yuan, X.-M., Li, W., Oxysterol mixtures, in atheroma-relevant proportions, display synergistic and proapoptotic effects, *Free Radical Biology and Medicine*, 41, 902–910, **2006**.

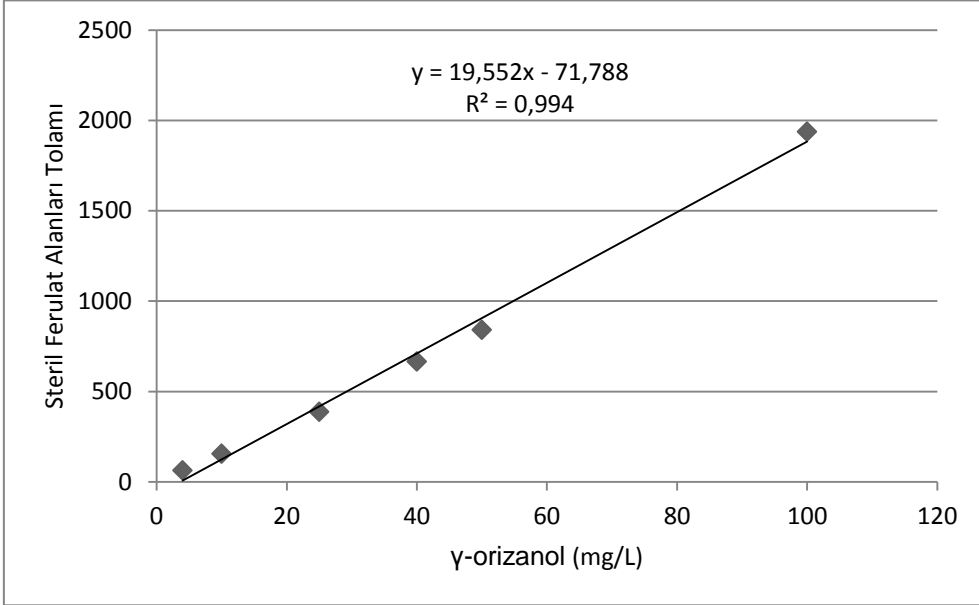
- [179] O'Callaghan, Y.C., Foley, D.A., O'Connell, N.M., McCarthy, F.O., et al., Cytotoxic and Apoptotic Effects of the Oxidized Derivatives of Stigmasterol in the U937 Human Monocytic Cell Line, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 58, 10793–10798, **2010**.
- [180] Roussi, S., Gossé, F., Aoudé-Werner, D., Zhang, X., et al., Mitochondrial perturbation, oxidative stress and lysosomal destabilization are involved in 7 β -hydroxysterol and 7 β -hydroxycholesterol triggered apoptosis in human colon cancer cells, *Apoptosis*, 12, 87–96, **2007**.
- [181] Wicklund, T., Magnus, E.M., Effect of Extrusion Cooking on Extractable Lipids and Fatty Acid Composition in Sifted Oat Flour, *Cereal Chemistry Journal*, 74, 326–329, **1997**.
- [182] Ou, A., Tsai, Y., Wang, H., Ho, C., et al., Biological functions and manufacturing of GABA tea. *Tea and Tea Products*, **2009**.
- [183] Camire, M.E., Camire, A., Krumhar, K., Chemical and nutritional changes in foods during extrusion, *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 29, 35–57, **1990**.
- [184] Erbersdobler, H.F., Hupe, A., Determination of lysine damage and calculation of lysine bio-availability in several processed foods, *Zeitschrift für Ernährungswissenschaft*, 30, 46–49, **1991**.
- [185] Rada-Mendoza, M., Garcia-Banos, J.L., Villamiel, M., Olano, A., Study on nonenzymatic browning in cookies, crackers and breakfast cereals by maltulose and furosine determination, *Journal of Cereal Science*, 39, 167–173, **2004**.

EKLER

Ek 1. HPLC kullanılarak gerçekleştirilen GABA analizi için çizilen kalibrasyon eğrisi



Ek 2. HPLC kullanılarak gerçekleştirilen γ -orizanol analizi için çizilen kalibrasyon eğrisi



ÖZGEÇMİŞ

Kimlik Bilgileri

Adı Soyadı : Abdulkadir TURAN
Doğum yeri : Viranşehir
Medeni Hali : Bekar
E-posta : turanabdulkadir@yahoo.com
Adresi : Güvenerler Mah. 1909 Sk. Doğan Apt. No:5/3 Pozcu-Mersin

Eğitim

Lise : 2000-2004 Mersin Mehmet Adnan Özçelik Anadolu Lisesi
Lisans : 2006-2009 Hacettepe Üniversitesi, Gıda Mühendisliği

Yabancı Dil ve Düzeyi

İngilizce, iyi

İş Deneyimi

10.01.2010-15.05.2010 Can Gıda Ltd. Şti, Ankara (Türkiye),
Gıda Mühendisi
15.06.2012-15.10.2012 Arel Mak. Ltd. Şti, Ankara (Türkiye),
Gıda-Arge Mühendisi
15.10.2010- Inova İç ve Dış Ticaret Turizm Tekstil Gıda
İnşaat ve Nakliyat Ltd. Şti, Ankara (Türkiye),
Gıda-Arge Mühendisi

Deneyim Alanları

Tezden Üretilmiş Proje ve Bütçesi

2011-2012 Patlatılmış Tahıl Ürünlerinin Doğal Antioksidanlarla
Zenginleştirilmesi (Proje No: 011D06602001),
Hacettepe Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar Birimi,
10780,28TL

Tezden Üretilmiş Yayınlar

Tezden Üretilmiş Tebliğ ve/veya Poster Sunumu İle Katıldığı Toplantılar