

**T.C.**  
**GÜMÜŞHANE ÜNİVERSİTESİ**  
**LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**

**GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**FARKLI YÖNTEMLERLE ÜRETİLEN NAR EKŞİLERİNDE**  
**HİDROKSİMETİL FURFURAL (HMF) OLUŞUM KİNETİĞİNİN**  
**İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS**

**Esmâ GÜLBAHAR**

**EYLÜL-2022**  
**GÜMÜŞHANE**



**T.C.  
GÜMÜŞHANE ÜNİVERSİTESİ  
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**

**GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**FARKLI YÖNTEMLERLE ÜRETİLEN NAR EKŞİLERİNDE  
HİDROKSİMETİL FURFURAL (HMF) OLUŞUM KİNETİĞİNİN  
İNCELENMESİ**

**INVESTIGATION OF HYDROXYMETHYL FURFURAL (HMF) FORMATION  
KINETICS IN POMEGRANATE SOURCES PRODUCED BY DIFFERENT  
METHODS**

**YÜKSEK LİSANS**

**Esma GÜLBAHAR**

**EYLÜL-2022  
GÜMÜŞHANE**



**T.C.  
GÜMÜŞHANE ÜNİVERSİTESİ  
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**

**GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**FARKLI YÖNTEMLERLE ÜRETİLEN NAR EKŞİLERİNDE  
HİDROKSİMETİL FURFURAL (HMF) OLUŞUM KİNETİĞİNİN  
İNCELENMESİ**

**INVESTIGATION OF HYDROXYMETHYL FURFURAL (HMF) FORMATION  
KINETICS IN POMEGRANATE SOURCES PRODUCED BY DIFFERENT  
METHODS**

**YÜKSEK LİSANS**

**Esmâ GÜLBAHAR**

**Dr. Öğr. Üyesi Bülent AKAR**

**EYLÜL-2022  
GÜMÜŞHANE**



## BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK BEYANI

**Yüksek Lisans Tezi** olarak hazırlamış olduğum “**Farklı Yöntemlerle Üretilen Nar Ekşilerinde Hidroksimetil Furfural (HMF) Oluşum Kinetiğinin İncelenmesi**” isimli bu tezin, tamamen kendi çalışmam olduğunu, her alıntıya kaynak gösterdiğimi, alıntı yaptığım tüm çalışmaları kaynakçada belirttiğimi ve Gümüşhane Üniversitesi’nin lisanslı kullanıcısı olduğum intihal yazılım programı ile Lisansüstü Eğitim Enstitüsü’nün belirlediği kıstaslara uygun olarak raporladığımı taahhüt ederim. Tezimin kâğıt ve elektronik kopyalarının Gümüşhane Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü arşivinde saklanmasına izin verdiğimi onaylarım.

Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği’nin ilgili maddeleri uyarınca gereğinin yapılmasını arz ederim.

08/09/2022

.....  
Esma GÜLBAHAR

## TEŞEKKÜR

Bu çalışma, Gümüşhane Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Gıda Mühendisliği Ana Bilim Dalı'nda Yüksek Lisans Tezi olarak hazırlanmıştır.

Danışmanlığımı üstlenen, yüksek lisans öğrenimim boyunca bilgileriyle önüme ışık tutan, yüreklendirici sözleriyle bana akademik yolda yürüme şevki kazandıran çok değerli hocam Sayın Dr. Öğr. Üyesi Bülent AKAR'a minnettarlığımı ve teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmamda bana yön gösteren, bilgi ve tecrübelerini esirgemeyen, lisans ve yüksek lisans öğrenimim boyunca her zaman destekleyen, öğrencisi olmaktan daima gurur ve onur duyacağım çok kıymetli hocam Sayın Doç. Dr. Cemalettin BALTACI'ya tezime ve gelecekteki hayatıma sunduğu katkılarından dolayı sonsuz teşekkür ve saygılarımı sunarım.

Çalışmamın uygulama sürecinde bilgi ve tecrübelerini hiçbir zaman esirgemeyen, kendime örnek aldığım çok kıymetli hocalarım Sayın Arş. Gör. Dr. Halil İbrahim ODABAŞ ve Sayın Arş. Gör. Arda AKDOĞAN'a şükranlarımı sunarım.

Hayatım boyunca beni destekleyen, aldığım her kararda yanımda duran, haklarını asla ödeyemeyeceğim babam Ekrem GÜLBAHAR, annem Hatice GÜLBAHAR ve sevgili kardeşlerime sonsuz teşekkür ve şükranlarımı sunarım.

Son olarak sadece tez çalışmam süresince değil yüksek lisans öğrenimim boyunca geçen tüm zamanda yanımda olan, ihtiyaç duyduğum her konuda ve her an varlığını ve desteğini esirgemeyen, arkadaşlığından onur duyduğum, çok kıymetli dostum Gıda Mühendisi Müşerref GÜNAY'a ve değerli arkadaşım Emre AYDIN'a sevgi ve şükranlarımı borç bilirim.

Bu çalışma Gümüşhane Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü tarafından desteklenmiştir. Proje No: 21.E0106.07.02

**Esmâ GÜLBAHAR**  
**GÜMÜŞHANE – 2022**

## ÖZET

Nar ekşisi özellikle Türkiye’de tüketimi yaygın, geleneksel ve ticari olarak üretilen fonksiyonel bir gıda ürünüdür. Nar meyvesi nar ekşisi elde etmek için uygun şartlar altında işlendiğinde kalite özellikleri korunmakta ve böylelikle raf ömrü uzatılmaktadır. Ancak, işlenmeleri esnasında yüksek sıcaklıklara tabi tutulduğunda ise besin değerinde kayıplar oluşmakta ve enzimatik olmayan esmerleşme reaksiyonları meydana gelmektedir. Bu reaksiyonlar neticesinde insan sağlığı üzerinde toksikolojik, mutajenik ve genotoksik etkiler gösteren hidroksimetil (HMF) bileşiği oluşmaktadır.

Bu çalışmada beş farklı kurutma yöntemi kullanılarak nar ekşisi üretilmiştir. Üretimde oluşan HMF miktarı tespit edilerek  $E_a$  ve  $Q_{10}$  değerleri hesaplanmış ve HMF oluşum kinetikleri değerlendirilmiştir. Ek olarak, üretilen nar ekşilerinin titrasyon asitliği, pH, toplam şeker, renk, brix ve esmerleşme indeksi (BI) analizleri yapılmıştır.

Çalışmada en yüksek HMF miktarı açık kazanda kurutma yönteminde (OB)  $232.84 \pm 7.55$  mg/kg olarak ve en düşük değer ise dondurarak kurutma yönteminde  $11.97 \pm 0.49$  mg/kg tespit edilmiştir. Nar ekşisinin farklı teknik, sıcaklık ve sürelerde üretiminde oluşan HMF miktarlarının değiştiği, reaksiyon hızının sıcaklık arttıkça arttığı ve OB işleminde en yüksek düzeyde gerçekleştiği belirlenmiştir. Ayrıca  $a^*$ ,  $\Delta E$ , kahverengi pigment oluşumu ve HMF değerleri arasında bir korelasyon vardır. Çalışmada elde edilen veriler nar ekşisi endüstrisinde sıklıkla karşılaşılan HMF probleminin çözümü için kullanılabilir niteliktedir.

**Anahtar Kelimeler:** HMF, Kinetik, Kurutma yöntemleri, Nar ekşisi

## SUMMARY

Pomegranate sour is a traditional and commercially produced functional food that is common consumed in Türkiye. When pomegranate fruit is processed under suitable conditions for production of pomegranate sour, its quality properties are preserved and thus its shelf life is extended. However, it exposed to high temperatures during processing, loss in nutritional values and non-enzymatic browning reactions occur. These reactions cause the formation of hydroxymethyl (HMF) compound, which has toxicological, mutagenic and genotoxic effects on human health.

In this study, pomegranate sour was produced using five different drying methods. The amounts of HMF in the pomegranate sour was determined and  $E_a$  and  $Q_{10}$  values were calculated and HMF formation kinetics were evaluated. In addition, titration acidity, pH, total sugar, color, brix and browning index (BI) analyzes were carried out in pomegranate sours.

The highest value of HMF was determined as  $232.84 \pm 7.55$  mg/kg in the traditional (cooking boiler on stove) drying method while the lowest value was measured as  $11.97 \pm 0.49$  mg/kg in the freeze drying method.

It was determined that the formation of HMF in pomegranate sours changed based on differences of techniques, temperatures and time. In particular the reaction rate increased as the temperature increased. it was reached highest level in the OB process. In addition, there are a correlation between values of  $a^*$  and  $\Delta E$ , brown pigment formation and HMF. The data in the study can be used to solve the HMF problem, which is frequently encountered in the pomegranate sour industry.

**Keywords:** HMF, Kinetic, Drying methods, Pomegranate sour

## İÇİNDEKİLER

|                                                                   |      |
|-------------------------------------------------------------------|------|
| KABUL VE ONAY .....                                               | III  |
| BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK BEYANI .....                              | IV   |
| TEŞEKKÜR .....                                                    | V    |
| ÖZET .....                                                        | VI   |
| SUMMARY .....                                                     | VII  |
| İÇİNDEKİLER.....                                                  | VIII |
| TABLolar DİZİNİ .....                                             | XII  |
| ŞEKİLLER DİZİNİ.....                                              | XIII |
| EKLER DİZİNİ.....                                                 | XVI  |
| SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....                               | XVII |
| 1. GENEL BİLGİLER.....                                            | 1    |
| 1.1. Giriş.....                                                   | 1    |
| 1.2. Nar Meyvesi .....                                            | 2    |
| 1.3. Nar Suyu.....                                                | 5    |
| 1.4. Nar Çekirdeği ve Nar Çekirdeği Yağı.....                     | 7    |
| 1.5. Nar Sirkesi ve Nar Şarabı.....                               | 7    |
| 1.6. Nar Çiçeği .....                                             | 8    |
| 1.7. Fonksiyonel Gıda Olarak Nar .....                            | 8    |
| 1.8. Nar Ekşisi .....                                             | 9    |
| 1.8.1. Nar Ekşisi Üretim Teknikleri .....                         | 11   |
| 1.8.1.1. Fanlı Kabin (Etüv) Kurutma Yöntemi .....                 | 13   |
| 1.8.1.2. Vakum Altında Kurutma Yöntemi .....                      | 14   |
| 1.8.1.3. Dondurarak (Freeze Dryer) Kurutma Yöntemi .....          | 15   |
| 1.8.1.4. Açık Havada (Güneşte) Kurutma Yöntemi .....              | 15   |
| 1.8.1.5. Açık Kazanda (Ocakta) Kurutma Yöntemi .....              | 16   |
| 1.9. 5-Hidroksimetil Furfural (HMF).....                          | 16   |
| 1.9.1. 5-Hidroksimetilfurfural’ ın Sağlık Üzerine Etkileri.....   | 19   |
| 1.9.2. HMF’ nin Belirlenmesinde Kullanılan Analiz Metotları ..... | 20   |
| 1.10. Enzimatik Olmayan Esmerleşme Reaksiyonları .....            | 24   |
| 1.10.1. Karamelizasyon ile HMF Oluşumu.....                       | 25   |

|                                                                                             |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1.10.2. Maillard Reaksiyonu ile HMF Oluşumu .....                                           | 26 |
| 1.10.3. Askorbik Asit Degredasyonu .....                                                    | 29 |
| 1.11. Kurutma.....                                                                          | 29 |
| 1.11.1. Kurutmanın Prensipleri .....                                                        | 30 |
| 1.11.2. Gıda Kurutmanın Temel Aşamaları .....                                               | 31 |
| 1.11.3. Kurutma Hızı ve Kinetiği .....                                                      | 32 |
| 1.11.4. Kurutma Modellemeleri .....                                                         | 37 |
| 1.12. Çalışmanın Amacı .....                                                                | 39 |
| 1.13. Çalışmanın Kapsamı .....                                                              | 40 |
| 2. MATERYAL VE METOT.....                                                                   | 41 |
| 2.1. Cihazlar .....                                                                         | 41 |
| 2.2. Kullanılan Kimyasallar.....                                                            | 41 |
| 2.3. Çözeltilerin Hazırlanması.....                                                         | 41 |
| 2.4. Nar Ekşilerinin Hazırlanması .....                                                     | 41 |
| 2.4.1. Vakum Altında Kurutma Yöntemi İle Nar Ekşisi Üretimi .....                           | 41 |
| 2.4.2. Dondurarak (Freeze Dryer) Kurutma Yöntemi İle Nar Ekşisi Üretimi .....               | 42 |
| 2.4.3. Fanlı Kabin (Etüv) Kurutma Yöntemi İle Nar Ekşisi Üretimi .....                      | 43 |
| 2.4.4. Açık Kazanda (Ocak) Kurutma Yöntemi İle Nar Ekşisi Üretimi .....                     | 43 |
| 2.5. Nar Ekşisinde Yapılan Kimyasal Analizler .....                                         | 45 |
| 2.5.1. Titrasyon Asitliği Tayini .....                                                      | 45 |
| 2.5.2. Suda Çözünür Kuru Madde Tayini .....                                                 | 46 |
| 2.5.3. pH Tayini.....                                                                       | 47 |
| 2.5.4. Hidroksimetil Furfural (HMF) Tayini.....                                             | 47 |
| 2.5.5. Toplam Şeker Tayini .....                                                            | 48 |
| 2.5.6. Renk Analizi.....                                                                    | 49 |
| 2.5.7. Esmerleşme İndeksi (BI) Tayini.....                                                  | 50 |
| 2.6. Nar Ekşisinde Yapılan Kinetik Çalışmalar .....                                         | 51 |
| 2.6.1. Reaksiyon Kinetiğinin Hesaplanması .....                                             | 51 |
| 2.6.2. Aktivasyon Enerjisinin Hesaplanması .....                                            | 51 |
| 2.6.3. Q <sub>10</sub> Değerinin Hesaplanması .....                                         | 52 |
| 2.6.4. Verilerin Değerlendirilmesi.....                                                     | 52 |
| 3. BULGULAR VE TARTIŞMA .....                                                               | 53 |
| 3.1. Farklı Yöntemlerle Elde Edilen Nar Ekşilerinin Fizikokimyasal ve Renk Analizleri ..... | 53 |
| 3.1.1. Farklı Yöntemlerle Elde Edilen Nar Ekşilerinin HMF Sonuçları .....                   | 53 |

|                                                                                                                      |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 3.1.2. Farklı Yöntemlerle Elde Edilen Nar Ekşilerinin pH Sonuçları.....                                              | 56  |
| 3.1.3. Farklı Yöntemlerle Elde Edilen Nar Ekşilerinin İnvert Şeker ve Toplam Şeker Sonuçları .....                   | 58  |
| 3.1.4. Farklı Yöntemlerle Elde Edilen Nar Ekşilerinin Titrasyon Asitliği Analiz Sonuçları...                         | 62  |
| 3.1.5. Farklı Yöntemlerle Elde Edilen Nar Ekşilerinin Renk Analizi ( $L^*$ , $a^*$ , $b^*$ ) Sonuçları..             | 65  |
| 3.1.6. Farklı Yöntemlerle Elde Edilen Nar Ekşilerinin Renk Farkı ( $\Delta E^*$ ) Sonuçları .....                    | 69  |
| 3.1.7. Farklı Yöntemlerle Elde Edilen Nar Ekşilerinin Esmerleşme İndeksi (BI) Sonuçları...                           | 71  |
| 3.2. Kinetik Parametrelerinin Hesaplanması.....                                                                      | 75  |
| 3.2.1. Reaksiyon Hız Sabitinin (k) Hesaplanması.....                                                                 | 75  |
| 3.2.2. Aktivasyon Enerjisinin Hesaplanması .....                                                                     | 75  |
| 3.2.4.1. Açık Kazanda (Ocak) Kurutma Yönteminden Elde Edilen Analiz Sonuçlarına Göre HMF Oluşum Hızı .....           | 76  |
| 3.2.4.2. Dondurarak (Freeze Dryer) Kurutma Yönteminden Elde Edilen Analiz Sonuçlarına Göre HMF Oluşum Hızı .....     | 78  |
| 3.2.4.3. Açık Havada (Güneşte) Kurutma Yönteminden Elde Edilen Analiz Sonuçlarına Göre HMF Oluşum Hızı .....         | 80  |
| 3.2.4.4. 60 °C‘ de Vakum Kurutma Yönteminden Elde Edilen Analiz Sonuçlarına Göre HMF Oluşum Hızı .....               | 82  |
| 3.2.4.5. 70 °C‘ de Vakum Kurutma Yönteminden Elde Edilen Analiz Sonuçlarına Göre HMF Oluşum Hızı .....               | 83  |
| 3.2.4.6. 80 °C‘ de Vakum Kurutma Yönteminden Elde Edilen Analiz Sonuçlarına Göre HMF Oluşum Hızı .....               | 85  |
| 3.2.4.7. 80 °C‘ de Fanlı kabin (Etüv) Kurutma Yönteminden Elde Edilen Analiz Sonuçlarına Göre HMF Oluşum Hızı .....  | 87  |
| 3.2.4.8. 90 °C‘ de Fanlı Kabin (Etüv) Kurutma Yönteminden Elde Edilen Analiz Sonuçlarına Göre HMF Oluşum Hızı .....  | 88  |
| 3.2.4.9. 100 °C‘ de Fanlı Kabin (Etüv) Kurutma Yönteminden Elde Edilen Analiz Sonuçlarına Göre HMF Oluşum Hızı ..... | 90  |
| 3.3. Kurutma Yöntemlerindeki Sıcaklık Süreçlerinde HMF Oluşumu Kinetik Değerlendirmes .....                          | 94  |
| 3.4. Fizikokimyasal Özelliklerin PCA Analizi.....                                                                    | 95  |
| 4. SONUÇ ve DEĞERLENDİRME.....                                                                                       | 98  |
| KAYNAKÇA.....                                                                                                        | 100 |
| EKLER.....                                                                                                           | 115 |

|                |     |
|----------------|-----|
| ÖZGEÇMİŞ ..... | 125 |
|----------------|-----|



## TABLÖLER DİZİNİ

|                                                                                                                                                                       |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tablo 1. Nar suyunun fizikokimyasal özellikleri .....                                                                                                                 | 6  |
| Tablo 2. Nar ekşisinin duyuşal özellikleri.....                                                                                                                       | 10 |
| Tablo 3. Nar ekşisinin kimyasal özellikleri.....                                                                                                                      | 10 |
| Tablo 4. Nar ekşisinin mikrobiyolojik özellikleri .....                                                                                                               | 11 |
| Tablo 5. Yarı teorik ve deneysel modeller ve denklemleri .....                                                                                                        | 39 |
| Tablo 6. Farklı kurutma yöntemlerine ait kısaltmalar .....                                                                                                            | 41 |
| Tablo 7. Farklı kurutma yöntemlerine ait HMF analiz sonuçları (mg/kg).....                                                                                            | 53 |
| Tablo 8. Farklı kurutma yöntemlerine ait pH analiz sonuçları (mg/kg).....                                                                                             | 57 |
| Tablo 10. Farklı kurutma yöntemlerine ait titre edilebilir asitlik analizi sonuçları (g/100g) ...                                                                     | 64 |
| Tablo 11. Farklı kurutma yöntemlerine ait renk analizi sonuçlar .....                                                                                                 | 67 |
| Tablo 12. Farklı kurutma yöntemlerinin renk değışimi ( $\Delta E^*$ ).....                                                                                            | 70 |
| Tablo 13. Farklı kurutma işlemleri ile üretilen nar ekşilerinin enzimatik olmayan esmerleşme<br>indeksi ( $A_{420}$ ) değeri .....                                    | 72 |
| Tablo 14. Farklı kurutma yöntemleri ile üretilen nar ekşilerinin BI değeri .....                                                                                      | 74 |
| Tablo 15. Reaksiyon hızı, aktivasyon enerjileri ve reaksiyon mertebesi değeri.....                                                                                    | 92 |
| Tablo 16. Vakum ve fanlı kabin (etüv) kurutma yöntemlerinde reaksiyon denklemleri ve hız<br>sabitleri .....                                                           | 93 |
| Tablo 17. Farklı sıcaklıklarda ve sürelerde işleme tabii tutulması sırasında oluşun HMF'ye<br>ilişkin Arrhenius grafiğinden hesaplanan $E_a$ ve $Q_{10}$ değeri ..... | 94 |

## ŞEKİLLER DİZİNİ

|                                                                                |    |
|--------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 1. Narın başlıca fonksiyonel ve tıbbi etkileri .....                     | 3  |
| Şekil 2. Nar meyvesinin kısımları .....                                        | 4  |
| Şekil 3. Nar kabuğunda bulunan başlıca ET'ler. ....                            | 5  |
| Şekil 4. Durultulmamış nar suyundan nar ekşisi üretim akış şeması .....        | 12 |
| Şekil 5. Durultulmuş nar suyundan nar ekşisi üretim akış şeması .....          | 13 |
| Şekil 6. Şekerlerin asidik ortamda ısıtılması neticesinde HMF oluşumu.....     | 17 |
| Şekil 7. Hidroksimetil furfural (HMF) bileşiğinin kimyasal yapısı .....        | 17 |
| Şekil 8. 5- Hidroksimetilfurfural oluşum reaksiyonu.....                       | 19 |
| Şekil 9. HMF tayininde kromatografik analiz akış şeması .....                  | 21 |
| Şekil 10. HMF tayininde kromatografik analiz akış şeması .....                 | 23 |
| Şekil 11. Karamelizasyon ile HMF oluşumu .....                                 | 26 |
| Şekil 12. Karamelizasyon ile HMF .....                                         | 26 |
| Şekil 13. Maillard reaksiyonu oluşumu.....                                     | 27 |
| Şekil 14. Amadori ürünleri oluşumu .....                                       | 28 |
| Şekil 15. Heksozların dehidrasyonu neticesinde HMF oluşumu.....                | 29 |
| Şekil 16. Kurutma hızının değişimi.....                                        | 31 |
| Şekil 17. Kurutma eğrisinin zamana göre değişimi .....                         | 32 |
| Şekil 18. Gıda maddelerinde kuruma evreleri.....                               | 32 |
| Şekil 19. Reaksiyon derecesinin belirlenmesi .....                             | 34 |
| Şekil 20. Sıfırıncı derece bir reaksiyon için konsantrasyon-zaman grafiği..... | 35 |
| Şekil 21. Birinci derece bir reaksiyon için konsantrasyon - zaman grafiği..... | 36 |
| Şekil 22. Vakum evaporatörde kurutma yöntemi.....                              | 42 |
| Şekil 23. Liyofilizatör ile dondurarak kurutma yöntemi .....                   | 42 |
| Şekil 24. Fanlı kabin (etüv) ile kurutma yöntemi.....                          | 43 |
| Şekil 25. Açık kazanda (ocak) kurutma yöntemi .....                            | 44 |
| Şekil 26. Açık havada (güneşte) kurutma yöntemi .....                          | 45 |
| Şekil 27. Titrasyon asitliği tayini .....                                      | 46 |
| Şekil 28. Refraktometre ile suda çözünür kuru madde tayini .....               | 46 |
| Şekil 29. Örneklerin süzülerek viallere aktarılması .....                      | 48 |
| Şekil 30. HMF kalibrasyon grafiği.....                                         | 48 |
| Şekil 31. Toplam şeker analizi için örneklerin süzülmesi.....                  | 49 |

|                                                                                                                                                |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 32. Farklı kurutma yöntemlerine ait HMF oluşum grafiği.....                                                                              | 54 |
| Şekil 33. Farklı kurutma yöntemlerine ait renk farkı ( $\Delta E^*$ ) .....                                                                    | 71 |
| Şekil 34. Farklı kurutma işlemi ile üretilen nar ekşilerinin enzimatik olmayan esmerleşme<br>indeksi ( $A_{420}$ ) değerlerine ait grafik..... | 73 |
| Şekil 35. Farklı kurutma işlemi ile üretilen nar ekşilerinin BI değerlerine ait grafik .....                                                   | 74 |
| Şekil 36. Açık kazanda (ocak) kurutma yönteminin 0. dereceden kinetik reaksiyon grafiği ..                                                     | 77 |
| Şekil 37. Açık kazanda (ocak) kurutma yönteminin 1. dereceden kinetik reaksiyon grafiği ..                                                     | 77 |
| Şekil 38. Açık kazanda (ocak) kurutma yönteminin 2. dereceden kinetik reaksiyon grafiği ..                                                     | 77 |
| Şekil 39. Dondurarak (freeze dryer) kurutma yönteminin 0. dereceden kinetik reaksiyon<br>grafiği.....                                          | 79 |
| Şekil 40. Dondurarak (freeze dryer) kurutma yönteminin 1. dereceden kinetik reaksiyon<br>grafiği.....                                          | 79 |
| Şekil 41. Dondurarak (freeze dryer) kurutma yönteminin 2. dereceden kinetik reaksiyon<br>grafiği.....                                          | 80 |
| Şekil 42. Açık havada (güneşte) kurutma yönteminin 0. dereceden kinetik reaksiyon grafiği                                                      | 81 |
| Şekil 43. Açık havada (güneşte) kurutma yönteminin 1. dereceden kinetik reaksiyon grafiği                                                      | 81 |
| Şekil 44. Açık havada (güneşte) kurutma yönteminin 2. dereceden kinetik reaksiyon grafiği                                                      | 82 |
| Şekil 45. 60 °C‘ de Vakum altında kurutma yönteminin 0. dereceden kinetik reaksiyon grafiği<br>.....                                           | 82 |
| Şekil 46. 60 °C‘ de Vakum altında kurutma yönteminin 1. dereceden kinetik reaksiyon grafiği<br>.....                                           | 83 |
| Şekil 47. 60 °C‘ de vakum altında kurutma yönteminin 2. dereceden kinetik reaksiyon grafiği<br>.....                                           | 83 |
| Şekil 48. 70 °C‘ de vakum altında kurutma yönteminin 0. dereceden kinetik reaksiyon grafiği<br>.....                                           | 84 |
| Şekil 49. 70 °C‘ de vakum altında kurutma yönteminin 1. dereceden kinetik reaksiyon grafiği<br>.....                                           | 84 |
| Şekil 50. 70 °C‘ de vakum altında kurutma yönteminin 2. dereceden kinetik reaksiyon grafiği<br>.....                                           | 85 |
| Şekil 51. 80 °C‘ de vakum altında kurutma yönteminin 0. dereceden kinetik reaksiyon grafiği<br>.....                                           | 85 |
| Şekil 52. 80 °C‘ de vakum altında kurutma yönteminin 1. dereceden kinetik reaksiyon grafiği<br>.....                                           | 86 |

|                                                                                                         |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 53. 80 °C‘ de vakum altında kurutma yönteminin 2. dereceden kinetik reaksiyon grafiği             | 86 |
| Şekil 54. 80 °C‘ de fanlı kabin (etüv) kurutma yönteminin 0. dereceden kinetik reaksiyon grafiği        | 87 |
| Şekil 55. 80 °C‘ de fanlı kabin (etüv) kurutma yönteminin 1. dereceden kinetik reaksiyon grafiği        | 88 |
| Şekil 56. 80 °C‘ de fanlı kabin (etüv) kurutma yönteminin 2. dereceden kinetik reaksiyon grafiği        | 88 |
| Şekil 57. 90 °C‘ de fanlı kabin (etüv) kurutma yönteminin 0. dereceden kinetik reaksiyon grafiği        | 89 |
| Şekil 58. 90 °C‘ de fanlı kabin (etüv) kurutma yönteminin 1. dereceden kinetik reaksiyon grafiği        | 89 |
| Şekil 59. 90 °C‘ de fanlı kabin (etüv) kurutma yönteminin 2. dereceden kinetik reaksiyon grafiği        | 90 |
| Şekil 60. 100 °C‘ de fanlı kabin (etüv) kurutma yönteminin 0. dereceden kinetik reaksiyon grafiği       | 90 |
| Şekil 61. 100 °C‘ de fanlı kabin (etüv) kurutma yönteminin 1. dereceden kinetik reaksiyon grafiği       | 91 |
| Şekil 62. 100 °C‘ de fanlı kabin (etüv) kurutma yönteminin 2. dereceden kinetik reaksiyon grafiği       | 91 |
| Şekil 63. Vakum altında kurutma (60-70-80 °C) yönteminden elde edilen verilerin Arrhenius grafiği       | 93 |
| Şekil 64. Fanlı kabin (etüv) kurutma (80-90-100 °C) yönteminden elde edilen verilerin Arrhenius grafiği | 94 |
| Şekil 65. Farklı kurutma yöntemlerine göre elde edilen nar ekşilerinin düzenlenmiş PCA skor grafiği     | 96 |

## EKLER DİZİNİ

|                                                                       |     |
|-----------------------------------------------------------------------|-----|
| Ek 1. Açık Kazanda (Ocak) Kurutma Yöntemine Ait NA1 Örneği Piki ..... | 115 |
| Ek 2. Açık Kazanda (Ocak) Kurutma Yöntemine Ait NA2 Örneği Piki ..... | 116 |
| Ek 3. Açık Kazanda (Ocak) Kurutma Yöntemine Ait NA3 Örneği Piki ..... | 117 |
| Ek 4. Açık Kazanda (Ocak) Kurutma Yöntemine Ait NA4 Örneği Piki ..... | 118 |
| Ek 5. Açık Kazanda (Ocak) Kurutma Yöntemine Ait NA5 Örneği Piki ..... | 119 |
| Ek 6. Açık Kazanda (Ocak) Kurutma Yöntemine Ait NA6 Örneği Piki ..... | 120 |
| Ek 7. HMF Kalibrasyon Standart Piki (1 Ppm) .....                     | 121 |
| Ek 8. HMF Kalibrasyon Standart Piki (2 Ppm).....                      | 122 |
| Ek 9. HMF Kalibrasyon Standart Piki (4 Ppm) .....                     | 123 |
| Ek 10. HMF Kalibrasyon Standart Piki (8 Ppm) .....                    | 124 |

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

|                |                                                                                  |
|----------------|----------------------------------------------------------------------------------|
| %SÇKM          | :%Suda Çözünür Katı Madde                                                        |
| Abs            | :Absorbans                                                                       |
| ACF            | :Anormal Kript Odakları (Aberrant Crypt Foci)                                    |
| AOAC           | :Resmi Analitik Kimyacılar Derneği (Association of Official Analytical Chemists) |
| BI             | :Esmerleşme İndeksi                                                              |
| CD             | :Konvektif Kurutma                                                               |
| CE             | :Kapillar elektrofez                                                             |
| E <sub>a</sub> | :Aktivasyon Enerjisi                                                             |
| EA             | :Ellajik Asit                                                                    |
| EOE            | :Enzimatik Olmayan Esmerleşme                                                    |
| ET             | :Ellagitaninler                                                                  |
| FD             | :Dondurarak Kurutma                                                              |
| FDA            | :Gıda ve İlaç İdaresi (Food and Drug Administration)                             |
| Fru            | :Fruktoz                                                                         |
| Glu            | :Glukoz                                                                          |
| GT             | :Gallotanninler                                                                  |
| HMF            | :5-Hidroksimetil Furfural                                                        |
| HMFA           | :5- hidroksimetil-2- furanikasit                                                 |
| HPLC           | :Yüksek Basıncılı Sıvı Kromatografisi (High Performance Liquid Chromatography)   |
| IFIC           | :Uluslararası Gıda Bilgi Konseyi (International Food Information Council)        |
| IFT            | :Gıda Teknologları Enstitüsü (Institute of Food Technologists)                   |
| k              | :Reaksiyon Hızı                                                                  |
| LC             | :Sıvı Kromatografisi (Liquid chromatography)                                     |
| LC-MS          | :Sıvı Kromatografi-Kütle Spektrofotometresi                                      |
| MECC           | :Misellar Elektro Kinetik Kapillar                                               |
| MS             | :Kütle Spektrofotometresi ( Mass Spectrophotometer)                              |
| NaOH           | :Sodyum Hidroksit                                                                |

|                |                              |
|----------------|------------------------------|
| Nm             | :Nanometre                   |
| °Bx            | :Briks                       |
| °C             | :Celcius derece              |
| PCA            | :Temel Bileşenler Analizi    |
| ppb            | :Parts per billion           |
| R <sup>2</sup> | :Determinasyon Katsayısı     |
| Sak            | :Sakkaroz                    |
| SMF            | :Sulfoksimetilfurfurol       |
| SSA            | :Sitrik Asit                 |
| Top. Ş.        | :Toplam Şeker                |
| TSE            | :Türk Standartları Enstitüsü |
| UV             | :Ultraviyole                 |
| WLF            | :William-Landal-Ferry Modeli |

## 1. GENEL BİLGİLER

### 1.1. Giriş

Nar sistematik olarak Punicaceae familyası içerisinde bulunan ve bilimsel adı *Punica granatum* L. olan tropik ve subtropik iklim kuşağına özgü bir bitkidir (Sharma vd., 2011). Nar meyvesi lezzeti, rengi, fiziko-kimyasal dokusu, tıbbi özellikleri, besin değeri, ve kullanım kolaylığı sağlaması sebebiyle tüketiciler üzerinde oldukça faydalı etkiler göstermektedir. Nar meyvesi, depolama süresinin uzatılabiliyor olması ve tüketim kolaylığından dolayı fonksiyonel gıdalar içerisinde yerleştirilmiştir.

Günümüzde nar meyvesine olan talebdeki artış, bu meyvenin yetiştirilme yöntemlerinde, gıda teknolojisindeki kullanımlarında, muhafaza edilmelerinde ve lojistiklerinde önemli gelişmelerin gerçekleşmesinde etkili olmuştur. Böylelikle, her geçen yıl hem üretim ve tüketim miktarları hem de ticari değer açısından artış gösteren bir meyve konumuna gelmiştir. Nar meyvesi ve bitkisinden hayvan yemi, yağ, ilaç, mürekkep, boya, pektin, tanen, sitrik asit, sirke gibi farklı ve değerli maddelerin sağlanması bu meyvenin gelecek yıllarda daha da önemli bir ticari değere sahip olacağını işaret etmektedir (Vardin, 2000).

Ayrıca nar bitkisi başka çok yönlü özelliklere sahiptir örneğin nar meyvesi kullanılarak dondurulmuş nar tanesi, nar tanesi konservesi, nar şarabı, gazlı meşrubat, şekerleme ürünleri ve nar ekşisi yapılmakta ya da kuru nar tanesi olarak işlenmekte, hatta çekirdeği kozmetik ve ilaç endüstrisinde kullanılmaktadır. Bununla birlikte nar bitkisinin ağaç ve meyve kabuklarının, çiçeklerinin ve tohumlarının tıbbi değere sahip olduğuna yönelik çalışmalar da mevcuttur (Vardin ve Abbasoğlu, 2004). Nar meyvesi çekirdeklerinin ve suyunun kanser oluşumunu önleyici olması sebebi ile mükemmel ve geliştirilmeye açık bir ürün olma özelliği göstermektedir (Hertog vd., 1997). Nar osteoartrit, prostat kanseri, kalp-damar rahatsızlıkları ve HIV'e karşı inflamasyon ve ödem azaltıcı etkisi ile süper meyve olarak ta nitelendirilmektedir (Malik vd., 2005; Sumner vd., 2005). Ayrıca nar kalın bağırsak iltihabı, ishal, felç ve baş ağrısı gibi çeşitli hastalıkların tedavi edilmesinde kullanılmaktadır (Sadeghi vd., 2009; Schubert vd., 1999).

Nar meyvesinin muhafaza edilmesinde raf ömrünü artırmak için kurutma, ozmotik dehidrasyon, pastörizasyon, gibi çeşitli koruma yöntemlerinden yararlanılmaktadır. Kurutma yöntemi enzimatik parçalanma ve mikroorganizma gelişme hızını azaltılması ile birlikte ürünün renk, tat, koku ve aromasını korumakta fayda sağladığı için sıklıkla tercih

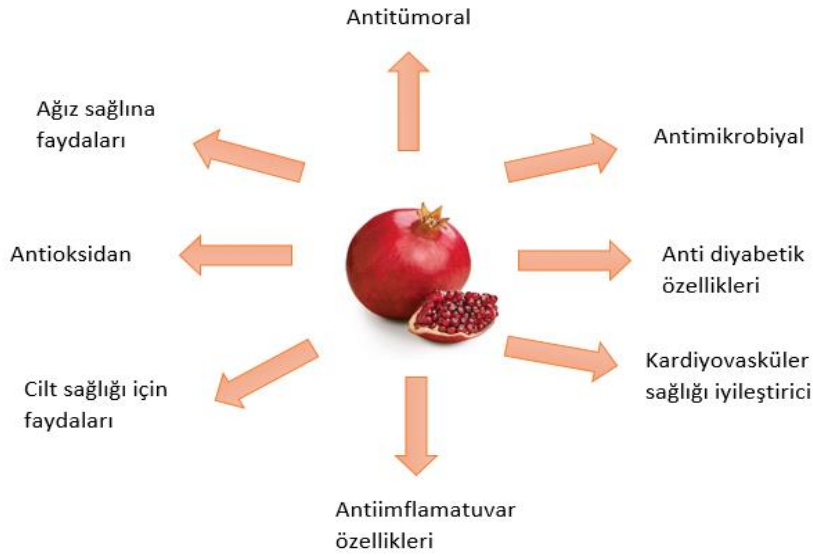
edilen koruma yöntemlerinden birisidir (Bchir vd., 2012). Kurutma yöntemleri kullanılarak nar meyvesinin işlenmesi ile elde edilen ürünlerden birisi de nar ekşisidir.

Nar ekşisi konvensiyonel metot veya ticari biçimde üretimi yapılan, çeşitli yemek ve salatalarda tat verici sos olarak tüketilen bir üründür. TSE (2001)'e göre nar ekşisinin tanımı; “nar meyvesinin preslenmesi, elde edilen nar suyunun durultulması ve tekniğine uygun olarak açıkta veya vakum altında koyulaştırılması ile elde edilen ve gıdalara çeşni vermek amacı ile üretilen ekşi bir gıda maddesidir” şeklindedir (Anonim, 2001).

Gıdaları tüketiciler için duysal olarak daha albenili hale getirmek ve uzun süre saklamak için ısı işlemlerden yararlanılmaktadır. Fakat uygulanan ısı işlemin çeşidi ve uygulama zamanının uzunluğu gıdalara zarar vererek gıdaların besin içeriklerini olumsuz etkileyebilmektedir. Bu olumsuz etkilerden birisi direkt olarak birçok besine ısı uygulanması ile ortaya çıkan hidroksimetilfurfural (HMF) bileşimidir. HMF düzeyi, taze ve işlem görmemiş gıdalarda meydana gelmese de ısı işlemlerde ve karbohidrat bakımından zengin ürünlerin muhafaza edilmesi sırasında artış göstermektedir. HMF, karbohidrat içerikli besinlerde fazla ısı uygulaması ya da uygun olmayan saklama şartlarında oluşan nitelik kaybının bir göstergesidir. HMF kahve, bal, süt, kurabiye, bira, şarap, ekmek, pekmez ve nar ekşisi gibi farklı gıdalar için bir gösterge olarak kullanılmaktadır (Metin, 2014).

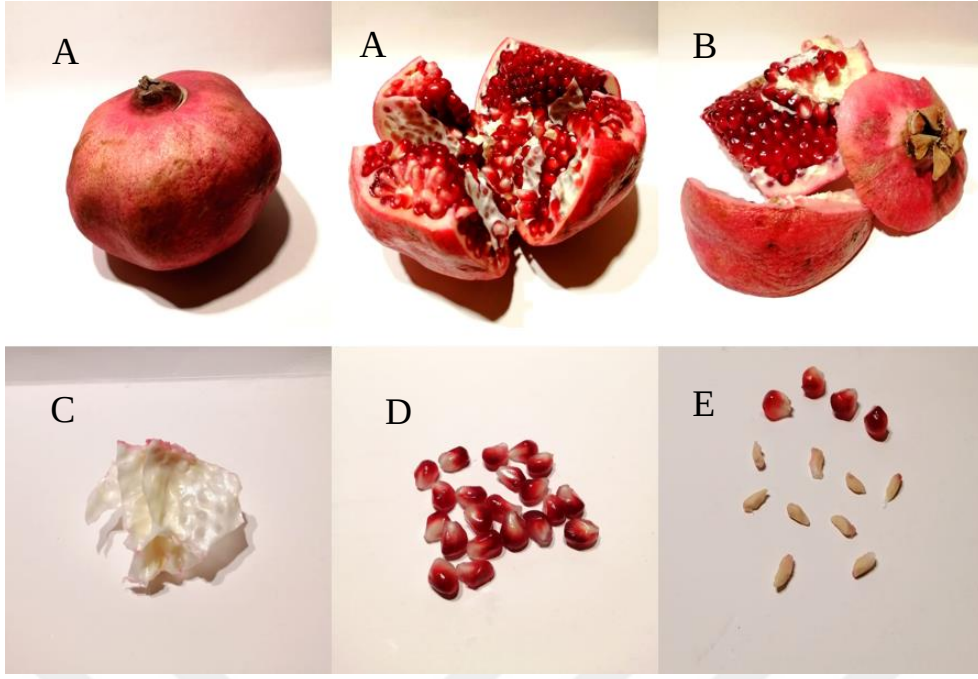
## **1.2. Nar Meyvesi**

Punicaceae familyası içerisinde yer alana nar bitkisi (*Punica granatum*) ılıman iklim kuşağının görüldüğü İran, Kuzey Afrika, Asya, Akdeniz ve Orta Doğu ülkelerinde doğal olarak yayılış göstermekte iken, Türkiye’de ise Akdeniz, Ege ve Güneydoğu Anadolu bölgelerinde yetişmektedir (Sarkhosh vd., 2006). Tedavi edici olması sebebiyle nar meyvesinin tarihi İncil dönemine kadar uzanmaktadır (Longtin, 2003). Narın daneleri Babiller’e göre dirilişin, tohumları Persler için savaşlarda yenilmezliğin, Çinliler için ise ölümsüzlüğün bir göstergesi olmuştur (Aviram vd., 2000). Nar meyvesi diyabet, kalp-damar hastalıkları, kanser, gıda zehirlenmeleri, dizanteri ve diyare gibi hastalıkların tedavisinde kullanılmaktadır (Karabiyikli ve Kısila, 2012; Lee vd., 2010; Mphahlele vd., 2016). Antioksidan içeriği yüksek olan bu meyve vitamin, mineral, organik asitler, fenolik bileşikler ve antosiyaninler bakımından da zengindir (Shirode vd., 2014).



Şekil 1. Narın başlıca fonksiyonel ve tıbbi etkileri (Viuda- Martos vd., 2010).

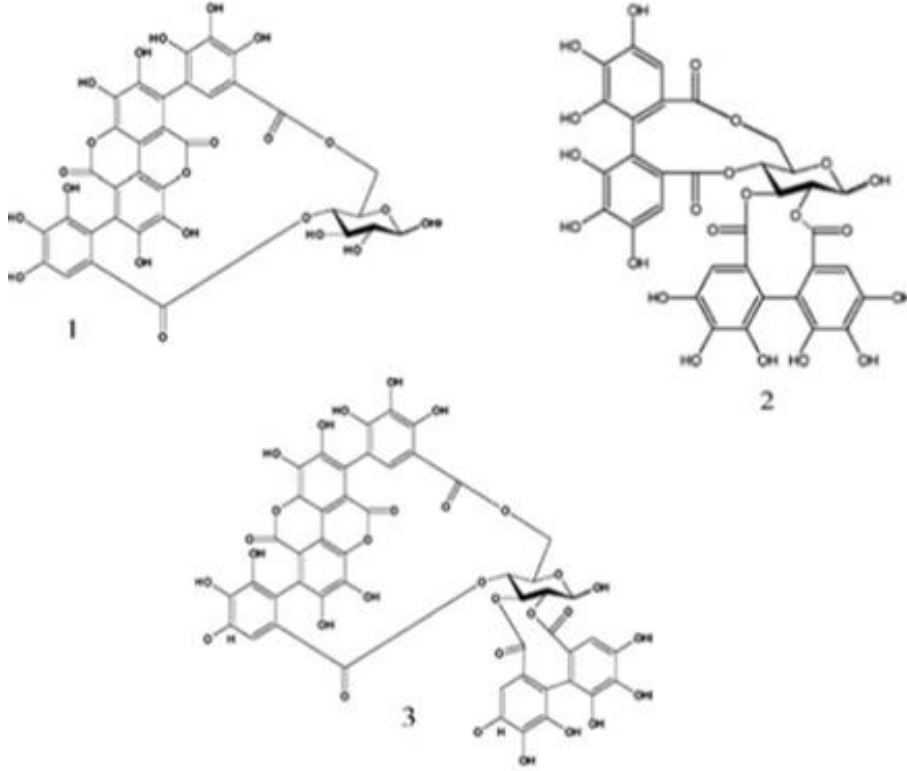
Narın; antiviral, antiinflamatuvar, antibakteriyel ve antifungal faydalı özellikleri sebebiyle üretimi ve tüketimi her geçen gün artmaktadır (Karaaslan vd., 2014; Legua vd., 2016). Nar meyvesinin kabuk, tohum ve tane gibi bölümlerinde kıymetli bileşikler bulunmaktadır. Meyvelerin fiziksel bileşimleri tipine, yetiştirme bölgesi ve uygulamasına, iklime, olgunluğa ve saklama şartlarına dayanarak çeşitlilik göstermektedir (Barzegar vd., 2004; Fadavi vd., 2005; Poyrazoğlu vd., 2002). Kabuk, nar daneleri ve çekirdeklerden meydana gelen nar meyvesinin yenilebilir bölümünün %80'i nar daneleri (çekirdeksiz) ve %20'si ise çekirdeklerden ibarettir (Aviram vd., 2000; El- Nemr vd., 1990) (Şekil 2). Nar danelerinin %85 sudan oluşmakta iken, %10'u ise şeker (özellikle fruktoz-glukoz) ve %1.5'lik kısmı pektin oluşmakta iken, askorbik asit, sitrik asit ve malik asit gibi organik asitler, fenolikler ve flavonoidler gibi biyoaktif maddeleri de (çoğunlukla da antosiyaninler) belirli miktarlarda içermektedirler. (Aviram vd., 2000; Tezcan vd., 2009). Çekirdekler ise protein, ham lifler, vitaminler, mineraller, pektin, şekerler, polifenoller, izoflavonlar (başlıca genistein), fitoöstrojen kumestrol, seks steroidi ve estron ihtiva etmektedir (El- Nemr vd., 1990; Syed vd., 2007).



B: nar kabuğu/nar kesiti C; nar zarı; D: nar taneleri; E: nar çekirdekleri  
Şekil 2. Nar meyvesinin kısımları (A)

Toplam meyve kütlesinin neredeyse %50' si. fenolikler, flavonoidler, ellagitanninler (ET'ler), proantosiyanidin bileşikler (Li vd., 2006), mineraller, potasyum, azot, kalsiyum, fosfor, magnezyum, sodyum (Mirdehghan ve Rahemi, 2007) ve karmaşık yapılı polisakkaritler (Jahfar vd., 2003) gibi önemli ikincil metabolitleri içeren nar kabuğu tarafından oluşturulmaktadır. Nar kabuğu, özellikle punikalin, pedunkulagin ve punikalagin olmak üzere ayrıştırılabilir tanenler (Şekil 3) yönünden verimlidir (Seeram, N. P. vd., 2005). Surveswaran vd. (2007), çalışmalarında nar kabuğunun antioksidan aktivitesinin (316.9 mmol TE/100 g), nar çekirdeğinden (3.53 mmol TE/100 g) önemli derecede yüksek olduğunu rapor etmişlerdir. Kimyasal bileşimleri proantosiyanidinlerden değişiklik göstermektedir. Ellagitaninlerin (ET), heksahidroksidifenik asit ve bir poliolün esterleridir, çoğunlukla glukoz ya da kinik asittir (Clifford ve Scalbert, 2000). Tanenler, yoğunlaştırılmış tanenler ya da proantosiyanidinler (çay, üzüm, kıvılcıktaki gibi) ve hidrolize edilebilir tanenler veya (ET) (ahududu, çilek vb.) yanında gallotanninler (GT) (Seeram, N. vd., 2005) gibi kimyasal ve biyolojik açıdan 3 kısma bölünen yüksek molekülerin çoğunluğunu oluşturan bitki polifenollerinden birisidir (Şekil 3). ET'lere ilaveten, nar kabuğu, gallajig, ellajik asit (EA) ve EA glukozitler gibi hidroksibenzoik asitleri (Amakura vd., 2000); antosiyanidinler esas olarak siyanidin, pelargonidin, delphinidin (Noda vd., 2002), kaempferol, luteolin ve kersetin gibi flavonoidleri bulundurmaktadır (Van Elswijk vd., 2004).

Nar, meyve olarak tüketilmesinin dışında nar suyu ve konsantresi, nar şarabı, nar sirkesi, nar ekşisi, jöle, reçel ve macun gibi ürünlerin yapımında da kullanılmaktadır. Nar meyvesinin preslenmesi ile nar suyu, mayalanmasıyla nar şarabı ve nar sirkesi üretilmektedir (Maskan, 2006). Nar suyunun yoğunlaştırılması ile elde edilen nar ekşisinden ise çiğ köfte, kısır, dolma gibi yiyeceklerde ve salatalarda tat verici olarak faydalanılmaktadır (Gil vd., 2000; Kalaycıoğlu ve Erim, 2017; Maskan, 2006).



Şekil 3. Nar kabuğunda bulunan başlıca ET'ler. 1: punicalin; 2: pedunculagin; 3: punicalagin (Viuda- Martos vd., 2010).

### 1.3. Nar Suyu

Nar, içerisinde bulundurduğu fenolik maddeler, antosiyaninler, organik asitler, vitamin ve mineraller, tadı, rengi, besinsel bileşimi ve insan sağlığı üzerine olumlu etkilerinden dolayı “süper meyve” ya da “cennet meyvesi” olarak adlandırılmaktadır. Nar suyu hem bu özelliklerin tümüne sahip hem de tüketim kolaylığı sağlamaktadır. Nar suyu narın türüne, yetiştiği bölgeye, iklime ve üretim koşullarına göre farklılıklar göstermektedir (Ekşi ve Özhamamci, 2009; El Darra vd., 2017; Stover ve Mercure, 2007). Nar meyvesinin parçalanarak ya da danelerinin ayıklanmasından sonra ezilerek suyu çıkarılması sonucu elde edilmektedir. Ticari üretimde, preslenerek suyu çıkarılan narların, merkez kaç kuvveti kullanılarak katı partikülleri çöktürülmektedir. Çökeltiye enzim-jelatin eklenmesi sonucunda saflaştırıldıktan sonra filtrelerden geçirilerek berrak hale gelinceye kadar

pastörizasyon işlemi gerçekleştirilmektedir (Demirdöven ve Baysal, 2008). Nar suyu genel yapısına göre pH seviyesi  $3.18 \pm 0.00$ , toplam asitliği  $19.46 \pm 2.12$  g/L, toplam şeker miktarı  $125.74 \pm 2.83$  g/L ve kuru madde oranı  $135.4 \pm 1.41$  g/L'dir (Kelebek ve Canbaş, 2010). Tablo 1' de nar suyunun fizikokimyasal özellikleri verilmiştir.

Tablo 1. Nar suyunun fizikokimyasal özellikleri (Kelebek ve Canbaş, 2010).

| Özellikler                            | Değerler          |
|---------------------------------------|-------------------|
| Sitrik asit (g/L)                     | $16.41 \pm 1.06$  |
| Malik asit (g/L)                      | $2.13 \pm 0.01$   |
| Askorbik asit (g/L)                   | $0.92 \pm 0.01$   |
| Toplam asitlik (g/L)                  | $19.46 \pm 2.12$  |
| pH                                    | $3.18 \pm 0.00$   |
| Sakkaroz (g/L)                        | $3.76 \pm 0.84$   |
| Glukoz (g/L)                          | $58.13 \pm 0.71$  |
| Fruktoz (g/L)                         | $63.85 \pm 0.81$  |
| Glukoz/Fruktoz                        | $0.91 \pm 0.01$   |
| Toplam şeker (g/L)                    | $125.74 \pm 2.83$ |
| Kuru madde (g/L)                      | $135.4 \pm 1.41$  |
| Toplam fenol bileşikleri (mg/mL)*     | $2286 \pm 9.90$   |
| Renk yoğunluğu<br>(OY420+OY520+OY620) | $0.648 \pm 0.02$  |
| Renk tonu (OY420/OY520)               | $0.39 \pm 0.01$   |
| %OY420                                | $27.3 \pm 0.56$   |
| %OY520                                | $70.1 \pm 0.88$   |
| %OY620                                | $2.6 \pm 0.01$    |

\*Gallik asit cinsinden

Gil vd. (2000), kırmızı şarap ve yeşil çaya göre nar suyunun antioksidan aktivite etkisinin 3 kat daha yüksek olduğunu rapor etmişlerdir. Seeram vd. (2008) ise; elma, portakal ve yabanmersini suyu soğuk çayı, gibi çeşitli meyve suları arasında, nar suyunun diğerlerine göre antioksidan aktivitesinin daha yüksek olduğunu ve bu farklılığın oransal olarak %20'lik bir orana karşılık geldiğini rapor etmişlerdir (Seeram vd., 2008).

Mousavinejad vd. (2009), sekiz çeşit İran narından elde ettikleri nar sularının antioksidan etkinliğinin %18.6-42.8 arasında değişim gösterdiğini rapor etmişlerdir. Çam vd. (2009), İzmir'de yetişen çeşitli narlardan ve zivzik narından (Siirt) elde edilen nar sularının antioksidan etkinliklerini %73.02-91.8 arasında değişiklik gösterdiğini belirlemişlerdir. Nar suyunda bulunan polifenolik bileşikler antosiyaninler, yağ asitleri, organik asitler ve aminoasitler antioksidan aktivitenin artmasında rol oynayan bileşikleridir. Nar suyunda bulunan çözülebilir polifenol içeriği tür çeşitliliğine göre %0.2-

1.0 arasında farklılık göstermektedir (Ben Nasr vd., 1996; Gil vd., 2000; Miguel vd., 2006).

Meyve ve sebzelere kırmızı/mor rengini antosiyaninler vermektedir (Karaaslan vd., 2014). Nar suyunda bulunan antosiyaninlerden bazıları siyanidin-3,5-di-O-glukozit, siyanidin-3-O-glukozit, delfinidin-3,5-di-O-glukozit, delfinidin-3-O-glukozit, pelargonidin-3,5-di-O-glukozit ve pelargonidin-3-O-glukozitlerdir (Lansky ve Newman, 2007). Nar suları tartarik, süksinik, sitrik, fumarik, askorbik, malik asit gibi organik asitleri (Legua vd., 2016; Tezcan vd., 2009) ve eleostearik asit, linolenik asit, linoleik asit, punisik asit, gibi yağ asitlerini içermekle birlikte metionin, valin, prolin, gibi aminoasitlerce de zengindirler (Fadavi vd., 2005; Lansky ve Newman, 2007). Aviram vd. (2000), nar suyunun olifenolik maddeler ve yüksek antioksidan içeriği sebebiyle insanlarda lipoprotein yükseltgenmesini önleyerek LDL kolesterolü ve trombositin etkin hale gelmesini azaltarak aterosklerozun geciktiğini ifade etmişlerdir.

#### **1.4. Nar Çekirdeği ve Yağı**

Nar meyvesinin toplam kütlesinin %10'luk kısmı çekirdekler tarafından oluşturulmaktadır. Lipid içeriği bakımından zengin olan bu çekirdekler %12-20 civarında ise çekirdek yağı içermektedir. Nar çekirdeklerinde çoklu doymamış yağ asitlerinden oleik asit ve linoleik asit ve palmitik asit, stearik asit gibi yağ asitlerinin yanı sıra proteinler, karbohidratlar, polifenoller, vitaminler ve mineraller yer almaktadır (El- Nemr vd., 1990; Özgül-Yücel, 2005). Açık havada (güneşte) veya ısıtma yolu ile kurutularak elde edilen nar çekirdeklerinin antiinflamatuvar ve antioksidan etkileri cilt ve saç bakımının yanı sıra bağışıklığın güçlendirilmesinde de etkilidir. Ayrıca nar çekirdeği lipidlerin bozulmasını önleyerek kanser ve tümörün oluşumuna engel olmaktadır (Albrecht vd., 2004). Nar meyvesinin çekirdekleri ve suyu kanser önleyici olması sebebi ile mükemmel ve gelişen bir ürün özelliği göstermektedir (Hertog vd., 1997).

#### **1.5. Nar Şarabı ve Nar Sirkesi**

Şarap ve sirke elma, üzüm, nar, vişne gibi şeker içeren bazı meyve ve sebzelerden çeşitli mayalama yöntemleriyle elde edilen fermente mamullerdir. TSE (2003)'ye göre sirkenin tanımı "tarım kökenli sıvılar veya diğer maddelerden, iki aşamalı alkol ve asetik asit fermantasyonuyla, biyolojik yolla üretilen kendine özgü ürün" olarak yapılmıştır. (Anonim, 2003). Alkolün mayalanması ile şarap, asetik asitin mayalanması sonucu ise sirke meydana gelmektedir.

Nar şarabı içecek olarak alkollü içecekler olarak sınıflandırılken, nar sirkesi ise yemeklerde, salatalarda tat vermesi için kullanılmakta iken, turşularda da kullanımları mevcuttur. Nar şarabı ve sirkesinde bulunan organik asitler, polifenoller, ve mineraller onun antioksidan zengin besin olmasını sağlamıştır. Ek olarak sirke antibakteriyel, antitümör, antihipertansif, ve kandaki şeker miktarını düzenleme gibi yüksek fitoteröpatik niteliklere sahiptir (Fadavi vd., 2005; Johnston ve Gaas, 2006).

Nar sirkesininin yaban mersini ve dut meyvelerinden yapılan sirkelerle karşılaştırılmasında en yüksek antioksidan aktivitenin nar sirkesinde olduğu rapor edilmiştir (LiJuan vd., 2016). nar şarabının üzüm şarabı ile karşılaştırılmasında ise üzüm şarabının antioksidan etkinliğinden (296.57mg GAE/100mL) nar şarabının antioksidan etkinliğinin (383.19 mg GAE/100mL) daha çok olduğu ifade edilmiştir (Lantzouraki vd., 2015).

### **1.6. Nar Çiçeği**

Narçiçeği, nar bitkisinin çiçek kısımlarının hasat edilip kurutulmasından sonra çay olarak demlenip sıcak veya soğuk şekilde tüketilebilir özelliğe sahip bir üründür. İçeriğindeki antosiyaninler polifenoller, ve organik asitler narçiçeğinin güçlü antioksidan aktiviteye sahip olmasının ana etkenleridir. Miguel vd. (2006), narçiçeğinde antosiyaninlerden pelargonidin-3,5-di-O-glukoziti rapor etmişleridir. Fu vd. (2011) narçiçeğinde güçlü antioksidan özelliğe sahip pelargonidin-3-O-glukozit ve pelargonidin-3,5-di-O-glukozit mevcutt olduğunu göstermişlerdir. Nar çiçeğinde gibi gallik asit mevcuttur (Lansky ve Newman, 2007). Bunlara ilaveten içeriğindeki oleanolik, elajik asit, ursolik, maslinik, asiatic triterpen asitleri antioksidan ve antikanser özelliklere sahiptir (Huang vd., 2005). Zhang vd. (2011), çalışmasında nar çiçeği özütünün DNA'daki oksidatif yıkıma karşı koruyucu etkiye sahip olduğunu göstermişlerdir.

### **1.7. Fonksiyonel Gıda Olarak Nar**

Teknolojik büyüme, gıda pazarlama ve hazırlama standartları konularıda dahil birçok durumda kullanılan fonksiyonel gıda kelimesinin tek bir tanımı bulunmamaktadır (Palou vd., 2003). Fonksiyonel gıda anlamı komplekstir ve tesadüfen bir yöntemle ulaşılan gıdayı da kapsayan açıklanan bir özelliği, bileşeni ya da bu bileşenin özü bir besin maddesi olsun ya da olmasın, gıdanın gayesindeki fonksiyonu cezbetmesi onun çoğu muhtemel tarafını belirtebilmektedir (Viuda-Martos vd., 2010). Amerika Birleşik Devletleri'nde, fonksiyonel gıdalar FDA (Gıda ve İlaç İdaresi) aracılığıyla resmi olarak tanımlanmamıştır. Buna ek olarak, çoğu kurum artarak büyüyen bu gıda grubu için, yalnızca Uluslararası Gıda sınıfları

yönelik açıklamalar yapmışlardır. Gıda Bilgi Konseyi (IFIC) ve Gıda Teknologları Enstitüsü beslenmenin daha ilerisinde sağlığa faydalı olabilecek gelişigüzel bir gıda ya da gıda bileşenlerini kapsayan gıdaları fonksiyonel gıdalar olarak onaylamaktadır (IFIC, 2009). Aynı şekilde, Gıda Teknologları Enstitüsü fonksiyonel gıdaları “temel beslenmenin ötesinde sağlık açısından yarar sağlayan gıdalar ve gıda bileşenleri” olarak tanımlamıştır (IFT, 2009).

Avrupa Komisyonu'nun (EC) Avrupa'da fonksiyonel gıda bilimi ile ilgili genel görüş, bir gıdanın, dengeli beslenme yarar sağlamasının ötesinde, sağlık durumunu düzelterek veya hastalık tehlikesini azaltarak vücuttaki bir ya da daha çok amaçlanan görevi olumlu şekilde yerine getirdiği tatmin edici bir biçimde ispatlanmışsa, o gıda fonksiyonel gıda olarak sayılması yönündedir. Bu durumda fonksiyonel gıdalar hap ya da kapsül olmamalı ve gıda sınıfında kalmalı ve normal diyetle vücuda alınması istenilebilecek oranlardaki tesirleri belirtmelidir (EC, 1999).

Fonksiyonel bir gıda sağlığın korunmasını ya da açıklanmış bir hastalığa yakalanma tehlikesinin azaltılmasını kapsamaktadır (Pérez-Alvarez vd., 2003). Bir ya da daha çok bileşenin farklılaştırılarak veya bunların yok edilmesi ile türetilmektedir (Pérez-Alvarez vd., 2003). Nar meyvesi sağlık açısından oldukça faydalı olduğundan biyoaktif bileşenlerin açıklanmasını gerektirse de, bu tanımlamalara farklı biçimlerde uygunluk göstermektedir.

### **1.8. Nar Ekşisi**

Nar ekşisi, nar meyvesi suyunun konsantre bir ürünüdür. Koyu kıvamlı, hafif buruk ve kullanılan nar meyvesi çeşidine göre tatlı-ekşi tada sahip, geleneksel yemek, salatalarda ve mezeleri tatlandırmak için sos, içecek ve gıda ürünlerinde aroma maddesi olarak geniş bir kullanım yelpazesine sahip, birçok hastalığında önlenmesi ve tedavi sürecinde geçmişten beri sıkça başvurulmuş fonksiyonel bir gıda ürünüdür (Karabiyikli ve Kışla, 2012; Orak, 2009; Przemysław J. Szychowskia, 2018; Yılmaz vd., 2007). Nar ekşisi, yüksek besin değeri, askorbik asit ve  $\alpha$ - ve  $\beta$ -karoten gibi güçlü antioksidan değerleri ile antitümoral, antimikrobiyal, antiinflamatuvar ve antidiyabetik olarak hastalıkların önlenmesi ve tedavisinde kullanılmaktadır (Orak, 2009; Przemysław J. Szychowskia, 2018; Yılmaz vd., 2007). Nar ekşisi, narın konsantre bir ürünü olmasıyla taze nar suyundan 2-3 kat daha yüksek mineral içeriğine ve antioksidan aktiviteye sahiptir (Yılmaz vd., 2007). Yapılan bir çalışmada geleneksel yöntemlerle ile üretilmiş nar ekşisinin antioksidan düzeyi nar suyu ile kıyaslanmıştır. Çalışma verilerine göre nar ekşisinin antioksidan düzeyi %85.91 iken nar suyunun %79.06 olarak tespit edilmiştir (Orak, 2009). Tüm bu özelliklerinin yanı sıra

kalsiyum, potasyum, çinko, magnezyum gibi mineraller ve fenolik bileşenler bakımından da oldukça güçlü bir gıda ürünüdür. Nar ekşisi Türkiye’de son zamanlarda üretimi ve tüketimi yaygınlaşan fonksiyonel gıda ürünlerden biri konumundadır (Ergin, 2020); Tablo 2, Tablo 3 ve Tablo 4’te nar ekşisinin duyuusal, kimyasal ve mikrobiyolojik özellikleri verilmiştir (TS 12720, 2016).

Tablo 2. Nar ekşisinin duyuusal özellikleri (TS 12720, 2016).

| Özellik         | Değer                                                                                                                                                                                       |
|-----------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Renk ve görünüş | Nar ekşisi kendisine özgü açık kahverengiden koyu kahverengiye kadar değişebilen renkte ve tortusuz olmalıdır. Meyve parçacıkları içermemeli ve tekniğe uygun olarak durultulmuş olmalıdır. |
| Tat ve koku     | Nar ekşisi kendine özgü tat ve kokuda olmalı, yanık ve yabancı tat hissedilmemelidir.                                                                                                       |
| Yabancı madde   | Bulunmamalıdır.                                                                                                                                                                             |

Tablo 3. Nar ekşisinin kimyasal özellikleri (TS 12720, 2016).

| Özellik                                                    | Değer       |
|------------------------------------------------------------|-------------|
| Suda çözünür kuru madde, % (m/m), en az                    | 68.0        |
| Titrasyon asitliği (sitrik asit cinsinden), % (m/m), en az | 6           |
| pH değeri                                                  | 2.4-4.0     |
| Hidroksimetil furfural (HMF), (mg/kg), en çok              | 50          |
| Sakkaroz                                                   | Bulunmamalı |
| Koruyucu madde                                             | Bulunmamalı |
| Yapay boyar madde                                          | Bulunmamalı |
| Glukoz, % (m/m), en az                                     | 20          |
| D-fruktoz, % (m/m), en az                                  | 17          |

Nar ekşisi geleneksel yöntemlerle üretilbildiği gibi ticari olarakta üretilmektedir (Ergin, 2020). Geleneksel yöntemlerde, nar suyu şeker veya herhangi bir katkı maddesi ilave edilmeksizin açık kazanlarda atmosfer basıncı altında kaynatılarak koyulaştırılmaktadır (İncedayi vd., 2010; Karabiyikli ve Kışla, 2012). Genel olarak nar ekşisi üretimi; narın yıkanması, parçalarına ayrılması, ezilerek suyunun çıkarılması, kaynatılarak buharlaştırması, soğutulması, süzülmesi ve şişelenmesi aşamalarından oluşmaktadır (Ergin, 2020; Karabiyikli ve Kışla, 2012). Bu yöntemde ürünün tatlılığı meyvenin doğal şekerine, şeker ve organik asit bileşimi ise nar çeşidine, iklim koşullarına ve meyvenin olgunluğuna göre değişiklik göstermektedir (Yılmaz vd., 2007).

Tablo 4. Nar ekşisinin mikrobiyolojik özellikleri (TS 12720, 2016).

| Özellik            | Değer |   |                                |                 |
|--------------------|-------|---|--------------------------------|-----------------|
|                    | n     | C | m                              | M               |
| Maya ve küf sayısı | 5     | 2 | 10 <sup>2</sup>                | 10 <sup>3</sup> |
| Salmonella         | 5     | 0 | 25 g veya 25 mL’de bulunmamalı |                 |

n: deneyde kullanılan örnek sayısı

c: M ile m arasındaki sayıda mikroorganizma ihtiva eden kabul edilebilir en fazla deney örnek sayısı

m: (n-c) sayıdaki deney numunesinin 1 g’ında bulunabilecek kabul edilebilir en fazla mikroorganizma sayısı

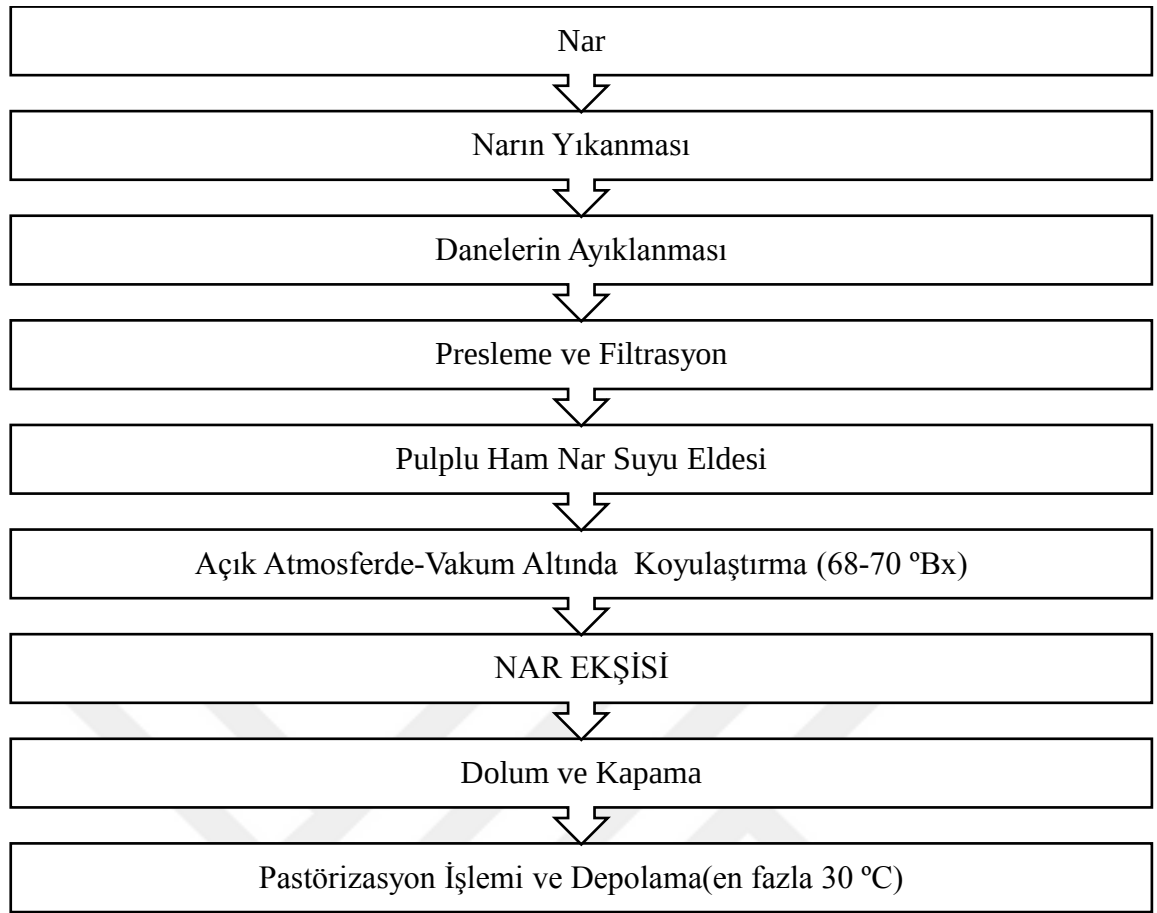
m: c sayıdaki deney numunesinin 1 g’ında bulunabilecek kabul edilebilir en fazla mikroorganizma sayısı

Endüstriyel üretimde ise pastörizasyon, glukoz/fruktoz şurubu, sitrik asit, antioksidanlar, renklendiriciler, bazı koruyucu maddeler ve enzim ilavesi, durulama, katı fazın uzaklaştırılması ve kurutma işlemlerinin ardından ürün hazır hale gelmektedir (Ergin, 2020; Przemysław J. Szychowska, 2018).

#### 1.8.1. Nar Ekşisi Üretim Teknikleri

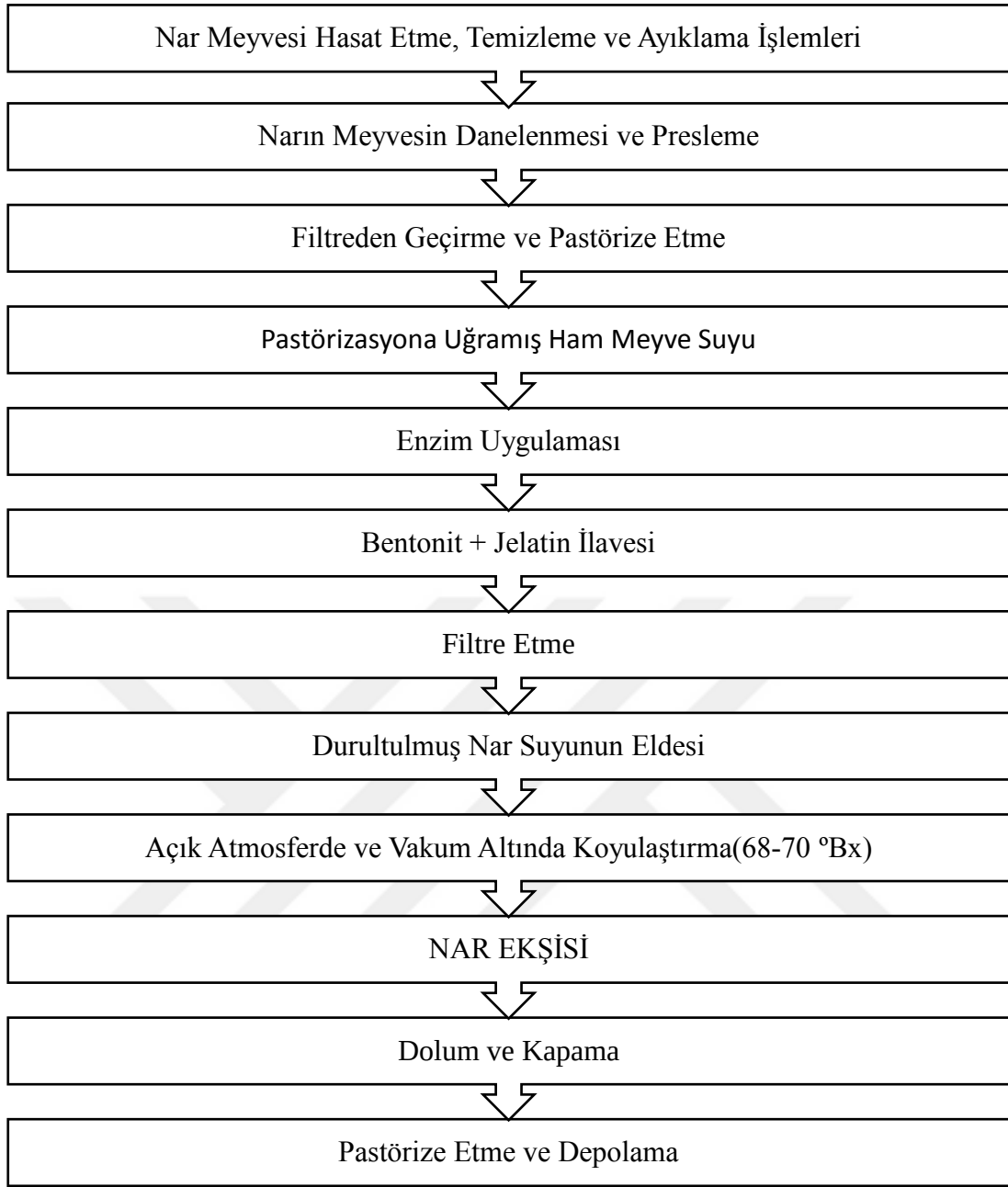
Global eğilim, insan sağlığı için faydalı, değerli besin bileşimine sahip, katkı maddesi bulundurmayan, günlük gıda mamulleri yönünde her geçen gün artış göstermektedir (Caleb vd., 2012). Nar meyvesi, depolama süresinin uzatılabilmesi ve tüketim kolaylığı sağlaması için işlenerek fonksiyonel gıda grubu içine dahil edilebilmektedir. Nar üzerine yapılan incelemelerin etkinliği, narın muhafaza süresini artırmak için yeni soğutmalı sistemlerin gerçekleşmesini, özgün niteliğini sürdürerek bozulmamış nar meyvesi tüketimi ve yeni nar türevli ürünlerin gözden geçirilmesini amaçlamıştır.

Durultulmamış ve durultulmuş nar suyundan nar ekşisi üretim aşamaları Şekil 4 ve Şekil 5’ te verilmiştir.



Şekil 4. Durultulmamış nar suyundan nar ekşisi üretim akış şeması (Cesur, 2013; Oğuz, 2021).

Baysal (2019), durultulmuş ve durultulmamış nar suyundan vakum altında ve açık atmosferde koyulaştırarak elde ettiği nar ekşilerinde HMF tayini yapmıştır. açık atmosfer ve vakum altında kurutma yöntemi ile durultulmamış nar suyundan elde edilen nar ekşilerinde HMF miktarı sırasıyla 471.15 mg/kg ve 7.22 mg/kg olarak ölçülmüştür. Yine aynı kurutma yöntemleri kullanılarak durultulmuş nar meyvesi suyundan elde edilen nar ekşilerindeki HMF miktarları sırasıyla 590.21 mg/kg ve 19.34 mg/kg olarak rapor edilmiştir. Sonuçlar istatistiksel olarak önemli bulunmuştur.



Şekil 5. Durultulmuş nar suyundan nar ekşisi üretim akış şeması (Cesur, 2013; Oğuz, 2021).

#### 1.8.1.1. Fanlı Kabin (Etüv) Kurutma Yöntemi

Konvektif kurutma (CD), ucuz olması, az ekipman gerektirmesi ve çoğu gıda ürününün kurutulmasına uygunluk sağlamasından dolayı gıda sanayinde en çok tercih edilene kurutma metodudur. İç hacmindeki metal plaklar üzerinde ince katmanlar halinde kurutma işlemi gerçekleştirilmektedir. İçerisindeki fan yardımı ile ortama temiz hava sirkülasyonu gerçekleştirerek hava akış hızı kontrolünü de sağlamaktadır (Cesur, 2013). İşemin uzun sürmesi ve yüksek sıcaklıklara ulaşılması, sıcak havanın muamelesinden dolayı esas renk ve aroma bileşiklerinin büyük oranlarda bozulması, aşırı derecede büzüşmeye uğrayarak dokunun yıkılması ve ayrıca sıcak hava oluşturmak için fosil yakıt

kullanımı gibi zararlı etkilere neden olabilmektedir (Figiel vd., 2010). Çeşitli kabin kurutucu tiplerinin genelinin çalışma prensibi aynıdır (Cemeroğlu ve Acar, 1986). Sıvı veya katı, püre halindeki kurutulacak ürün, görünüşüne göre ızgaralı, düz tavalara ya da delikli tepsilere ince bir tabaka oluşturacak şekilde serilmektedir. Kabin kurutuculardaki temel problem tavalar üzerinde her yerde eşit kurutma hızının elde edilememesidir. Başka bir problem ise, kurutma hücrelerine sıcak havanın ilk giriş yaptığı kısımdaki ürünün diğer ürünlere göre hızlı kurumasıdır. Bu durumu engellemek için sisteme uyarlanabilir nitelikteki çift fanın çalıştırılması ya da hava sirkülasyonunu sağlayan fanın belirli periyotlarda yerinin değiştirilmesi gibi işlemler yapılabilir (Cemeroğlu ve Acar, 1986).

Rahman vd. (2007), patates ve elma konvektif kurutucu (55°C’de ısı pompalı) yardımıyla kurutulmuş ve toplam kurutma süresinin yarısına rastlayan kısmında ayrılabilir nemin %45’inin gıdalardan ayrıldığı saptanmıştır. Oancea vd. (2014), -18 °C’de ahududuyu dondurarak, 60 °C ve 80 °C’de konveksiyonlu bir şekilde kurutarak yaptıkları bir çalışmada antioksidan kapasitesinin ve fenolik bileşenlerin konsantrasyonunun ısının artmasına bağlı olarak azalış gösterdiğini belirtmişlerdir.

#### **1.8.1.2. Vakum Altında Kurutma Yöntemi**

Geleneksel kurutucular ile yapılan kurutma işlemlerinde uzun kurutma süresi ve yüksek sıcaklıklar gerekmektedir. Uzun süreli yapılan kurutma işlemleri ise ürünlerin rengini, yapısını ve besleyici niteliklerini azaltarak kalite kayıplarında artış meydana getirmektedir. Meyve ve sebzeler kurutulurken dokularında arzu edilmeyen zararlı değişimler görülmekte ve nitelik eksiklikleri oraya çıkmaktadır. Vakum kurutucular ürün niteliğinin muhafazasında diğer kurutuculara kıyasla daha fazla fayda sağlamaktadır (Drouzas vd., 1999).

Isı ve oksijen hassasiyeti olan maddelerin az basınç seviyelerinde kurutma işleminin gerçekleştirilmesi için vakum kurutucular kullanılmaktadır. Kurutma işlemi, vakum ve düşük ısı şartlarında yapılarak, sıcaklığa duyarlı gıdaların kurutulmasında ya da nem miktarının azaltılması gereken besinlerde kullanılmaktadır (Beirão-da-Costa vd., 2008). Metot sayesinde önemli oranlarda kurutma sağlamak mümkün olmaktadır. Aynı zamanda enerji tasarrufu sağladığı için maliyeti düşürmekte ve besine daha az hasar vererek avantaj sağlamaktadır (Motevali vd., 2011). Kısa sürede kurutma işlemi gerçekleştirdiği için üretimde artış meydana getirmektedir. Ortamda bulunan ısının düşük seviyelerde olması sebebiyle kullanılan malzemeler herhangi bir etkileşimde bulunmadığından gıdanın kalitesinin artmasını sağlamaktadır.

Şahin vd. (2012), iki sıcaklık değerinde ve farklı ön işlemler uygulayarak, dilimlenmiş domateslerin kuru madde, indirgen şeker, toplam şeker, titrasyon asitliği, pH, renk, likopen, askorbik asit, sodyum ve potasyum içeriği gibi kalite niteliklerine vakum altında kurutmanın etkisini araştırmıştır. Elde edilen sonuçlar değerlendirilmiş ve ön işlemlerin kuruma süresini azalttığı ve ön işlem uygulamalarının renk ölçümlerinin tümünün üzerinde olumlu yönde etki gösterdiği yönünden tespitlerde bulunulmuştur.

#### **1.8.1.3. Dondurarak (Freeze Dryer) Kurutma Yöntemi**

Dondurarak kurutmanın (FD), organoleptik ve besinsel nitelikleri taze ürünlere yakın olan ve nihayetinde eski haline dönüşebilme yeteneğine sahip kaliteli kurutulmuş ürünler meydana getirdiği için en iyi kurutma metodu olduğu düşünülmektedir. Ancak tüm bu avantajlarının yanında proses maliyetinin yüksek olması, işlem süresinin oldukça uzun olması ve aşırı enerji tüketimine sebep olması gibi dezavantajlara sahiptir. Modern ve pahalı soğutma ve vakum modelleri gerekliliği sebebi ile yüksek maliyetli olmaktadır (Huang vd., 2009).

Dondurarak kurutma temelde; donmuş gıdanın içinde bulunan serbest suyun alçak basınçlı bir alanda uçurularak uzaklaştırılması, bağlı olan suyun ise yüzeyden çökmesi ile ayrılması yöntemine dayanmaktadır. Bu yöntem, biyoteknoloji, kimya, eczacılık ve gıda sanayinde sıklıkla tercih edilen bir model olup “liyofilizasyon” olarak tanımlanmaktadır. Yöntemde gıdadaki su katı safhadayken alçak basınçlı bir alan altında ayrıldığından besinin fizyolojisi daha az hasar görmekte ve gıdanın içindeki mineral, vitamin ve aromalar da meydana gelen kayıpların miktarı azalmaktadır (Ratti, 2001). Orak vd. (2012), dağ çileklerini -40 °C’de dondurarak ve 65 °C’de konvektif olarak kurutmuş ve metotların toplam antioksidan kapasitesi, fenolik içerik, askorbik asit, renk değişimi ve besin elementleri üzerindeki verimini araştırmıştır. Tüm bu özellikler bakımından yeni hasat edilmiş ürüne en yakın kurutulmuş ürünün dondurarak kurutma metodu ile elde edilmiştir.

#### **1.8.1.4. Açık Havada (Güneşte) Kurutma Yöntemi**

Güneş enerjisi kullanılarak açık havada gerçekleştirilen kurutma yöntemidir. Doğal kurutma olarak da isimlendirilmektedir. Geleneksel metotlardan birisi olmakla beraber meyve ve sebzelerin açık hava ile kurutulması çok eski çağlardan beri süregelen bir uygulamadır. Güneşte kurutma işleminin basit olması ve az sermaye yatırımı gerektirmesi avantaj sağlamaktadır (Cesur, 2013). Öteki taraftan, kuruma işlemi sırasında yağmur yağması ya da havanın bulutlu olma ihtimali, farklı kaynaklardan kirlenme imkanı, geniş alan ve kuruma işleminin uzun sürmesi gibi çeşitli olumsuz yönleri bulunmaktadır. Son üründe

kirlenme, böcekler tarafından bulaşma veya enzimler ve mikrobiyal aktiviteler varlığını sürdürebilmektedir. Yaz ve bahar mevsimlerde enerji kaynağı olarak güneşten yararlanılırken, kurutmada güneşin yetersiz kaldığı durumlarda ise ısıtma yolu ile elde edilen sıcak hava kullanılmaktadır (Cemeroğlu, 2018).

Yapılan bir çalışmada, güneşte kurutulmuş banya meyvelerinin 25, 35 ve 45°C sıcaklıklarındaki rehidrasyon kinetiği araştırılmıştır (Demiray ve Tülek (2016). Rehidrasyonda elde edilen deneysel bulguların uygunluğu dört değişik modelle, doğrusal olmayan regresyon analizi kullanılarak karşılaştırmış ve modellere ait katsayılar hesaplanmıştır. Deneysel bulgulara en uyum sağlayan modelin Peleg ve Weibull modellerinin olduğu sonucuna varılmıştır. Sonuçlar yorumlandığında nem kazanımının 45°C'deki (yüksek sıcaklıkta) rehidrasyon işleminde daha hızlı olduğu sonucuna varılmıştır.

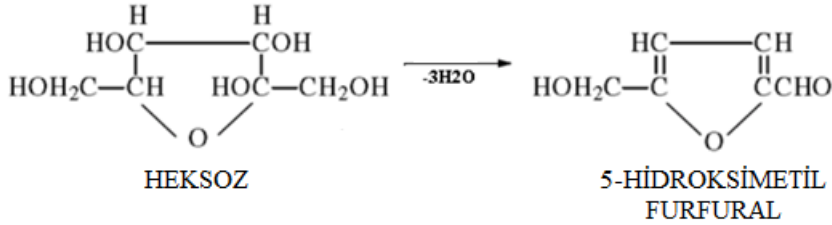
#### **1.8.1.5. Açık Kazanda (Ocakta) Kurutma Yöntemi**

Ülkemizde nar ekşisi üretimi çoğunlukla geleneksel yöntemler ile gerçekleştirilmektedir. Bu yöntem ile üretilen nar ekşisinde, kırmızı ve ekşi narlar, el ile temizlenerek ve ayıklanarak yapılan taneleme işlemi sonrasında, ezme işlemi beton havuzlarda çuvallar içerisinde gerçekleştirilir. Nar suyu belirli oranlarda ayrılır ve daha sonra torbada kalan posa ile elde edilen nar suyu birlikte kaynatılır ve yeniden uygun eleklerden süzülür veya torbalarda tekrar sıkılarak pulplu nar suyu üretimi yapılır. Üretilen bu ürün açık kazanlarda brix miktarı %50-60 oluncaya dek kaynatma işlemi ile koyu kıvama getirilir ve pulplu nar ekşisi üretimi sağlanmaktadır. Bu ürünlerde uzun süren yüksek ısıl işlemlerden kaynaklı olarak HMF oluşumu görülmektedir. HMF'nin insan sağlığına yararlı olmadığı pek çok çalışmada belirtilmiştir. TS 12720 Nar ekşisi standardında HMF maksimum limit değeri 50 mg/kg olarak belirlenmiştir. Literatürdeki çalışmalar geleneksel üretimi yapılan nar ekşilerindeki HMF değerlerinin maksimum limit değerinin çok üzerinde olduğuna dair bulgular rapor edilmiştir (Baysal, 2019).

#### **1.9. 5-Hidroksimetil Furfural (HMF)**

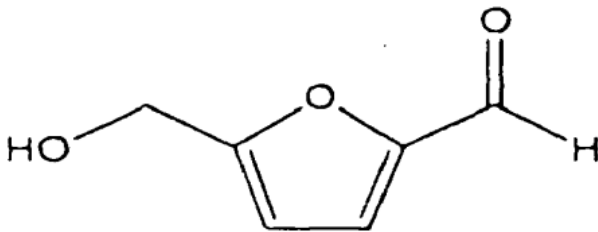
Gıdaları muhafaza etmek için kurutma, pastörizasyon ve kızartma gibi ısıl işlemler sıklıkla kullanılmaktadır. Uygun şartlar altında işlenen ürünlerin istenen duyu ve besinsel nitelikleri korunmaktadır. Fakat gıdalar uzun süreler boyunca yüksek sıcaklıklar ile muamele edildiklerinde besin değerlerinde kayıplar ve enzimatik olmayan esmerleşme reaksiyonları meydana gelir. Dolayısıyla gıdanın bileşiminde bozulmalar kaçınılmaz olur (Dağhan, 2008). Bu reaksiyonlar neticesinde bir ara ürün olan 5-hidroksimetil furfural

(HMF) meydana gelmektedir (Şekil 6). HMF, şekerlerin parçalanması ile açığa çıkan suda çözünür, heterosiklik organik bir bileşiktir (Baysal, 2019) (Şekil 7). Enzimatik olmayan esmerleşme reaksiyonu neticesinde oluşan bir ara ürün olan 5- hidroksimetil furfural (HMF) aynı zamanda asidik ortamlarda heksozların parçalanmasıyla meydana gelen potansiyel bir polimer yapı taşıdır.



Şekil 6. Şekerlerin asidik ortamda ısıtılması neticesinde HMF oluşumu (Batu vd., 2014).

Diğer yandan esmerleşmenin bir indeksi olmakla birlikte ürüne uygulanan ısı işleme dair fikir vermektedir (Metin, 2014; Orak, 2009). Bir furan çeşidi olan HMF hem aldehyd fonksiyonel hem de alkol gruplarını içermektedir. Isı etkisi olmadığı durumlarda dahi asidik şartlarda uzun vadeli saklama koşullarında HMF oluşumuna ve artışına sebep olmaktadır. Bu durumdan faydalanılarak ürünlerde bozulma, şeker veya şurup ile yapılan taşıyıcı ve fazla ısı işleme uygulamaları tespit edilebilmektedir (Şekil 8). Taze ve işlem görmemiş gıda ürünlerinde HMF konsantrasyonu oldukça düşük düzeylerde veya sıfırdır (Aslanova, 2005). Ancak bileşiminde karbonhidrat ihtiva eden gıdalarda her çeşit ısı uygulaması ya da depolamada, zaman ve sıcaklığa müteakip eser miktarlarda olsada HMF meydana gelmektedir (Eyigün, 2012; Metin, 2014).

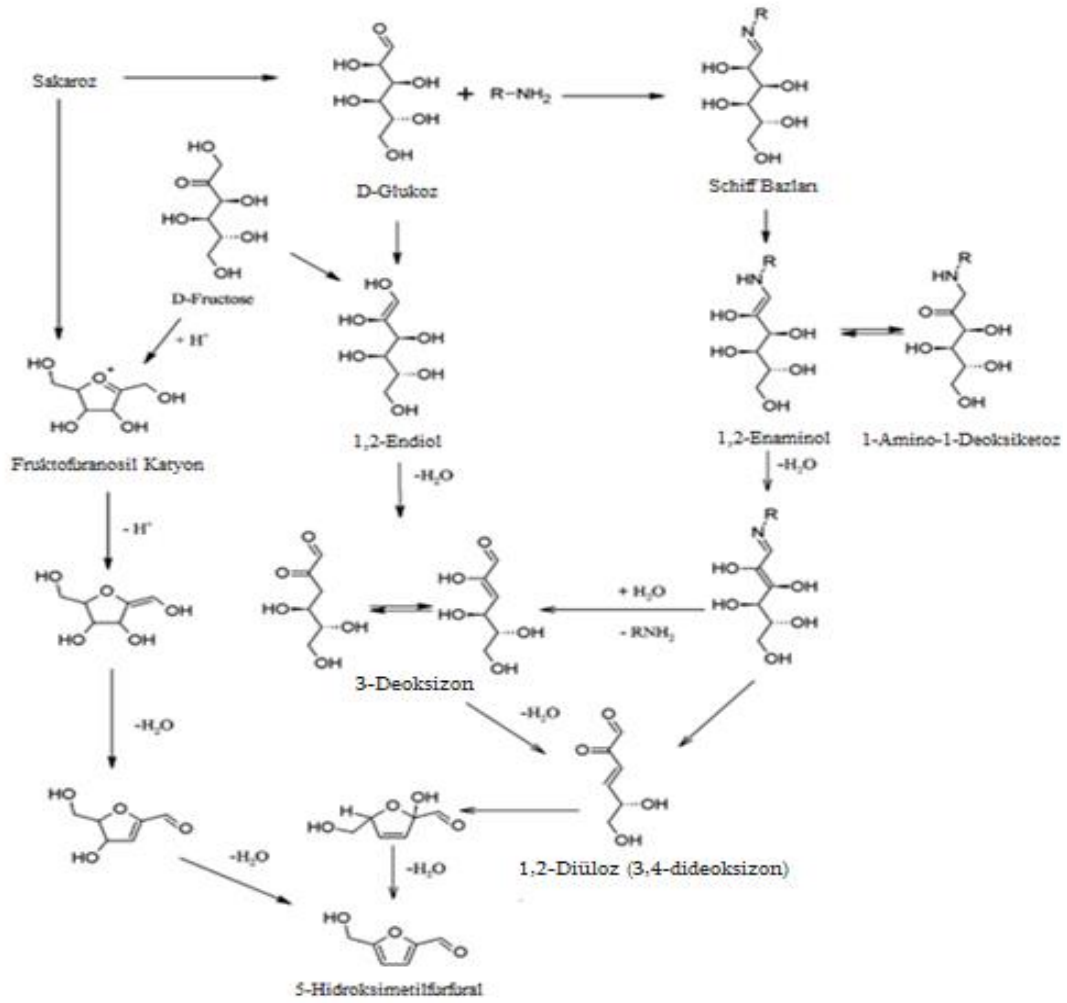


Şekil 7. Hidroksimetil furfural (HMF) bileşiğinin kimyasal yapısı (Cesur, 2013).

Meyve suları ve püreleri uygun olmayan depolama süre ya da sıcaklıklarında maruz kaldığında ya da uzun depolama sürelerinde renk, lezzet ve besinsel bileşimlerinde kayıplar yaşarlar. HMF, meyve bazlı işlenmiş ürünlerde uygulanan ısı işleme, ısı işlemin süresi, sıcaklığı ve depolama şartları hususlarında bilgi verdiği için önemli bir kalite parametresi olarak kabul görmektedir. Bu sebeple enzimatik olmayan esmerleşme

reaksiyonlarına giren bileşenler başlıca besin kaynağı gruplarını işaret ettiğinden gıdanın tüketime uygunluğunun ve kalitesinin takibi önemlidir (Aslanova, 2005). Besinlerde HMF düzeyi genelde sıfırdır ancak uygulanan ısı işlemlere bağlı olarak yükselebilir ve bazı gıdalarda (süt, bal, ekmek ve meyve suları) düşük düzeylerde olsa da doğal yapılarında bulunmaktadır. Özellikle şeker oranı yüksek gıdalarda, domates salçası, kuru meyveler, ketçap, hardal, greyfurt, ekmek, şarap, kahve, reçel, pekmez ve nar ekşisi gibi şeker oranı yüksek gıdalar yüksek oranlarda HMF içerebilmektedir (Metin, 2014). Meyve sularında 5 mg/L ve meyve suyu konsantrelerinde 10 mg/kg' dan daha yüksek HMF konsantrasyonları proses işleme aşamasında yüksek ısı kullanıldığını gösteren bir indeks olabilmektedir (Dağhan, 2008). Nar suyu konsantre üretim prosesi boyunca yapılan bazı uygulamaların fenolik bileşenler üzerine etkisini belirlemeye yönelik yapılan bir araştırmada nar suyunun konsantre edilmesi ile HMF düzeyinde %92 oranında artış olduğu ifade edilmiştir. Depolama başlangıcında 8.03 mg/L olan HMF düzeyinin depolama boyunca 10.82 mg/L'ye kadar çıktığı bildirilmiştir (Karaca, 2011). Dağhan (2008) domatesi üç farklı sıcaklıkta (40°C, 50°C ve 60°C) ve açık havada kurutarak oluşan HMF oranını tespit etmiş ve 60°C sıcaklıklarda fırın kullanılarak kurutulan biber örneklerinde HMF düzeyin 29.9-31.147mg/g aralığında tespit etmiştir. Ekşi kirazın çeşitli kurutma yöntemleri ile kurutulması esnasında HMF meydana gelişi araştırılmış, buna göre 50°C, 60°C ve 70°C'lerde bir konvektif kurutucu yardımı ile kurutma işlemi gerçekleştirilen kiraz meyvesinin HMF seviyesinin sıcaklık artışına bağlı olarak artış gösterdiği belirlenmiştir. Taze kirazda belirlenebilir seviyede HMF'ye rastlanmadığı, diğer sıcaklıklarda ise düşük düzeylerde HMF oluşumutespit edilmiştir (Dağhan, 2008). HMF oluşumu ve konsantrasyonu sıcaklık, su aktivitesi, şeker türü, asitlik ve pH gibi parametrelere bağlı olarak değişkenlik göstermektedir.

Gıdaları işleme sırasında uygun muhafaza koşulları, uygulanan ısı işlem, hammadde bileşimi ve sıcaklık-süre kombinasyonları uygun seçilerek HMF oluşumu kontrol altına alınabilmektedir (Metin, 2014). Besinlerde yüksek değerlerde bulunan HMF ve yan ürünleri olan klorometilfurfurol ve sulfoksimetilfurfurol (SMF) sitotoksik etkiye sahiptir ve gözlerde, ciltte, mukozal membranda tahrişe neden olurken sitotoksik, genotoksik, nefrotoksik, mutajenik ve karsinojenik etki göstermektedir. Daha önce yapılan çalışmalara bakıldığında HMF' nin insanlar üzerinde olumsuz etkilerinin endişelenilecek düzeyde olmadığını ortaya koymaktadır. Buna karşın bazı genotoksik metabolitlerle olan etkileşim insan sağlığı üzerindeki reaksiyonları hakkında düşündürmektedir (Metin, 2014).



Şekil 8. 5- Hidroksimetilfurfural oluşum reaksiyonu (Capuano ve Fogliano, 2011).

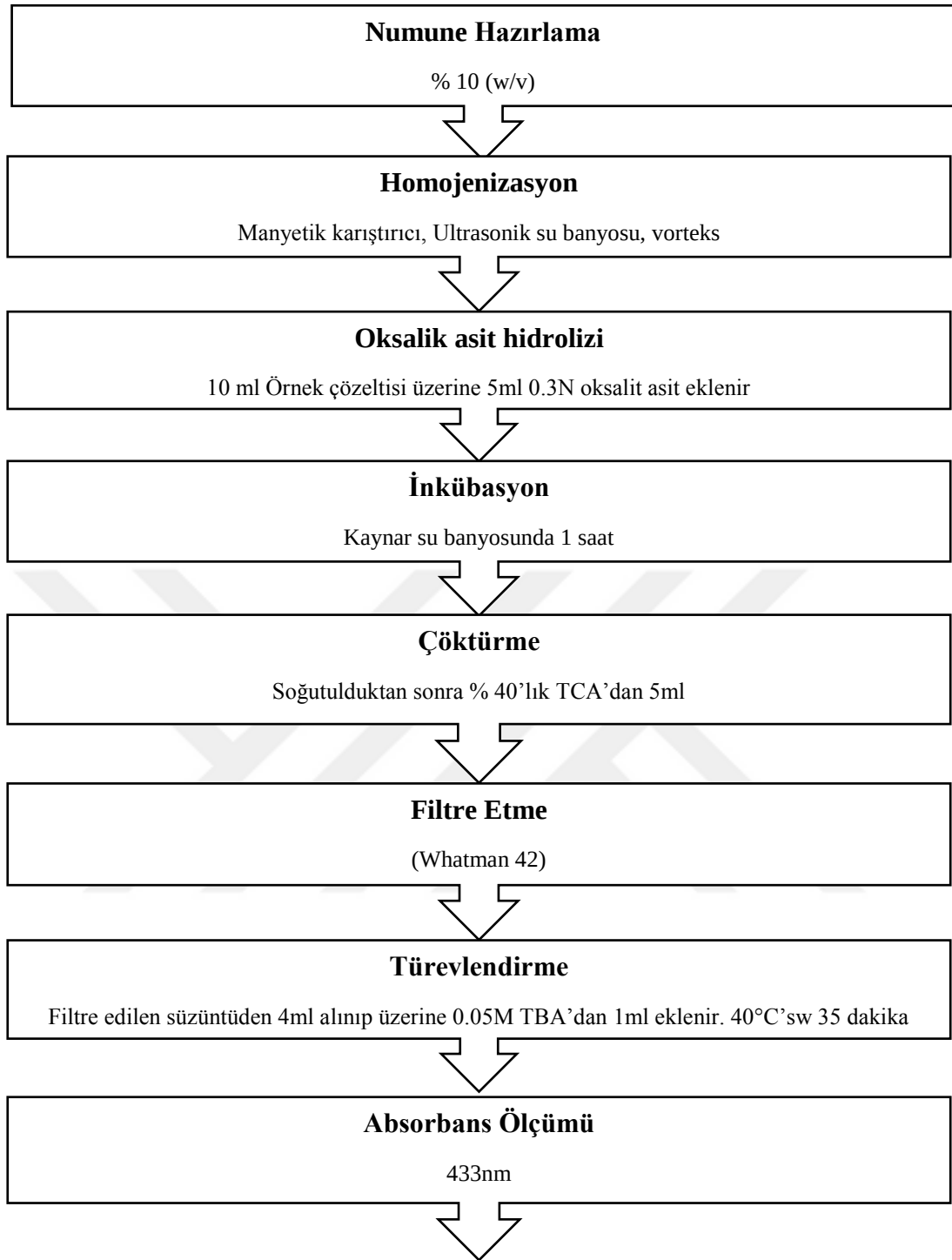
### 1.9.1. 5- Hidroksimetilfurfural' ın Sağlık Üzerine Etkileri

Gıda ürünlerine uygulanan ısı işlemler neticesinde oluşan en sorun teşkil eden bileşik HMF bileşiğidir (İpek, 2012). HMF tek başına ya da klorometilfurfural sulfoksimetilfurfural, gibi yan ürünleri ile toksikolojik, mutajenik ve genotoksik etkiler oluşturmaktadır (Batu vd., 2014; Baysal, 2019). Yüksek konsantrasyonlarda alınan HMF toksik etkilerinin yanında üst solunum yolu, göz, deri ve mukoza membranlarında tahribata neden olduğunu, hücre büyümesini engellediği, tümör oluşumu ve gelişiminde etkili olduğu bildirilmektedir (Batu vd., 2014; Yangılar, 2013). HMF ve HMF kaynaklı bileşenler üzerine toksikolojik araştırmalar yapılmış ve deri papillomaları, kolon kanseri, böbrek tümörleri ile bağlantılı olduğu gözlenmiştir (Baysal, 2019). Hidroksimetil furfuralın fare ve sıçanlarda tümör yapıcı etkisi olduğunu net şekilde gösteren çalışmalar mevcuttur. Farelere oral yoldan tek doz olarak takviye edilen (0-300 mg/kg vücut ağırlığı) HMF dozu ile bağlantılı olarak ACF (Anormal Kript Odakları) oluşumunda artma gözlemlenmiştir. Yapılan bir çalışmada farelerin derilerine uygulanan belli dozlarda HMF deride

papillomaların baş göstermesine sebep verdiği gözlemlenmiştir. Diğer bir araştırmada ise deri altına nüfuz edilen HMF' in lipomatous tümörü oluşumuna sebep verdiği ifade edilmektedir (Batu vd., 2014). Kobay fareler üzerinde yapılan çalışmalar 1260-3150 mg HMF verildiğinde deri lezyonları ve deri tümörünü geliştirdiği, 200 mg/kg vücut ağırlığı göz önüne alınarak karaciğer tümörüne yol açtığı bildirilmektedir (Yangılar, 2013) Oksidasyona uğrayan HMF 5- hidroksimetil- 2- furonik aside (HMFA) metabolize olarak sistemden uzaklaştırılır (Batu vd., 2014). Literatürde yapılmış araştırmalar incelendiğinde HMF' nin yüksek miktarlarda alındığında hücre metabolizmasında biyolojik ve toksikolojik etkiler gösterdiği ancak insan sağlığı için ciddi bir tehdit oluşturmadığı söylenebilir (İpek, 2012).

### **1.9.2. HMF' nin Belirlenmesinde Kullanılan Analiz Metotları**

Gıda ürünlerinin kalite özellikleri ve insan sağlığı konularında HMF etkilerinin dikkate alınması gerektiğini gösteren birçok literatür çalışması mevcuttur. Bu sebeple gıda ürünlerinde HMF miktarı tespit edilmeli ve kontrol altına alınmalıdır. HMF miktarı tayininde spektroskopik ve kromatografik tayin metotlarından faydalanılmaktadır (Kılıçer, 2011). Birçok farklı gıda ürününde HMF analizi için farklı analitik metot bulunmaktadır ve özellikle son dönemlerde geneli spektrofotometrik yöntemlere dayalı metotlar geliştirilmiştir (Kus vd., 2005; Yangılar, 2013). HMF'nin kantitatif analizi klasik spektrofotometrik yöntemler ile yapılmaktadır (Şekil 9). Bu yöntemlerde kullanılan analiz ve referans çözeltilerin hazırlanmasının zor olması, uzun süre gerektirmesi, toksik ya da riskli kimyasal gereksinimi, özgünlükten uzak olması, hem sürenin hem de sıcaklığın dikkatle takip edilmesi gerekliliği ve winkler yönteminde yararlanılan p-toluen'in kansere neden olan toksik bir madde olması gibi dezavantajlar söz konusudur (İpek, 2012; Kus vd., 2005).

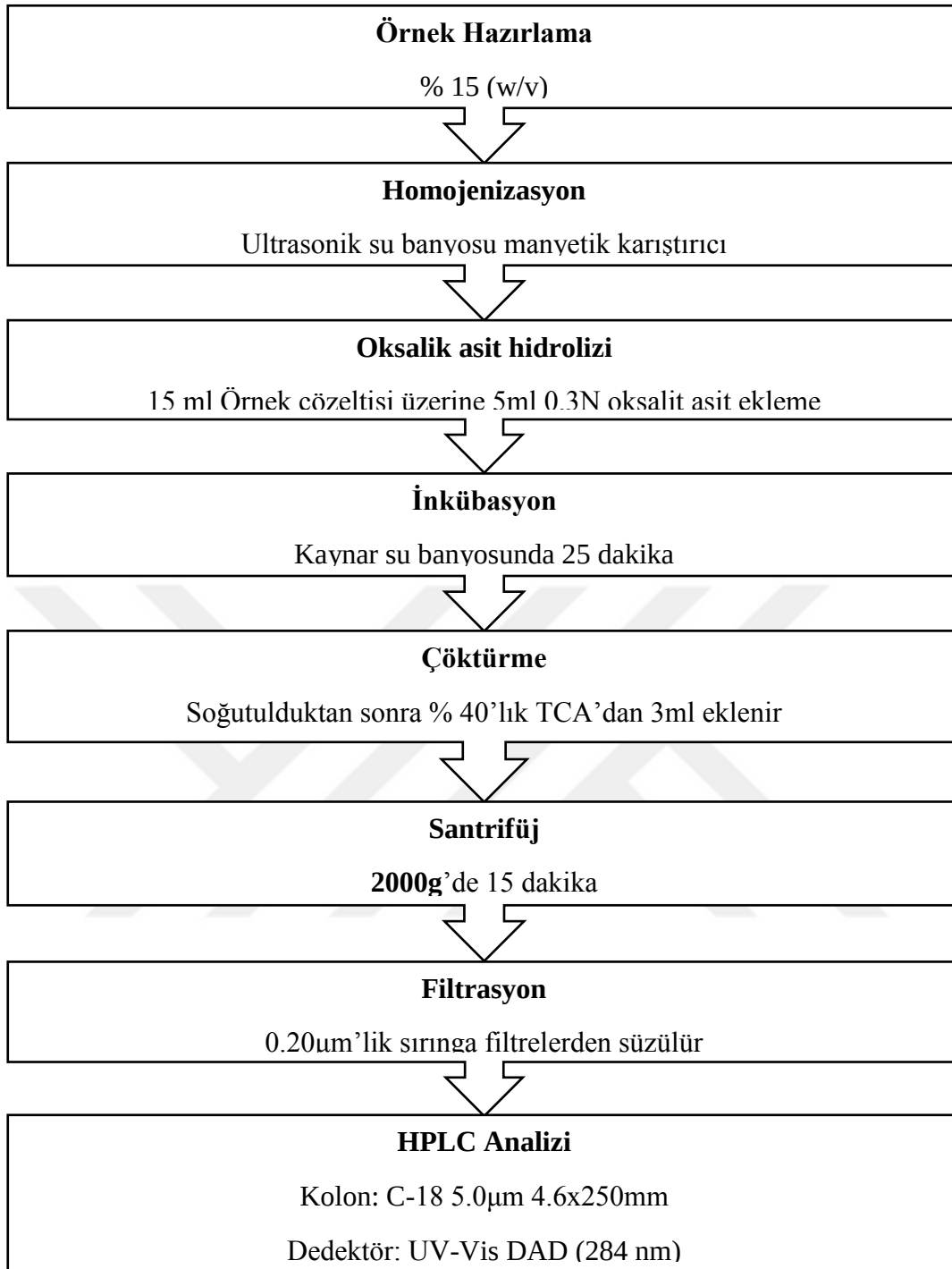


Şekil 9. HMF tayininde kromatografik analiz akış şeması (Yangilar, 2013).

Gaz kromatografisi iyon değişimi kromatografisi, ve yüksek basınçlı sıvı kromatografisi (HPLC) gibi kromatografik yöntemler de HMF analizlerinde kullanılmaktadır. Kolorimetrik teknikler içerisinde özellikle HPLC bir ayırma yöntemi olarak yüksek doğruluk, kesinlik, hassasiyet, uçucu olmayan yada sıcaklık etkisiyle hızlıca bozulan maddelerin ayırımına elverişliliği, analizin hızlı olması, faz ayırımı konusunda üstünlük ve özgünlük sağlamasıyla en yaygın kullanılan yöntemdir (İpek, 2012; Kus vd., 2005). Bir sıvı içinde çözülmüş halde bulunan ayırımı sağlanacak maddeler katı bir sabit

faz ile tanecik boyutu küçültülerek bir kolon içerisinde etkileşime girmektedir. Hareketli faz farklı hızlarla ilerleyerek kolondan çıkar ve bu şekilde ayırım sağlanmış olmaktadır. Kolondan taşıyıcı fazın belirli bir hızla ilerleyebilmesi için pompalar ile basınç uygulanır ve bu sebeple akış hızlıdır. Ayırımı sağlanan maddeler kolon sonunda bulunan bir dedektör sayesinde saptanarak miktar ile paralel şekilde rapor edilmektedir (Şekil 10). Yapılan bir çalışmada HMF analizi için HPLC yöntemi kullanılmış ve numuneler Carrez I ve Carrez II çözeltileri kullanılmıştır. HMF miktarının sıcaklıkla birlikte yükseldiği gözlenmiştir. Balda HMF miktarının analiz edildiği bir diğer bir çalışmada spektrometrik ve HPLC teknikleri mukayese edilmiştir (İpek, 2012).

AOAC (Resmi analitik kimyacılar topluluğu) tarafından UV detektörleriyle sıvı kromatografi (LC) tekniği en çok tercih edilen yöntemdir. Kütle spektrofotometresi (MS), LC-MS, LC-MS/MS yöntemleri son zamanlarda kullanılmaya başlanan yöntemler olmalarıyla beraber kütle spektrofotometre-gaz kromatografisi (GC-MS) analiz tekniği de HMF tayini amacıyla kullanılan metotlar arasında yer almaktadır (Yangılar, 2013). GC tekniği maddelerin farklı katı yüzeylerdeki farklı tutunma isteklerine göre kolondan farklı zamanlarda çıkmalarına dayanmaktadır. Kolon çıkışına bağlı olan dedektör bileşenleri tespit edip numune yoğunluğuyla orantılı şekilde elektriksel bir rapor vermektedir. Yapılan bir araştırmada ise GC-MS yönteminin HMF analiz metodu olarak kullanımı tavsiye edilmiştir (İpek, 2012).



Şekil 10. HMF tayininde kromatografik analiz akış şeması (Yangılar, 2013).

Tüm bu yöntemler dışında kapillar elektroforez (CE) tekniği numune ve çözelti gerekliliğinin düşük olması ve beklenen yetkinliği sağlamasından dolayı gıdalarda sıkça başvurulan bir metottur. CE metodu içerisinde en yaygın olan misellar elektro kinetik kapillar (MECC) yöntemi HMF analizleri içerisinde çok tercih edilen LC-MS/MS analizine kıyasla daha pratik olması dolayısıyla çok başvurulan bir analiz yöntemi olmuştur (Yangılar, 2013). Kullanılan kapiller kolonun kazancı ve ayırım kabiliyeti

dolgulu kolonlara kıyasla daha yüksektir. Taşıyıcı gaz helyum, azot ya da argon gibi inert bir gazdır (İpek, 2012).

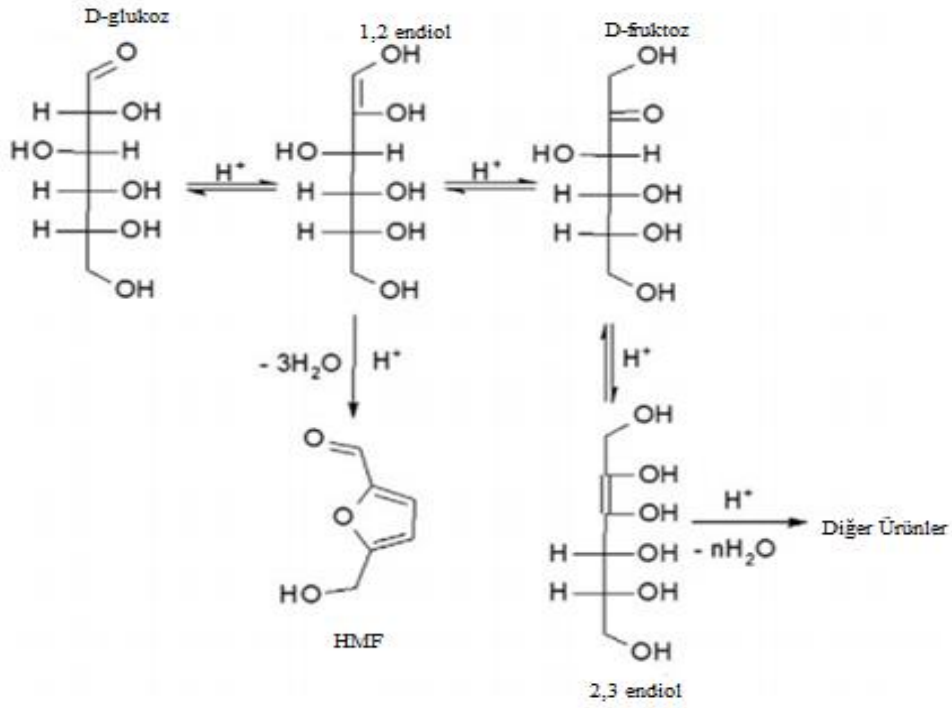
### **1.10. Enzimatik Olmayan Esmerleşme Reaksiyonları**

Gıda ürünlerinde depolama süresini arttırmak, sağlıklı ve güvenilir gıda hedefine ulaşmak amacıyla ısıtıl işlem uygulamaları sıklıkla tercih edilmektedir. Bu bağlamda fırın kullanılarak yapılan pişirme, kavurma, kızartma, sterilizasyon vb. işlemler ile meydana gelen esmerleşme reaksiyonları istenilen tat, görüntü gibi özelliklerin elde edilmesinde etkin rol oynarken istenmeyen toksik bileşiklerin ve HMF gibi mutajenik ara ürünlerin oluşmasına da sebep olmaktadır (Bozkurt vd., 1998). Gıda ürünlerinde, üretim ve depolama aşamalarında uygulanan işlemlerden kaynaklı kaliteye etki eden ana kimyasal reaksiyonlar ve renk bozulması gibi bazı yapısal değişiklikler oluşmaktadır(Bozkurt vd., 1998; Göğüş vd., 1998). Bu reaksiyonlar, enzimatik olan ve olmayan reaksiyonlar olmak üzere iki ayrı ana başlık altında toplanmaktadır. Enzimatik olmayan renk esmerleşmeleri, enzimlerin etkisi olmadan ısı, pH, metaller, oksijen ve ışık etmenleri tesiriyle oluşan ve saklama esnasında devam eden renk değişimlerini ifade ederken bu renk bozunmalarının meydana gelmesine sebep olan tepkimeler ise enzimatik olmayan esmerleşme reaksiyonları olarak adlandırılmaktadır. Bu esmerleşme reaksiyonları askorbik asit degradasyonu, karamelizasyon ve maillard reaksiyonu olarak 3 grup altında incelenmektedir (Aslanova, 2005; Cemeroğlu ve Acar, 1986). Bunlardan maillard reaksiyonu ve karamelizasyon ürüne uygulanan ısıtıl işlemler neticesinde meydana gelen kontaminantlardan HMF' nin oluşmasına sebep olan enzimatik olmayan esmerleşme tepkimeleridir (Metin, 2014). Meyve suları ve konsantreleri, işlenmiş tahıl ürünleri, fırında pişirilmiş, kızartılmış, üretim aşamasında ya da imal edildikten sonra ısıtıl işleme tabi tutulmuş tüm ürünlerde renk esmerleşmesi gözlenmektedir. Oluşan reaksiyonlar neticesinde melanodin adı verilen esmer renkte bileşenler meydana gelmekte ve bunlardan en önemlisi HMF olmaktadır. 5-Hidroksimetil furfural (HMF) düşük pH değerlerinde amadori ürünlerin yıkımı neticesinde oluşabildiği gibi şekerlerin asidik şartlarda bozulmalarından da oluşabilmektedir. Çoğunlukla esmerleşme reaksiyonları, depo sıcaklığına, uygulanan ısının yüksekliğine ve sıcaklık uygulamasının süresine bağlı olarak artış göstermektedir. Bunlar dışında ürünlerdeki kuru madde miktarı da esmerleşme reaksiyonlarında artışa neden olmaktadır. Bu sebeple nar ekşisi, pekmez gibi açık kazan da yüksek ısıtıl işlem uygulamalarına tabi tutulan ürünlerde koyulaşma ve esmerleşme tepkimeleri yüksek miktarlarda gözlenmektedir. Esmerleşme tepkimeleri neticesinde sitotoksik, mutajenik ve karsinojenik sonuçlara sebebiyet verebilen heretosiklik aminler,

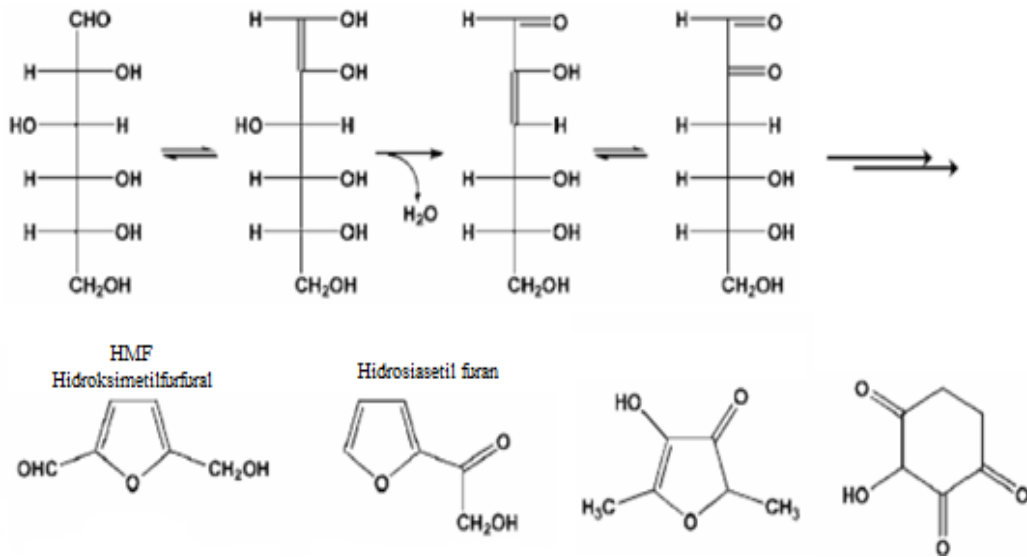
polisiklik aromatik hidrokarbonlar ve nitrozaminler gibi bileşenlerin meydana gelmesine sebep olabilmektedir (Aslanova, 2005; Bozkurt vd., 1998).

#### **1.10.1. Karamelizasyon ile HMF Oluşumu**

Heksozlar, alkali ya da asitli ortamlarda erimesi noktalarından daha yüksek sıcaklıklarda ısıtıldığında koyu renkli polimerler üreterek koyulaşırlar. Yoğunlaşma aşaması oluşmadan şekerlerin indirgenmesi olayına karamelizasyon denmektedir (Aslanova, 2005; Metin, 2014). Bu tepkime kimi durumlarda istenilen bir özellik olsa da kontrollü şekilde yürütülmediğinde istenmeyen tat ve lezzetin meydana gelmesine sebep olmaktadır (Aslanova, 2005). Isıl işlem uygulamalarının yüksek sıcaklık ve uzun süre ile gerçekleştirilmesi gıdalarda istenilen kalitenin bozulmasına neden olduğu gibi tat ve renkte istenmeyen değişimlere sebep olmaktadır. Yüksek sıcaklıklarda ısıl işleme tabi tutulan şekerlerde dehidrasyon, enolizasyon, dikarbonil bölünme gibi tepkimeler meydana gelir. Şekerler disakkarit yapılı olduğunda polisakkaritler monosakkaritlere parçalanarak iki monosakkarit oluşturan hidroliz aşaması tamamlanır ve karamelleşme meydana gelir. Oluşan bu tepkime yüksek ısıl işlemin tatbik edildiği her şartta oluşur ve eser miktarlarda alkali bulunması durumunda dahi hızlanmaktadır. Karamelizasyon, pentozlardan furfural ve heksozlardan HMF ana redüksiyonu sonucu olarak oluşmaktadır (Şekil 11-12). Şekerlere yüksek sıcaklığın HMF oluşumuna olan etkisi uzun yıllardan beri aşıkardır. Karamelizasyon oluşumu esnasında karbonhidratlar 1,2-enolizasyon, dehidrasyon ve kapak zincir (polimeraz zincir) reaksiyonuna girer. Karamelizasyon meydana gelmesi maillard oluşumuna göre daha yüksek sıcaklıklara gereksinim duymaktadır (Metin, 2014).



Şekil 11. Karamelizasyon ile HMF oluşumu (Metin, 2014).

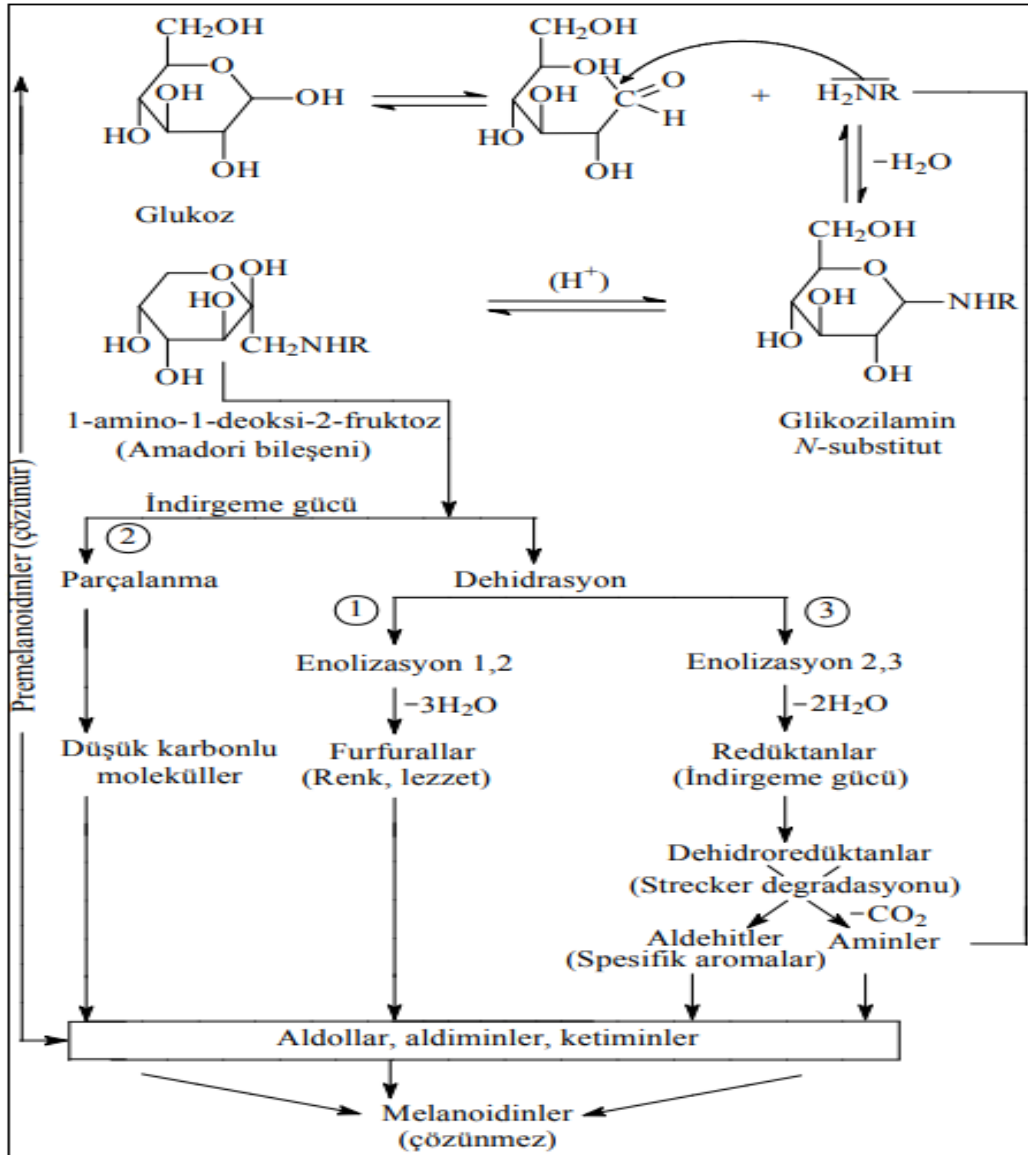


Şekil 12. Karamelizasyon ile HMF oluşumu (Yangılar, 2013).

### 1.10.2. Maillard Reaksiyonu ile HMF Oluşumu

Maillard reaksiyonları indirgen heksozların karbonil grubu ile amino asitlerin ve proteinlerin amin grupları arasında oluşmaktadır (Cesur, 2013) (Şekil 13) . Bu tepkimeler amino asitler ile lipit oksidasyon ürünleri arasında da olmaktadır. Lipit oksidasyonun görevi indirgen heksozları ile paralellik göstermektedir (Metin, 2014). Ürünlere ısı işlem uygulanması ya da uzun depolama esnasında oluşan koyulaşmanın ana sebebi maillard reaksiyonu olarak gösterilmektedir. Gıda ürünlerinde gözlenen enzimatik olmayan

esmerleşme reaksiyonlarının en önemli şekli Maillard reaksiyonudur (Aslanova, 2005; Bozkurt vd., 1998; Metin, 2014).



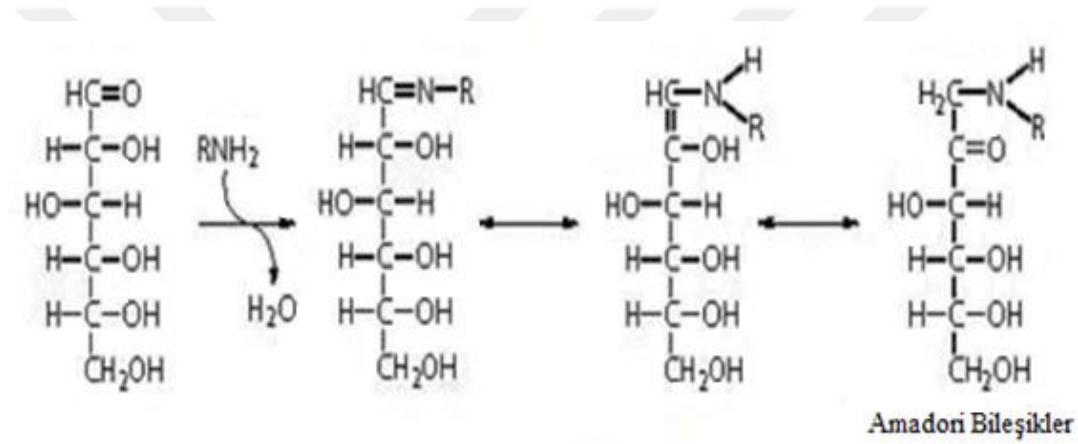
Şekil 13. Maillard reaksiyonu oluşumu (Yangılar, 2013).

Yapılan çalışmalar yüksek glikasyonun esansiyel amino asitlerin zarar görmesine, enzim aktifliğini düşürücü etkiye, sindirilebilirliğin zayıflamasına, nükleik asit işlevlerinin bozulmasına, bağışıklık sisteminin zayıflamasına, proteolizisin duyarlılığında eksilme meydana gelmesi gibi olumsuz etkilerinin olduğunu ortaya koymaktadır. (Metin, 2014).

Maillard reaksiyonu ilk aşama, ileri aşama ve son aşama olarak üç basamakta meydana gelmektedir (Metin, 2014). İlk basamakta indirgen heksozlardaki karbonil grubu proteinlerdeki amino nitrojeni ile tepkime vermekte ve oluşan su kaybıyla beraber halka biçimindeki glukozilamin meydana gelmektedir. Tepkimenin ileri basamağındaysa, düşük asidik şartlarda amadori ürünlerin yıkılması neticesinde glukozilamin dönüşerek 1-amino-

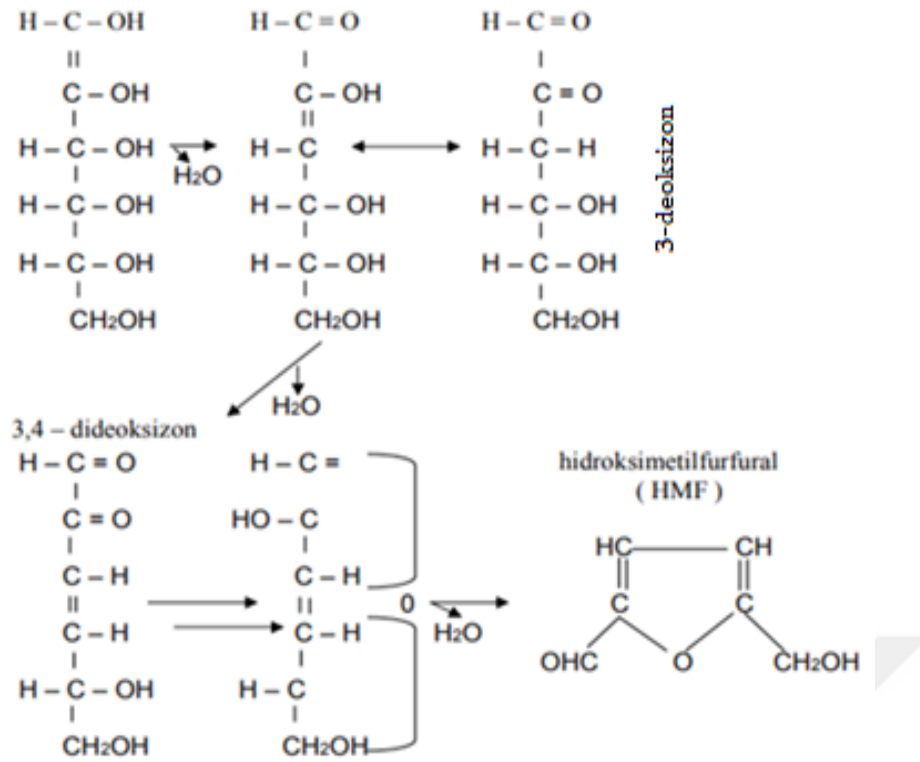
1-deoksi- 2-ketoz olmaktadır (Aslanova, 2005). Bu aşamada meydana gelen ilk kararlı yapılar amadori bileşiklerdir (Şekil 13). Ürönlere aroma ve kahverengi renk kazandıran amadori ürünler proteinlerin besinsel özelliklerinde ise eksilmeye sebep olmaktadır (Metin, 2014). Amadori ürünlerin enolizasyonu neticesinde 1,2 enediol yapısına dönüşebilmekte ve 1,2 enediol' den ise 3- deoksiosuloz meydana gelmektedir. Bu aşamada gözlemlenebilecek birinci ihtimal 3- deoksiosuloz' un dehidrasyona uğrayarak renk ve aroma sağlayan HMF ve dehidrofurfural türevlerini oluşturmasıdır (Baysal, 2019; Metin, 2014).

Meyve suyu, reçel, jöle, nar ekşisi gibi gıdalarda HMF oluşumuna Maillard reaksiyonu haricinde asidik şartlarda şekerlerin ısıt işlemler sonucu ile parçalanması da etkili olmaktadır (Aslanova, 2005) (Şekil 14-15).



Şekil 14. Amadori ürünleri oluşumu (Metin, 2014).

Moleküllerin yıkıma uğrayarak nitrojen ihtiva etmeyen asetol, diasetil, piruvaldehit gibi karbonil bileşikler haline gelmesi ise diğer bir ihtimaldir. Son olarak ise dehidrasyon sonucu ortaya çıkan redüktanların ortamda tepkimeye katılmamış amino asitler ile tepkime vererek koyu renkli pigmentler ve aroma bileşiklerinin meydana gelmesidir. Bu tepkime neticesinde  $\text{CO}_2$  ve aldehit meydana gelmektedir ve bu reaksiyon Srecker degradasyonu olarak bilinmektedir (Aslanova, 2005; Metin, 2014). Maillard tepkimesini son basağında melanoidin olarak ifade edilen koyu renkli ve koloidal çözünmeyen formdaki yapılar oluşmaktadır (Aslanova, 2005).



Şekil 15. Heksozların dehidrasyonu neticesinde HMF oluşumu (Aslanova, 2005).

### 1.10.3. Askorbik Asit Degredasyonu

Askorbik asit oksidasyona uğrayarak dehidroaskorbik asit formuna dönüşmekte ve ortamda var olan amino asitler ile tepkime vererek yıkıma uğramaktadır. Bunların neticesinde gıdanın besin değerlerinde düşüş olması dışında istenmeyen renk ve tat değişimleri meydana gelmektedir. Oksijenli ve oksijensiz koşullarda oluşabilen bu tepkime genellikle turuncu sularında gözlenmektedir (Aslanova, 2005).

### 1.11. Kurutma

Katı nesnelerden mikrobiyolojik parçalanma ve kimyasal tepkimelerin yavaşlamasına yol açmak ya da durdurulmasını sağlamak amacı ile su gibi uçar maddelerin ayrılması işlemine kurutma veya dehidrasyon denilmektedir (Geankoplis, 1993). Gıdalara uygulanan kurutma işlemi gıdanın depolama ömrünü arttırarak taşıma esnasında hacim ve ağırlık kaybı ile fayda sağlamaktadır (Cohen ve Yang, 1995). Kurutma işleminde, gıda ürünlerinin muhafazası, mikrobiyolojik bozulma veya farklı reaksiyonların oluşumunun engellenecek seviyelerde tutulması amaçlanmaktadır. Üstelik nem miktarının azaltılması ile aroma ve besin değeri gibi özelliklerin korunması, gıda hacminin azaltılması, gıda ürününün taşınması ve depolanmasında rantabilitenin artmasını sağlamaktadır (Evranoz ve Çataltaş, 1989).

Maliyeti ucuz olan kurutma yöntemi ile ürünlerin bozulmalara karşı dayanıklılığı arttırılmaktadır (Saldamlı ve Saldamlı, 1990). Kurutma işleminde amaç gıdanın içerisindeki su miktarını %75-95'den %10-20 seviyesine düşürmektir. Bu işlem sırasında gıdanın koku, renk, besin değeri, raf ömrü gibi niteliklerinde oldukça az varyasyonların meydana gelmesine özen gösterilmektedir (Kılıç ve Köse). Kurutulan besinler ister kurutularak tüketilmekte, ister hazır çorba, bebek maması, kahve ve hazır yemekler gibi çeşitli amaçlar ile kullanılmaktadır (Erbay ve Küçüköner, 2008). Kurutma yöntemi, besinlerin nem oranını azaltmasının yanı sıra antioksidan gücü, kokusu, enzimatik etkinlik vb. gibi fiziksel, kimyasal ve biyolojik niteliklerini de farklılaştırmaktadır (Jiang vd., 2017). Kurutmadan dondurmada, mevsim harici tüketim ve tedarik kolaylığı sağlaması amacıyla da yararlanılmaktadır (Aktaş ve Gonen, 2014). Kurutmayı sıcaklık, hava akış hızı, bağıl nem (Aktaş ve Gonen, 2014), kurutulmuş gıdanın özkütlesi (Maldonado vd., 2010), gıdanın gözenekliliği, renk, görünüş, tat, koku, aroma ve su tutma kabiliyeti gibi özellikler etkilemektedir (Garba ve Kaur, 2014). Kurutma doğal ve yapay (dehidrasyon) kurutma şeklinde ikiye ayrılmaktadır. Gölge ya da doğrudan güneş altında yapılan kurutma doğal kurutma, kabin ya da tünellerde sıcak hava yardımıyla, vakum ile, kızıl ötesi ile, püskürtmeli, dielektrik, mikrodalga ve ozmotik olarak kurutma ise yapay kurutma olarak adlandırılmaktadır (Günaydın vd., 2022).

#### **1.11.1. Kurutmanın Prensipleri**

Kurutma kelimesi çoğunlukla katı maddelerden ısıtma işlemleri kullanılarak uçucu maddelerin uzaklaştırılması olarak ifade edilmektedir. Teknik manada ise kurutma, bir katının içerisindeki nemin gaz forma dönüştürülmesi ile uzaklaştırılmasıdır. Katının üzerine ısı geçişi yaparak buharlaşma ile kurutma işlemi sağlanmaktadır. İletilen ısı katı maddenin gözenekli yapısından geçerek nemin uzaklaştırılması için kullanılmaktadır.

Katı maddenin kurutulması esnasında iki işlem aynı anda meydana gelmektedir:

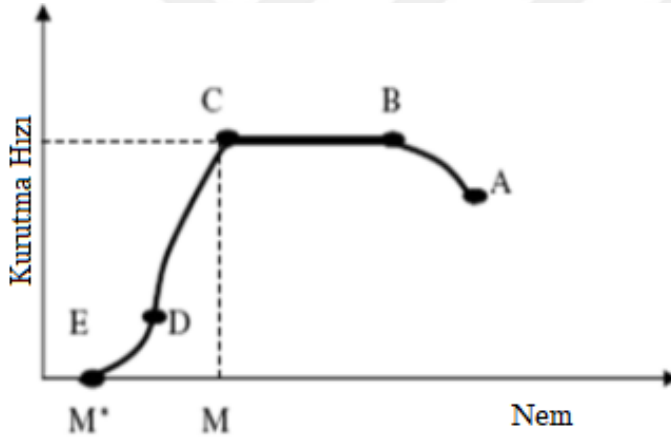
- Sıvının buharlaşması için sıcaklığın kurutulan maddeye taşınması işlemi
- İç sıvı ve buhar geçişi olarak yapılan kütle transfer işlemi

Kurutma işleminin hızını sıcaklık ve kütle taşınım işlemlerini etkilemektedir. Oluşan durumlarda; katı içerisinde sıvının katı bölümüne ulaşması anında meydana gelen iç yayım ve kılcallık gibi şartlarda ve kurutma amacı ile kullanılan gazın hızı, ısı ve nemi gibi dış şartlarda incelenmektedir (Başaran, 2006).

### 1.11.2. Gıda Kurutmanın Temel Aşamaları

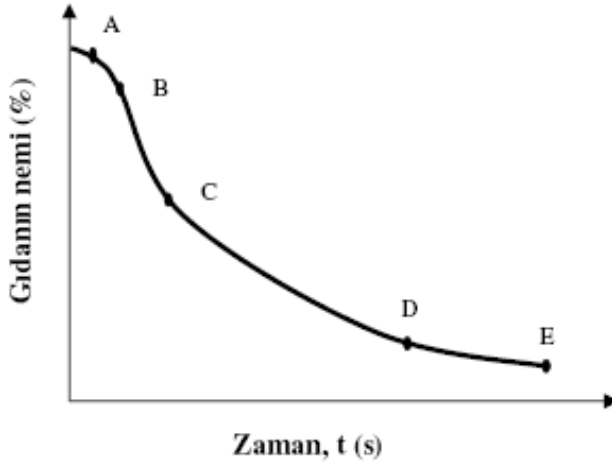
Çoğu gıda maddesinin değişik şartlarda kurutulması ile elde edilen kuruma eğrileri değişkenlik göstermekle birlikte çoğunlukla gıdaların kurutulması anında, 2 ayrı kuruma süresi görülmektedir. İlk olarak kuruma işleminin güçlü bir hızda meydana geldiği ve nemin çoğunun ortamdaki ayrıldığı değişmez hız zamanı, sonrasında ise; su miktarının azalması sebebiyle hızın yavaşladığı ve oransal olarak daha az suyun uzaklaştırıldığı, uzun süren daralan hız süresi izlenmektedir (Baker, 1997).

Kurutma yönteminde, kurutma işlemi gerçekleştirilecek gıdanın kütlesi, sürenin bir işlevi olarak saptanarak (kuru madde esas alınarak) nem oranı belirlenmektedir. Şekil 15'te değişim eğrisi verilmiştir. Grafikte C noktası kurutma işlemi yapılacak gıdanın nitelikleri ile ilgili çoğu etkene bağlı olan kritik nem oranını belirtmektedir. Üst tarafta ilk kuru noktanın meydana geldiği hale kritik nokta ismi verilmektedir. Kritik nokta, değişmez kuruma süresinin sonunu, azalan süratte kuruma süresinin hareketini belirtmektedir. Şekil 16 ve 17'de ise AB bölgesi gıdanın sıcaklık zamanını göstermektedir.



Şekil 16. Kurutma hızının değişimi (Başaran, 2006).

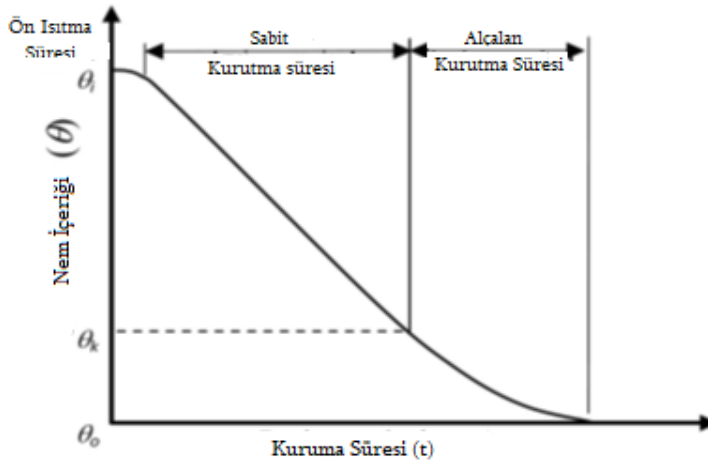
BC bölümünde kurutma besinin üstündeki sıvı film katmanı sayesinde oluşmaktadır. Şekil 15 ve Şekil 16 aynı zamanda kurutma hızı eğrisi farklı kuruma sürelerini vermektedir. İlk başta nem, doymuş nem halinde var olduğu kısımdan kurutma sayesinde uzaklaştırılmaktadır. Kurutma aşaması devam ettikçe doymuş şekilde bulunan kısmın alanı azalmaktadır. Devamında maddenin içindeki suyun buharlaşması gerçekleşmektedir. CD bölümünde ise gıdanın üst kısmında yayılan su buharlaşmaktadır. Bundan dolayı BC bölümünde kurutma hızı değişmezken, CD bölümünde değişkenlik göstermektedir. DE bölümü ürünün suyun dışarı yayımının azalış gösterdiği alanıdır (Başaran, 2006).



Şekil 17. Kurutma eğrisinin zamana göre değişimi (Başaran, 2006).

### 1.11.3. Kurutma Hızı ve Kinetiği

Kurutma işlemi esnasında akış, sabit hız ve azalan hız süresi şeklinde üç aşama görülmektedir. Geçiş süresinde, kurutma işlemi uygulanacak ürünün kurutucu hava ile kararlı yapıya gelirken geçen süresi ifade edilmektedir. Sabit hız noktasında, kurutulacak ögenin içinde bulunan suyun üst kısımdaki hareket hızı, üstten kurutma hızına eşdeğer olmaktadır. Azalan hız devresinde ise buharlaşma olayı kurutma işlemi gerçekleşen maddenin ortamında oluşmaya başlamaktadır (Şekil 18). Kurutmanın hızı ve kinetiği, kurutulan ürünün fiziksel niteliklerine, kurutucu ve kurutma şartlarına göre değişkenlik göstermektedir.



Şekil 18. Gıda maddelerinde kuruma evreleri (Ip ve Wan, 2012).

Kurumaya kinetik olarak bakıldığında, kuruma işlemi boyunca geçen süre göz önünde tutularak, materyal ve etrafındaki hava arasındaki nem transferi incelenmektedir (Çakmak, 2007). Bu durumda herhangi bir maddenin kuruma kinetiği araştırılırken,

- Materyalin nemi ile kuruma zamanı:  $M=f(t)$
- Kuruma hızı ile materyal zamanı:  $dM/dt=f(M)$
- Kuruma hızı ile kuruma zamanı:  $dM/dt=f(t)$
- Materyal ısısı ile nemi:  $T=f(M)$

arasında ki ilgiye özen gösterilmektedir (Abuşka ve Doğan, 2010).

Kinetik bilgiler teknoloji ile birlikte uygulanarak kullanılabilmektedir. Bir besin maddesinin öğelerinin korunmasını en uygun hale getirmek için matematiksel modeller üretilmişse, değişkenler elverişli şekilde ayarlanmalı ve sözü edilen elemanların standardının hazırlanması gerekmektedir. Çoğu kinetik bilgi, ürünler üzerinde gerçekleştirilen uygulamalar neticesinde oluşturulmuştur. Bu durumda reaksiyon kinetiğini oluşturan üç temel husus var olmaktadır:

- Sitokiyometri
- Reaksiyon derecesi ve hızı
- Reaksiyon sistemi

Basit tepkimelerde öncelikli olan konu sitokiyometridir. Tepkimenin sitokiyometrisi saptanınca reaksiyondaki işleyişler rahatça yapılmaktadır. Gıdalarda bu durum karmaşık yapılarından dolayı farklı olmaktadır. Bu nedenle gıdanın tepkime tekniğinin tespit edilebilmesi için ayrıntılı bir şekilde araştırılması gerekmektedir (Dönmez, 2015).

Tepkime sistemine etki eden unsurlara ısı, basınç, oksijen varlığı, sistemin bileşimi vebaşlangıç konsantrasyonu örnek verilmektedir (Villota ve Hawkes, 2018). Bu etmenler incelendiğinde kurutma işlemi ve gıdaların muhafaza süresinin tespit edilmesi için en önemli faktörlerden birinin ısı olduğu ifade edilmiştir. Gerçekleştirilen çalışmalarda ısıya bağlı olarak tepkime hızındaki farklılıklar belirtilmiştir. Çalışmalarda tespit edilen olguları yararlı kılmak maksadıyla Arrhenius ve  $Q_{10}$  modelinden faydalanılarak, yüksek ısılarda tepkime hızı artışları tespit edilmiştir. Şayet sıcaklık-hızlandırma faktörü bağlantısı verilirse, ekstrapolasyonla dağılım ve depolama ısısı gibi daha az sıcaklıklarda beklenen muhafaza süresi söylenebilmektedir. Bu hızlandırma ögesi genellikle  $Q_{10}$  ifadesiyle ifade edilmektedir (Armutak ve Bayındırlı, 1995). Kinetik bilgiye ulaşmak için, beğenilen bir son ürünün kazanılmasında gereken tepkime şartlarını seçmek ve arzu edilmeyen bileşimlerin meydana gelmesini en az seviyeye indirmek için tepkime derecesinin saptanabilmesi önemli olmaktadır. Bir kimyasal tepkime ya elementer tepkimelerde gerçekleştiği gibi tek kademedeyse veya gıdalarda meydana geldiği gibi aşamalar şeklinde gerçekleşmektedir (Villota ve Hawkes, 2018). En sade biçimde bir tepkimenin reaksiyon derecesini tespit etmek için Eşitlik 1 de ki terim kullanılabilmektedir.

$$k.C^n = dC / dt \quad (\text{Eşitlik 1})$$

Her iki kısmın doğal logaritması alındığında Eşitlik 2 de ki terime ulaşılmaktadır.

$$\ln (-dC / dt ) = \ln k + \ln C \quad (\text{Eşitlik 2})$$

Bu eşitlikte:

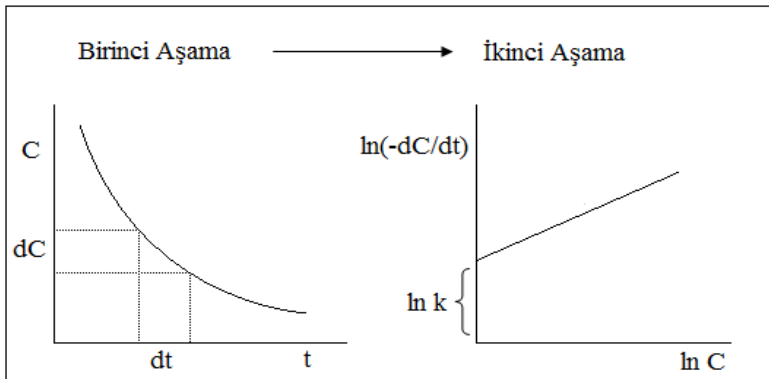
C: konsantrasyon,

k: reaksiyon hız sabiti,

n: reaksiyon derecesi

t: süreyi

belirtmektedir. Tepkime derecesinin saptanmasında faydalanan grafikler Şekil 19’da verilmiştir.



Şekil 19. Reaksiyon derecesinin belirlenmesi (Dönmez, 2015).

Şekil 19’da görüldüğü üzere  $\ln C$ ’ye karşı  $\ln(-dC/dt)$  grafiği çizilirse oluşan doğrunun eğimi tepkime derecesine (n) denk olmaktadır (Dönmez, 2015).

Besinlerde oluşan varyasyonların hızı, reaktan yoğunlaşmasındaki değişimin zamanla meydana getirdiği bir işlev ile belirtilmektedir. Tepkime hızı, gıdanın reaktivitesini ve stabilitesini açıklamaktadır. Tepkime hızını etkileyen unsurların bazıları:

- Işığın yoğunluğu ve dalga boyu
- Basınç, oksijen ve ısı gibi çevresel faktörler,
- Katalizörlerin konsantrasyonu ve reaktan, ürünler
- İyonik güç, iletkenlik ve viskozite gibi fizikokimyasal özelliklerdir.

Gıdalarda meydana gelen çoğu tepkimenin hızı basit yöntemler ile bulunabilmektedir. Gıda maddelerinde çoğunlukla olumsuz şartlar nedeniyle meydana

gelen besin kayıpları önemli olmakta ve bu durumda vitamin degradasyonu faaliyetine vurgu yapılmaktadır. Sıfırıncı dereceden tepkimelerde hız, konsantrasyon ile ilişkili değildir. Birçok katalize edilmiş tepkimeler bu grupta ele alınmaktadır. Ayrıca tepkime hızı, katalizör konsantrasyonu ya da araştırılan bileşiğin konsantrasyonu ile ilişkili olmayan farklı etmenlere de bağlı olabilmektedir (Labuza, 1982).

Sıfırıncı dereceden bir tepkimenin hızını ifade etmek için aşağıdaki eşitlik kullanılmaktadır.

$$k_0 = \frac{-dC}{dt} \quad (\text{Eşitlik 3})$$

Bu eşitlikte:

C: konsantrasyon

t: süre

$k_0$ : sıfırıncı dereceden reaksiyonun hız sabiti

Bu denklemin integrasyonu sonucunda;

$$C_0 - C = k_0 t \quad (\text{Eşitlik 4})$$

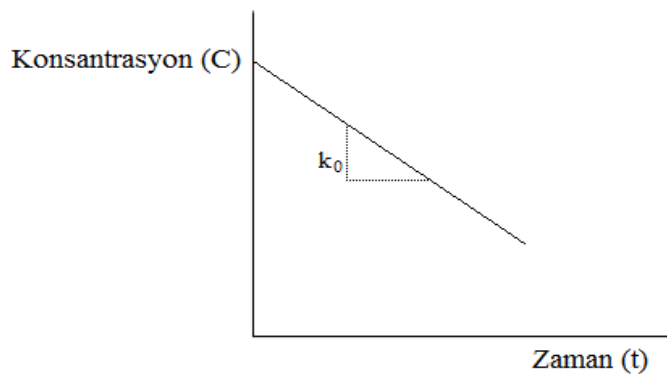
Bu eşitlikte:

C: t anındaki konsantrasyon,

$C_0$ : Başlangıç konsantrasyonu

denkleği elde edilmektedir.

Sıfırıncı derece bir tepkime için konsantrasyon-zaman grafiği Şekil 20’de gösterilmiştir.



Şekil 20. Sıfırıncı derece bir reaksiyon için konsantrasyon-zaman grafiği (Dönmez, 2015).

Şekil 20’de gösterildiği gibi bu matematiksel tanıma göre; bu tepkime şeklinde konsantrasyon süreye bağlı olarak doğrusal halde azalmaktadır. Diğer tepkimeler kadar sıklıkla görülmesi de sıfırıncı dereceden tepkimelerin başında ototoksidasyon tepkimeleri gelmektedir. Ayrıca gıdalarda ve biyolojik matrislerde oluşan tepkimelerin geneli sıfırıncı ve birinci dereceden reaksiyonlardır. Gıda maddelerinde oluşan tepkimelerin çoğu ise birinci dereceden tepkime olmaktadır (Villota ve Hawkes, 1992). Birinci dereceden tepkimeler matematiksel olarak Eşitlik 5’ te gösterildiği şekilde belirtilmektedir.

$$dC/dt = k_1 * t \quad (\text{Eşitlik 5})$$

Bu eşitlikte:

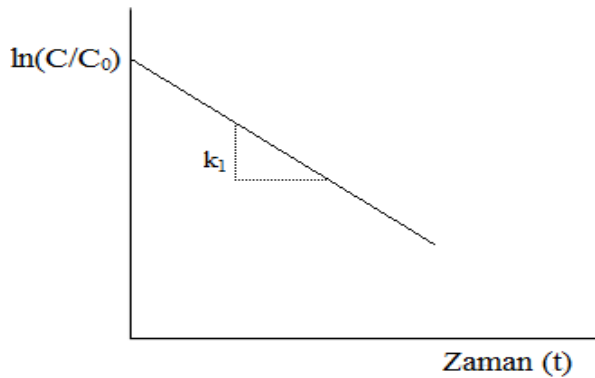
$k_1$ ; birinci dereceden reaksiyon için hız sabiti

Eşitlik 5’in integrali alınırsa;

$$-\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = k_1 t \quad (\text{Eşitlik 6})$$

ifadesine ulaşılmaktadır.  $\ln C$  değerinin süre ile meydana getirdiği grafikte eğim  $k_1$  değerini göstermektedir. Birinci derece bir tepkime için konsantrasyon-zaman grafiği Şekil 21’de verilmiştir.

Isı, basınç gibi çeşitli değişken reaksiyon hızına etki etmektedir. Uygulamalarda kimyasal tepkimelerin hızı ve meydana gelen ürün miktarı ısıdan etkilenmektedir. Gıdalarda oluşan kimyasal varyasyonların hızları da sıcaklık etkisiyle artış göstererek sıcaklığın tepkimelere karşı bir etkisinin olduğunu ve ısıнын önemli farklılıklar oluşturacak kadar yüksek olmaması gerektiği sonucuna varılmaktadır.



Şekil 21. Birinci derece bir reaksiyon için konsantrasyon - zaman grafiği (Dönmez, 2015).

Isının tepkimeye olan etkisi Arrhenius eşitliği ile açıklanmaktadır. Bir tepkimenin belirteci için aktivasyon enerjisine ihtiyaç duyulmaktadır. Aktivasyon enerjisi tepkimelerde moleküllerin çarpışmasıyla oluşmaktadır. Aktivasyon enerjisi olmasa bile moleküllerin birbirleriyle buluşmasıyla meydana gelen frekansın toplamına frekans faktörü adı verilmektedir. Arrhenius eşitliği Eşitlik 7 de gösterildiği şekilde belirtilmektedir.

$$k = k_0 e^{-E_a/RT} \quad (\text{Eşitlik 7})$$

Bu eşitlikte:

$k_0$ : frekans faktörü

$E_a$ : aktivasyon enerjisi

R: ideal gaz sabiti (1.987 cal/mol.K veya 8. 1 J/mol.K)

T: mutlak sıcaklıktır

$\ln k$  değerine karşılık  $1/T$  grafiğinin çizilmesiyle oluşan doğrunun eğimi  $E_a/R$  yi vermekte ve buradan Arrhenius eşitliğiyle aktivasyon enerjisi hesaplanabilmektedir (Dönmez, 2015).

Gıda numunelerindeki kinetik değişkenlerin ısıya bağlı değişiminin tespit edilmesi için, gıda örnekleri değişmez sıcaklıkta belli süre bekletilmekte ve bileşenlerin değişimi ve azalması gözlemlenebilmektedir. Bu şekilde saptanan kinetik değişkenler vasıtasıyla değişimin zamanla hangi düzeyde olacağı sınırlandırılmaktadır. Tepkime derecesi belirlenip hız sabitleri bulunduğundan sonra William-Landel-Ferry (WLF) modeli (Sa ve Sereno 1999) veya Bigelow (Silva ve Silva 1999) modelinden faydalanılmaktadır.

WLF modeliyle, tekstür bakımına oranla katı sistemlerde ısı farklılıklarından dolayı oluşan tepkime hız değişimleri hakkında tanım yapılabilen ve bu yaklaşım kinetik katsayıların ısıya bağımlılığının ifade edilmesinde faydalanılmaktadır. Özellikle mikroorganizmaların ısı sebebiyle azalmasını belirtmek için Bigelow modeli kullanılmaktadır. Üstelik vitamin ve renk maddelerinin kayıplarının gözlemlenmesinde de bu modelden yararlanılmaktadır. Bigelow modelinde araştırılan değişimin zamana bağlı olarak %90'ının azalması için gereken zaman (D değeri), kinetik değişken olarak yorumlanmaktadır.

#### 1.11.4. Kurutma Modellemeleri

Kurutma metodunun matematiksel modellenmesi yeni kurutma yöntemlerinin dizayn edilmesi ya da iyileştirilmesinde ve kurutma muamelesinin kontrol edilmesi gayesi için

kullanılmaktadır. Kullanılacak bütün değişkenler (kurutma havası, ısı ve hız gibi) doğrudan kurutmanın şartları ile ilişkilidir. Modellemenin en önemli niteliği kurutma şartlarının matematiksel eşitliklere uygunluğunu ifade etmesidir. Bu matematiksel eşitliklerin tahlil edilmesinde kurutmanın başlangıçtaki hususa bağlı olarak rastgele bir süre ve sınırdaki katsayıların tespit edilmesine imkan sağlaması gerekmektedir (Kaleta ve Górnicki, 2010). Kurutma süreçlerinin standartlaşması için sıklıkla kullanılan kuramsal, yarı kuramsal ve deneysel modellerden denkliklerdeki değişken çeşitliliklerine bağlı olarak aralarında sınıflara bölünmektedir (Toğrul ve Pehlivan, 2004).

Yarı kuramsal modeller varsayımlara dayalı kuramsal denklikler ile ilgilidir (Hii vd., 2009) ve çoğunlukla ısı, bağıl nem, hava geçişi ve nem gibi değişkenlerin olduğu denkliklerde uygulanmaktadır (Mohapatra ve Rao, 2005). Yarı kuramsal modeller özellikle Fick'in ikinci kanunun analiz edilmesiyle ya da bazı değiştirilmiş modellerin yalınlaştırılması sonucu oluşturulan denkliklerdir. Kuramsal denkliklere kıyasla kısa zamanlı sayımlar için yeterli olmaktadır. Bundan dolayı sayım işlemlerinin gerçekleştirilmesi için gıdanın geometrik formuna, iletkenliğine ya da kütle difüzyon değerleri gibi değişkenlerin hesaplanmasına ihtiyaç duyulmamaktadır. Yarı kuramsal modeller Henderson ve Pabis modeli, Lewis modeli, modifiye Page modeli (Özdemir ve Devres, 1999), Newton modeli, Page modeli, logaritmik ve yarı logaritmik gibi modeller örnek olarak gösterilmektedir (Hii vd., 2009).

Deneysel modeller gerçekleştirilirken kurutma esnasında ulaşılan somut değerler önemsenmemektedir. Modellerde kurutulmuş gıdanın nem oranı ve kurutma zamanı arasındaki bağlantı kullanılarak tahmin yapılabilmektedir (Hii vd., 2009; McMin, 2006). Deneysel modeller kurutma aşamasında deney şartları hakkında kurutma eğrisine ulaşılması konusunda fayda sağlamaktadır. Fakat somut değişkenler yorumlanamadığından eksiksiz ve mutlak neticeye ulaşamamaktadır. Deneysel modellerden örnek olarak Thompson modeli, Wang ve Singh modeli gibi modeller söylenilebilir (Özdemir ve Devres, 1999) (Tablo 5).

Tablo 5. Yarı teorik ve deneysel modeller ve denklemleri

| Model adı          | Denklem              |
|--------------------|----------------------|
| Newton             | $MR = \exp(-kt)$     |
| Page               | $MR = \exp(-kt^n)$   |
| Modified Page      | $MR = \exp[-(kt)^n]$ |
| Henderson ve Pabis | $MR = a \exp(-kt)$   |
| Wangh ve Singh     | $MR = 1 + at + bt^2$ |

Antalya’da yetişen sultaniye üzümünün kurutulduğu bir çalışmada 2 çeşitli kurutucunun (kabin kurutucu ve bir hava kurutucusu olan vasıtalı konveksiyon güneş kurutucu) kullanıldığı kurutma yönteminde en elverişli kurutma modelinin two-term modeli olduğu ifade edilmiştir (Yaldiz vd., 2001).

Doymaz ve Pala (2002), kırmızı biberin sıcak hava ile kurutma özelliklerini incelediklerinde farklı işlem ve teknik ile gerçekleştirilen kurutma koşullarında kırmızı biberlerin kurutulmasının kuramsal ve deneysel bir çalışmasını belirtmişlerdir. Parçalara ayrılan biberlerin kuruyan kısımları da incelenmiştir. Üstel ve Page denklemlerinin  $R^2$  değerleri kıyaslanarak üstel denklemden daha faydalı kurutma özelliklerini sağlayan denklemin Page denklemi olduğu belirtmişlerdir (Doymaz ve Pala, 2002).

Deneysel modellemelerden yararlanılan bir çalışmada, k, n ve c sabitleri çekirdeksiz üzümde saptanmış ve kuruma eğrisi çizilmiştir. Henderson eşitliğinin de çekirdeksiz üzümün kurutulması için uygun olduğu tanımlanmıştır (El-Ghetany, 2006). Kingsly vd. (2006), nar ürünü üretilirken kabin tipi kurutucu kullanarak 3 çeşit ısı uygulaması ile kurutma (50°C, 55°C, 60°C) modelini saptamışlardır. Kuruma durumunun kuruma hızının düşme aşamasında meydana geldiğini ve modellemeye Thompson modelinin uyumlu model olduğunu belirtmişlerdir. Wang vd. (2007), 4 ayrı ısı ile (75°C, 85°C, 95°C, 105°C) elma posasını kuruttukları çalışmada kuruma hızının 2 çeşit azalma miktarı süresi (azalan hız dönemi) gösterdiğini vurgulamışlardır. İkinci devrede birikmiş nem difüzyonunun 6 kat daha fazla olduğunu, en uygun modelin ise logaritmik model olduğunu açıklamışlardır. Sharma vd. (2011) ise üç ayrı ısı ile (55°C, 60°C, 65°C) kuruttukları nar meyvesinin kuruma kinetiğini ve modelini vurgulamakla birlikte difüzyon katsayısını ve aktivasyon enerjisini de hesaplayarak belirtmişlerdir (Sharma vd., 2011).

### 1.12.Çalışmanın Amacı

Bu çalışmanın amacı, nar suyunun nar ekşisine farklı ısı ile işlem, sıcaklık ve süre ile işlenmesi sırasında meydana gelen enzimatik olmayan esmerleşme reaksiyonlarının oluşturduğu HMF miktarını tespit etmektir. Ayrıca esmerleşmenin bu tepkimelere ait reaksiyon hızının yöntem ve sıcaklığa bağlı olarak ne düzeyde gerçekleşeceğini

belirlemektir. Bu amaçla nar suyundan vakum altında kurutma, fanlı kabin (etüv) kurutma, dondurarak kurutma, açık kazanda (ocak) ve açık havada (güneşte) kurutma yöntemleri ile farklı ısı işlem sıcaklıklarına ve sürelerine maruz bırakılarak nar ekşisi elde edilmiştir. Üretilen nar ekşilerinde HMF düzeyleri karşılaştırılarak incelenmiş ve ısı işlem görmüş nar suyunun kalite parametreleri (HMF miktarı, pH, titrasyon asitliği, sakaroz, glukoz ve fruktoz tayini, suda çözünür kuru madde, esmerleşme indeksi, renk analizi ) araştırılmıştır. Çalışmada, nar ekşisi endüstrisinde sıklıkla karşılaşılan HMF probleminin çözümü için kullanılabilir nitelikteki verilerin elde edilmesi amaçlanmıştır.

### **1.13. Çalışmanın Kapsamı**

Yapılan çalışma vakum altında, fanlı kabin (etüv) kurutma, dondurarak kurutma, açık kazanda (ocak) ve açık havada (güneşte) kurutma yöntemi ile üretilen nar ekşilerinin HMF oluşum kinetiği üzerinedir. Bu kapsamda nar sularından farklı metotlar ile üretilen nar ekşilerine uygulanmış olan farklı sıcaklık ve sürelerde oluşan HMF düzeyleri karşılaştırılarak incelenmiş ve kinetik olarak yorumlanmıştır. Elde edilen sonuçlar tartışılarak üretilen nar ekşilerinin düşük HMF içeriğine sahip bir gıda ürünü olarak endüstriye kazandırılmasını kapsamaktadır.

## 2. MATERYAL VE METOT

### 2.1. Cihazlar

Kullanılan cihazlar analiz metotlarında verilmiştir.

### 2.2. Kullanılan Kimyasallar

Analizlerde TS EN ISO 3696 belirtilen standartta uygun damıtık su kullanılmıştır. Tüm çözücüler ve reaktifler (analitik saflıkta veya HPLC saflığı) Sigma-Aldrich'den (St.Louis.MO.ABD) ve Merck (Darmstadt,Almanya) satın alınmıştır.

### 2.3. Çözeltilerin Hazırlanması

Çalışma esnasında kullanılan ayarlı çözeltiler TS 545 (1967)'e, belirteç çözeltiler TS 2104 (1975)'e göre hazırlanmıştır.

Tablo 6. Farklı kurutma yöntemlerine ait kısaltmalar

| Uygulanan Farklı Yöntemler İçin Kullanılan Kısaltmalar | Uygulanan Yöntemler                       |
|--------------------------------------------------------|-------------------------------------------|
| OB                                                     | Açık Kazanda (Ocak) Kurutma Yöntemi       |
| DB                                                     | Dondurarak (Freeze Dryer) Kurutma Yöntemi |
| GB                                                     | Açık Havada (Güneşte) Kurutma Yöntemi     |
| VB                                                     | Vakum Altında Kurutma Yöntemi             |
| EB                                                     | Fanlı Kabin (Etüv) Kurutma Yöntemi        |

Tez içinde uygulanan farklı kurutma teknikleri için Tablo 4' de verilen kısaltmalar kullanılmıştır.

### 2.4. Nar Ekşilerinin Hazırlanması

#### 2.4.1. Vakum Altında Kurutma Yöntemi İle Nar Ekşisi Üretimi

Bu yöntem ile nar ekşisi hazırlamak için  $15.3 \pm 0.25$  °Bx sahip nar suyundan bir balon jojeye 1000 mL alınarak vakum evapartörde (Heidolph Hei-Vap Value G1 Rotary Evaporatör) 100 mbar basınçta suda çözünür katı maddesi en az % 68-72 °Bx olana kadar su uzaklaştırıldı (Şekil 22). Çalışma süresince periyodik olarak numune alınarak brix takip edildi. Elde edilen nar ekşisinin kuru madde içeriği dijital refraktometre (Hanna Instruments HI 96801 Refractometer) ile analiz edildi. Bu yöntemde 60 °C, 70 °C ve 80 °C

olmak üzere üç farklı sıcaklıkta nar ekşisi üretildi. Üretilen nar ekşileri analizler gerçekleştirilen değin -18 °C de ki bir derin dondurucuda depolandı.



Şekil 22. Vakum evaporatörde kurutma yöntemi

#### 2.4.2. Dondurarak (Freeze Dryer) Kurutma Yöntemi İle Nar Ekşisi Üretimi

Bu yöntem ile nar ekşisi hazırlamak için  $15.3 \pm 0.25$  °Bx sahip olan 1000 mL nar suyu porselen kaplara alındı. Liyofilizatör (XO-12N Branch Manifold Freezing Dryer) cihazında -65 °C sıcaklıkta ve 0.1 mbar basınç altında suda çözünür katı maddesi en az % 68-72 °Bx olana kadar su uzaklaştırıldı (Şekil 23). Çalışma süresince periyodik olarak numune alınarak brix takip edildi.



Şekil 23. Liyofilizatör ile dondurarak kurutma yöntemi

Elde edilen nar ekşisinin kuru madde içeriği dijital refraktometre (Hanna Instruments HI 96801 Refractometer) ile analiz edildi. Üretilen nar ekşileri analizleri gerçekleştirilene kadar -18 °C de muhafaza edilmiştir.

#### 2.4.3. Fanlı Kabin (Etüv) Kurutma Yöntemi İle Nar Ekşisi Üretimi

Bu yöntem ile nar ekşisi hazırlamak için %15.3±0.25 °Bx kuru maddeye sahip nar suyundan üç ayrı cam petri kabına toplamda 1000 mL alındı. Hava akışlı fanlı kabin (etüv) kurutma da (Elektro-mag M6040 p kuru hava sterilizatörü) 80 °C, 90 °C ve 100 °C olmak üzere üç farklı sıcaklıkta suda çözünür katı maddesi en az % 68-72 °Bx olana kadar su uzaklaştırılmıştır (Şekil 24). Çalışma süresince periyodik olarak numune alınarak brix takip edildi. Elde edilen nar ekşisinin kuru madde içeriği dijital refraktometre (Hanna Instruments HI 96801 Refractometer) ile ölçülmüş ve üretilen nar ekşileri, analizleri gerçekleştirilene kadar -18 °C de muhafaza edilmiştir.



Şekil 24. Fanlı kabin (etüv) ile kurutma yöntemi

#### 2.4.4. Açık Kazanda (Ocak) Kurutma Yöntemi İle Nar Ekşisi Üretimi

Bu yöntem ile nar ekşisi hazırlamak için %15.3 °Bx kuru maddeye sahip nar suyundan paslanmaz çelik bir kaba 1000 mL alınmış ve açık kazanda (ocak) (Gerhardt EV16 Isıtıcı) sıcaklık 95 °C±2 °C de sabit tutularak suda çözünür katı maddesi en az % 68-72 °Bx olana kadar su uzaklaştırılmıştır (Şekil 25). Çalışma süresince periyodik olarak numune alınarak brix takip edildi. Elde edilen nar ekşisinin kuru madde içeriği dijital refraktometre (Hanna Instruments HI 96801 Refractometer) ile ölçülmüş ve nar ekşileri analizlerine kadar -18 °C de muhafaza edilmiştir.



Şekil 25. Açık kazanda (ocak) kurutma yöntemi

#### 2.4.5. Açık Havada (Güneşte) Kurutma Yöntemi İle Nar Ekşisi Üretimi

Bu yöntem ile nar ekşisi hazırlamak için %15.3 °Bx kuru maddeye sahip olan nar suyundan 25 cm çaplı cam bir kaba 1000 mL alındı ve içerisine manyetik balık koyuldu. Manyetik karıştırıcıda (Heidolph Mr Hei-Standard Isıticılı Manyetik Karıştırıcı) 500 rpm’de suda çözünür katı maddesi en az % 68-72 °Bx olana kadar su uzaklaştırılmıştır (Şekil 26). Çalışma süresince periyodik olarak numune alınarak brix takip edildi. Elde edilen nar ekşisinin kuru madde içeriği dijital refraktometre (Hanna Instruments HI 96801 Refractometer) ile ölçülmüş ve nar ekşileri analizlerine kadar -18 °C de muhafaza edilmiştir.



Şekil 26. Açık havada (güneşte) kurutma yöntemi

## 2.5. Nar Ekşisinde Yapılan Kimyasal Analizle

Asitlik (Susuz sitrik asit cinsinden) % (m/m), Suda Çözünür Kuru Madde % (m/m), pH, Hidroksimetil Furfural (mg/kg), Sakkaroz % (m/m), Glukoz % (m/m) ve Fruktoz % (m/m), Renk, Esmerleşme İndeksi (BI).

### 2.5.1. Titrasyon Asitliği Tayini

Titration asitliği, TS 1125 ISO 750 standardına dayalı olarak pH değerleri takip edilerek gerçekleştirilen titrasyonla tayin edilmiş ve örneklerin tüm için susuz sitrik asit (SSA) cinsinden % (m/m) olarak hesaplanmıştır. Nar ekşilerinden bir behere 1.0 gr tartılıp 10 mL distile su ilave edildi. Manyetik karıştırıcıda (Heidolph Mr Hei-Standard Isıtıcılı Manyetik Karıştırıcı) çözündürülüp pH metrenin (HANNA HI 2002-02 edge® PH/ORP Metre) elektrotları çözelti içine daldırıldı. Karıştırılma işleminin uygulanmasına devam edilerek 0.1 N sodyum hidroksit (NaOH) çözeltisi ile pH değeri 8.3 oluncaya kadar titrasyon gerçekleştirildi (Şekil 27) (TS 1125 ISO 750, 2002).

$$\% \text{ Toplam Asitlik (SSA Cin)} = \frac{S \times N \times 0.064 \times 100}{g} \quad (\text{Eşitlik 7})$$

S: 0.1 N sodyumhidroksir sarfiyatı (mL)

N: Normalite

g: Analiz için tartımı gerçekleştirilen numune miktarı (gram)



Şekil 27. Titrasyon asitliği tayini

### 2.5.2.Suda Çözünür Kuru Madde Tayini

Nar ekşilerinde bulunan suda çözünür kuru madde miktarı refraktometre (Hanna Instruments HI 96801 Refractometer) cihazı kullanılarak tayin edilmiştir (Şekil 28). Analiz edilecek örnekten alınan yeteri kadar nar ekşisi, refraktometre numune haznesinde bulunan prizma yüzeyine konulmuş ve cihaz kullanma talimatına uygun şekilde %SÇKM (Suda Çözünür Kuru Madde) okunmuştur (TS 1466, 2011).



Şekil 28. Refraktometre ile suda çözünen kuru madde tayini

### 2.5.3. pH Tayini

pH ölçümleri TS 1728 ISO 1842 (2001)'ye (Meyve ve sebze ürünleri- pH tayini) göre gerçekleştirilmiştir. Ölçümü yapılacak olan örnekler çalkalanarak homojen hale getirilip, 100 mL hacimli bir beherin içine aktarıldı. Kalibrasyonu 4 ve 7 tampon çözeltiler kullanılarak yapılmış olan pH metre (HANNA HI 2002-02 edge® PH/ORP Metre) cihazının elektrodu homojen hale getirilmiş numuneye daldırılıp, okuma  $20 \pm 2$  °C de gerçekleştirilmiştir.

### 2.5.4. Hidroksimetil Furfural (HMF) Tayini

Nar ekşisi numunesinden 100 mL'lik bir behere 2.5 g tartılıp üzerine 12.5 mL saf su ilave edilerek çözülmesi sağlandı. Hazırlanan çözelti 25 mL'lik balon jojeye aktarılıp proteinleri çöktürmek amacıyla 0.25 mL Karrez I ve 0.25 mL Karrez II çözeltileri ilave edildi. Hazırlanan örnek huni yardımıyla membran filtre kağıdından süzülerek 0.45 mm PTFE filtresinden geçirildi. Elde edilen süzüntü viallere alınarak UV-DAD detektörlü şartlanmış olan HPLC sistemine enjekte edildi. Miktar tayini için analitik standartla kalibrasyonu yapılmış HPLC-UV-DAD (Agilent 1100 seri, USA) cihazı kullanıldı (Şekil 29) (Baltacı ve Akşit, 2016).

Kromatografik şartlar: Akış hızı: 1 ml/dk

Dalga boy: 285 nm

Enjeksiyon hacmi: 100 µL

Kolon sıcaklığı: oda sıcaklığı

Kolon çeşidi: C<sub>18</sub> ters fazlı materyalli kromatografi kolonu, 250 mm×4.6 mm, 5 µm (Nucleosil, USA)

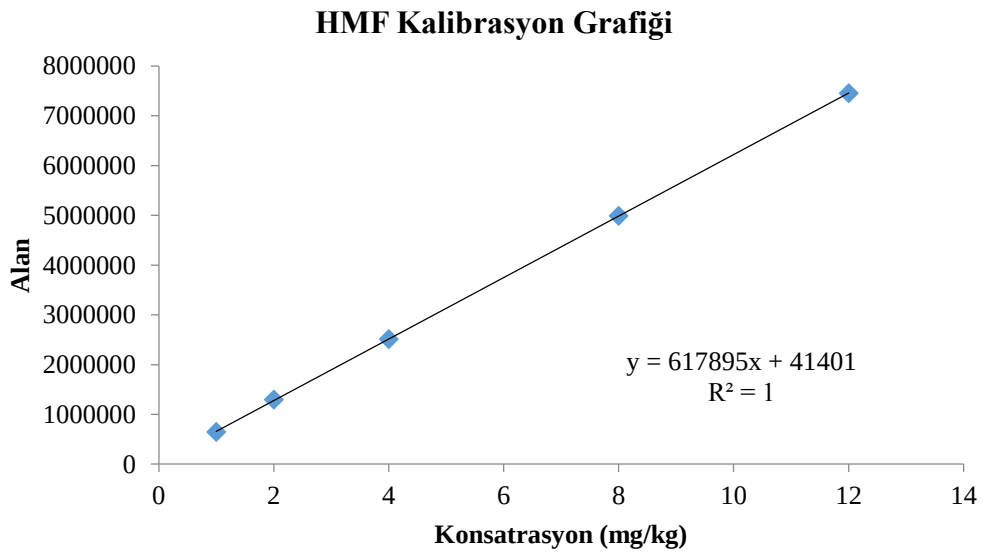
HMF analizi: "Harmonised Methods of the International Honey Commission" metoduna göre UV dedektörlü, ters faz Agilent marka 1100 model HPLC kullanarak gerçekleştirilmiştir. HMF tayininde ilk olarak sulu örnek hazırlandı ve süzme işlemi gerçekleştirilmiş ve ardından HPLC'de tanımlama ve miktar tespiti yapılmıştır. Konsantrasyonları bilinen standartların pik alanları ile kromatogramdaki pik alanı karşılaştırılarak örneklerin her birinin HMF miktarı hesaplanmıştır (Şekil 30).

İzokritik mobil faz: HPLC saflığında su – metanol (90+10 ml)

Standart çözeltiler: 5-hidroksimetil-2-furfural (Dr. Ehrenstrofer GmbH) 0-10 ppm aralığında 5 farklı konsantrasyonda standart HMF çözeltisi saf su içerisinde hazırlanmıştır.



Şekil 29. Örneklerin süzülerek viallere aktarılması



Şekil 30. HMF kalibrasyon grafiği

### 2.5.5. Toplam Şeker Tayini

Toplam şeker, glukoz, fruktoz ve sakkaroz analizleri için numunelerden 2.50 g tartılıp ısıtılma işlemi yapılmadan 40 mL damıtık suda çözüldü. Hazırlanan çözelti bir balon jojeye konulan 10 mL metanole ilave edildi. Çözelti bir filtre (PTFE, 25 mm, 0.45 µm) ile süzülerek viallere aktarıldı ve şartlanmış HPLC (UV dedektörlü, ters faz Agilent marka 1100) sistemine enjekte edildi (Şekil 31) (Bogdanov vd., 2002).

Kromatografik şartlar:

Akış hızı: 1.3 ml/dk

Enjeksiyon hacmi: 20 µl

Kolon sıcaklığı: 30 °C±1 °C

Kolon çeşidi: 250x4.6 mm ebadında, 5–7 mikron çapında amin gruplu modifiye edilmiş silikajel kolon (ShodexAsahipak)

Mobil faz: asetonitril ve su (80:20)

Pikler ve pik alanlarının ölçümleri bütün standartlar ve numuneler için yapıldı. Pik alanlarına veya yüksekliklerine karşı standart derişimlerini (mililitrede mikrogram) gösteren doğrusal kalibrasyon grafiği oluşturulup, Eşitlik 8 kullanılarak sonuç bulunmuştur.

$$\% \text{ Şeker ( Glukoz, Fruktoz, Sakkaroz) } = \frac{V_1}{M} * \frac{1}{V_2} * \frac{100}{1000} * \frac{(y-b_0)}{m} \quad (\text{Eşitlik 8})$$



Şekil 31. Toplam şeker analizi için örneklerin süzülmesi

#### 2.5.6. Renk Analizi

Örneklerin renk analizleri herhangi bir seyreltme işlemine tabi tutulmadan, direk MINOLTA CR-300 (Minolta Osaka, Japan) renk ölçüm cihazı kullanılarak yapıldı. Kolorimetre cihazının her ölçümden önce kalibrasyonu için  $L^* = 97.96$ ,  $a^* = 0.08$  ve  $b^* = 1.78$  beyaz fayans kullanıldı. Hunter Lab değerleri parlaklık değeri olan  $L^*$  (aydınlık/karanlık) ile  $a^*$ (kırmızı/yeşil) ve  $b^*$ (sarı/mavi) renk koordinatlarının değerleri

ile belirlendi. Bir numunenin rengi, üç boyut  $L^*$ ,  $a^*$  ve  $b^*$  değerleri ile gösterilir.  $L^*$  değeri, gözün değerlendireceği gibi, mükemmel beyaz için 100'den siyah için sıfıra kadar ürün renginin açıklığının bir ölçüsünü verir.  $a^*$  değeri, pozitif olduğunda kırmızılık, sıfır olduğunda gri ve negatif olduğunda yeşillik ölçüsünü gösterir ve  $b^*$  pozitif olduğunda sarılığ, sıfır olduğunda griyi ve negatif olduğunda maviliği ölçer. Renk ölçümleri üç kopya halinde gerçekleştirilmiştir. Toplam renk farkı ( $\Delta E$ ) Eşitlik 2. kullanılarak hesaplanmıştır. (Aslanova vd., 2010).

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2)} \quad (\text{Eşitlik 9})$$

$\Delta L$ : parlaklık farkı ( $L - L_0$ ),

$\Delta a$ : Kırmızılık farkı ( $a - a_0$ ),

$\Delta b$  sarılık farkı ( $b - b_0$ )

$\Delta E$  renk farkının tekli olarak ifadesidir.

Analiz için 20 mL nar ekşisi, cihazdaki ışık kaynağının önüne gelecek şekilde numune kabına yerleştirildi ve okuması cihazdan yapıldı (Quek vd., 2007).

### 2.5.7. Esmerleşme İndeksi (BI) Tayini

Nar ekşilerinden  $0.1 \pm 0.001$  g 50 mL saf suda çözüldü. Suda çözünür pigmentler,  $25^\circ \text{C}$  ve 140 rpm de aksel olarak çalkalanarak 30 dakika boyunca ekstrakte edildi ve daha sonra çözelti 5 dakika boyunca 8000 rpm de santrifüj (Nüve NF 1200R) edildi. Çözelti 0.45 mm PTFE filtresinden geçirilerek ve süzütünün absorbansı spektrofotometre (Shimadzu UV-1800) cihazında 420 nm de okunmuştur. Absorbans, numunelerin nem içeriğini telafi ederek 0.1 g kuru ağırlığa dönüştürüldü (Lee vd., 1991; Sarpong vd., 2018).

$$BI = \left[ \frac{100(x - 0.31)}{0.17} \right] \quad (\text{Eşitlik 10})$$

$$x = \frac{(a^* + 1.75L^*)}{5.645L^* + a^* - 0.301b^*} \quad (\text{Eşitlik 11})$$

## 2.6. Nar Ekşisinde Yapılan Kinetik Çalışmalar

Nar ekşisinde HMF oluşum kinetiğine ait reaksiyonun derecesi analiz sonuçlarından yararlanılarak hesaplandı (Baltacı vd., 2016).

### 2.6.1. Reaksiyon Kinetiğinin Hesaplanması

Nar ekşilerinin farklı sıcaklıklarda işleme tabi tutulması esnasında oluşan HMF' de reaksiyon kinetiğinin, kaçınıcı dereceden olduğunun tespit edilmesi için;

- Derişimle (C), zaman (t) arasındaki ilişki doğrusal ise, reaksiyon sıfır derece,
- Derişimin  $\ln(C_{HMF} / C_{HMF,0})$  zaman (t) arasındaki ilişki doğrusal ise, reaksiyon birinci derece,
- Derişimin tersiyle  $1/C_{HMF,0} - 1/C_{HMF}$  zaman (t) arasındaki ilişki (başlangıç derişimlerinin eşit olduğu durumda) doğrusal ise, reaksiyon ikinci derece demektir.

Elde edilen sonuçlar a, b ve c' de belirtilen hesaplamaları yapıp grafiğe geçirildi ve reaksiyon derecesi hesaplandı (Baltacı vd., 2016).

$$\frac{1}{k} (\ln C_{HMF} - \ln C_{HMF,0}) = t \quad (\text{Eşitlik 12})$$

$$\frac{1}{k} \left( \frac{1}{C_{HMF,0}} - \frac{1}{C_{HMF}} \right) = t \quad (\text{Eşitlik 13})$$

Eşitlik 12, 1. dereceden reaksiyonlara uygun olup olmadığının tespiti ve Eşitlik 13 2. dereceden reaksiyonlara uygun olmadığının tespiti için kullanıldı (Loedolff, 2004).

### 2.6.2. Aktivasyon Enerjisinin Hesaplanması

Reaksiyonun sıcaklık derecesinden etkilenme durumu, Arrhenius eşitliğinin kullanımı ile hesaplanan aktivasyon enerjisi ( $E_a$ ) ile tayin edilmiştir.

$$k = k_0 \cdot e^{-E_a/RT} \quad (\text{Eşitlik 14})$$

k: Hız sabiti

$k_0$ : Frekans faktörü

$E_a$ : Aktivasyon enerjisi ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )

$R$ : Gaz sabiti ( $8.314 \times 10^3 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ )

$T$ : Sıcaklık (K)

Bu amaç doğrultusunda irdelenen reaksiyonla ilgili  $k$  değerlerinin doğal logaritmaları ( $\ln k$ ) aritmetik ölçekli bir grafiğin Y eksenine ve bu değerlere karşılık gelen sıcaklık (K) değerlerinin resiprokali ( $1/T$ ), aynı grafiğin X eksenine işlenerek lineear bir eğri elde edildi. Bu eğriye regresyon analizi uygulandı ve elde edilen denkleme ait eğim ile gaz sabiti çarpılarak aktivasyon enerjisi hesaplandı (Baltacı vd., 2016).

### 2.6.3. $Q_{10}$ Değerinin Hesaplanması

Oluşan reaksiyonun sıcaklık derecesine bağımlılık düzeyini tanımlayan  $Q_{10}$  değeri, aşağıda verilen eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır (Labuza ve Schmidl, 1985; Özkan, 2001).

$$Q_{10} = 10^{(E_a / 2.303 \cdot R) \cdot (1/T_2 - 1/T_1)} \quad (\text{Eşitlik 15})$$

$$\log Q_{10} = \frac{E_a}{T_2 \cdot T_1} \cdot 0.522 \quad (\text{Eşitlik 16})$$

$T_1, T_2$ : Reaksiyonun gerçekleştiği sıcaklıklar (K)

$E_a$ : Aktivasyon enerjisi ( $\text{cal mol}^{-1}$  veya  $\text{J mol}^{-1}$ )

$R$ : Gaz sabiti ( $1.987 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ )

### 2.6.4. Verilerin Değerlendirilmesi

Nar ekşisi örneklerinin fizikokimyasal analiz sonuçları, Duncan testi ve Temel Bileşen Analizi (PCA) gibi testler kullanılarak Addinsoft (2022). XLSTAT istatistik ve veri analizi çözümü. New York, ABD <https://www.xlstat.com/en/yazılımı> ile istatistiksel olarak değerlendirildi.

### 3. BULGULAR VE TARTIŞMA

#### 3.1. Farklı Yöntemlerle Elde Edilen Nar Ekşilerinin Fizikokimyasal ve Renk Analizleri

##### 3.1.1. Farklı Yöntemlerle Elde Edilen Nar Ekşilerinin HMF Sonuçları

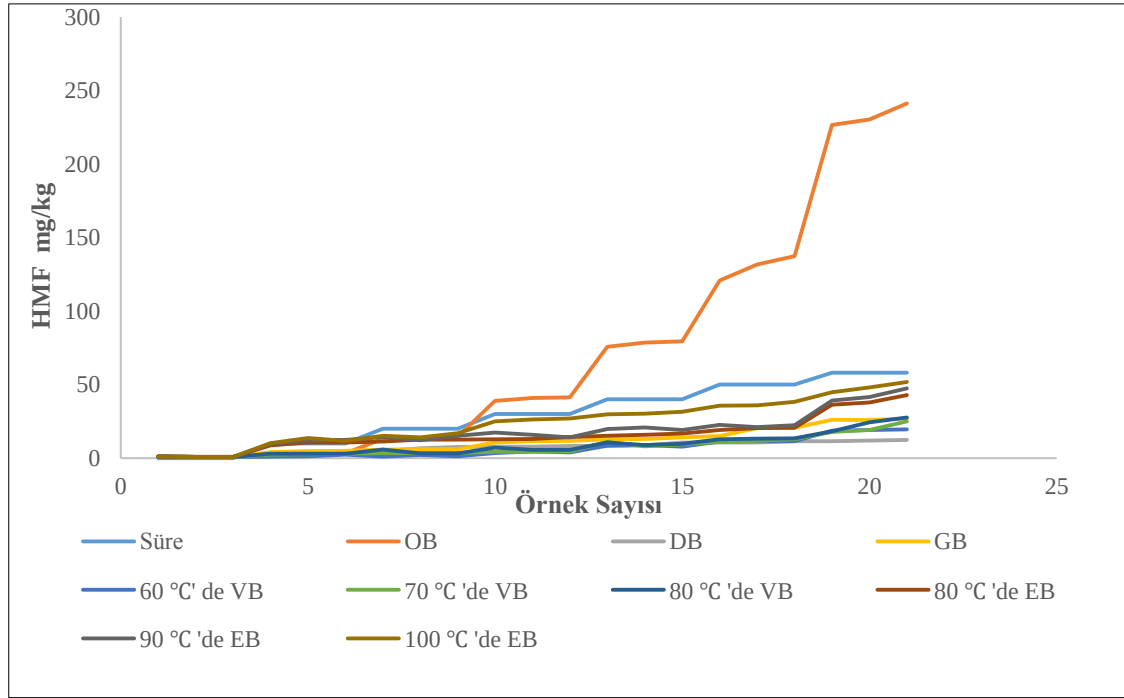
Nar ekşisi üretiminde marketten temin edilmiş hazır ticari dondurulmuş nar suyu kullanılmıştır. Nar ekşisinin üretiminde pişirme işlemi esnasında 5-hidroksimetil-2-furfural (HMF) oluşumunu arttırdığı bilinmektedir. Yapılan bu çalışmada, açık kazanda (ocak) kurutma yöntemi, dondurarak (freeze dryer) kurutma yöntemi, açık havada (güneşte) kurutma yöntemi, vakum altında kurutma yöntemi ve fanlı kabin (etüv/konvensiyonel) kurutma yöntemi olarak 5 farklı yöntem kullanılmıştır. Vakum altında ve fanlı kabin (etüv) kurutma yöntemlerinde 3 farklı sıcaklıkta çalışılmıştır. Tüm yöntemlerde nar ekşisinin % çözünür katı maddesinin yaklaşık  $68 \pm 2$  °Bx gelinceye kadar kurutma işlemi yapılmıştır. Her bir yöntem için  $68 \pm 2$  °Bx gelinceye kadar geçen süre içerisinde 6 farklı zamanda örnekler alınmıştır. Her farklı sıcaklık ve sürede alınan örnekler hızla soğutulup alınan örneklerin, HMF, pH, % çözünür katı madde (briks), renk, esmerleşme indeksi (BI) ve şeker analizleri (fruktoz, glukoz, sakkaroz) yapılmıştır. Farklı kurutma yöntemleri kullanılarak üretilen nar ekşisi örneklerine ait HMF analiz sonuçları Tablo 7’ de verilmiştir.

Tablo 7. Farklı kurutma yöntemlerine ait HMF analiz sonuçları (mg/kg)

| Örnek<br>Alma | OB                   | DB                  | GB                  | 60 °C<br>VB         | 70 °C<br>VB         | 80 °C<br>VB         | 80 °C<br>EB         | 90 °C<br>EB         | 100 °C<br>EB        |
|---------------|----------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| NA0           | 0.94<br>$\pm 0.04$   | 0.94<br>$\pm 0.04$  | 0.94<br>$\pm 0.04$  | 0.94<br>$\pm 0.04$  | 0.94<br>$\pm 0.04$  | 0.94<br>$\pm 0.04$  | 0.94<br>$\pm 0.04$  | 0.94<br>$\pm 0.04$  | 0.94<br>$\pm 0.04$  |
| NA1           | 3.14<br>$\pm 0.05$   | 3.00<br>$\pm 1.80$  | 4.59<br>$\pm 0.40$  | 1.53<br>$\pm 0.71$  | 2.70<br>$\pm 0.32$  | 2.95<br>$\pm 0.04$  | 10.00<br>$\pm 1.11$ | 11.41<br>$\pm 1.62$ | 11.86<br>$\pm 1.69$ |
| NA2           | 13.75<br>$\pm 0.67$  | 6.40<br>$\pm 1.49$  | 6.03<br>$\pm 0.15$  | 1.45<br>$\pm 0.57$  | 3.42<br>$\pm 0.02$  | 4.07<br>$\pm 1.50$  | 12.13<br>$\pm 0.69$ | 13.94<br>$\pm 1.55$ | 15.39<br>$\pm 1.42$ |
| NA3           | 40.36<br>$\pm 1.18$  | 7.93<br>$\pm 0.22$  | 11.27<br>$\pm 0.53$ | 3.92<br>$\pm 0.60$  | 4.36<br>$\pm 0.08$  | 6.17<br>$\pm 0.93$  | 13.38<br>$\pm 0.82$ | 15.80<br>$\pm 1.69$ | 26.13<br>$\pm 1.01$ |
| NA4           | 77.86<br>$\pm 1.92$  | 9.28<br>$\pm 1.16$  | 13.31<br>$\pm 0.64$ | 8.39<br>$\pm 0.52$  | 9.42<br>$\pm 1.52$  | 9.78<br>$\pm 0.90$  | 15.88<br>$\pm 0.80$ | 19.86<br>$\pm 0.85$ | 30.50<br>$\pm 0.86$ |
| NA5           | 129.96<br>$\pm 8.36$ | 10.89<br>$\pm 0.45$ | 18.65<br>$\pm 3.24$ | 11.44<br>$\pm 0.15$ | 11.81<br>$\pm 0.83$ | 13.21<br>$\pm 0.30$ | 20.08<br>$\pm 0.76$ | 22.02<br>$\pm 0.87$ | 36.61<br>$\pm 1.38$ |
| NA6           | 232.84<br>$\pm 7.55$ | 11.97<br>$\pm 0.49$ | 26.32<br>$\pm 0.66$ | 19.11<br>$\pm 0.46$ | 20.65<br>$\pm 3.86$ | 23.43<br>$\pm 4.74$ | 38.99<br>$\pm 3.38$ | 42.69<br>$\pm 4.30$ | 48.24<br>$\pm 3.56$ |

n=3 paralel çalışma yapılmıştır. NA her bir kurutma yönteminde  $68 \pm 2$  °Bx çözünür katı maddeye ulaşınca kadar geçen süre içindeki alınan örnek sayısı

Farklı kurutma yöntemleri kullanılarak üretilen nar ekşisi örneklerine ait HMF analiz sonuçlarıyla alakalı grafik Şekil 32’ de verilmiştir.



Şekil 32. Farklı kurutma yöntemlerine ait HMF oluşum grafiği

Tablo 7 ve Şekil 32 incelendiği zaman; ısıtıcı kullanılarak nar ekşisi üretiminde HMF miktarı başlangıç hammaddesine göre yaklaşık 250 kat artarak en fazla miktarda oluşmuştur. Dondurarak kurutma yönteminde başlangıç maddesine göre 13 kat artarak en az bu yöntemde meydana gelmiştir. Diğer yöntemlere bakıldığında ise 10 °C’ lik artışların yapıldığı vakum altında kurutma ile fanlı kabin (etüv) kurutma yöntemlerinde sıcaklığa bağlı artış meydana gelmiştir. Vakum altında kurutma yönteminde HMF oluşumu açık havada (güneşte) kurutma ve fanlı kabin (etüv) kurutma yöntemlerine göre daha az meydana gelmiştir. Dolayısıyla kullanılan 5 farklı yöntemde HMF oluşumları farklı olmuştur ( $p < 0.05$ ). Yapılan değerlendirme neticesinde sıcaklık farklı yöntemlerdeki ısıtım işlem uygulaması HMF oluşumunda önemli bir etken olduğu görülmektedir.

Yapılan bir çalışmada 55.65 ve 75 °C de 10 gün süre ile depolanan pekmez ve model sistemlerinde HMF ve kahverengi pigment oluşumu araştırılmıştır. Yapılan değerlendirme sonucunda sıcaklığın hem HMF hem de kahverengi pigment oluşumunda çok önemli olduğu, sıcaklığın 55 °C’ den 75 °C’ ye yükseltilmesiyle incelenen değerlerde de artış olduğu rapor edilmiştir (Bozkurt vd., 1999).

Gıda ürünleri pişirme, kızartma, kavurma, ekstrüzyon pişirme, pastörizasyon veya sterilizasyon vb. ısıtım işlemlere tabi tutulur. Bu işlemler arzu edilen duyuusal veya doku

özellikleri veya mikrobiyolojik güvenliği sağlamanın yanı sıra enzimatik aktiviteleri ortadan kaldırmak için genel olarak kullanılmaktadır. Isıl işleme bağlı reaksiyonlar, aroma, tat ve renk gibi duyuşal özelliklerin oluşması için de çok önemlidir. Süt veya meyve suları da dahil olmak üzere bazı ürün türleri için, doğal, taze bir görünüm ve tadın yanı sıra optimum besin değeriinin kalması için bu modifikasyonların mümkün olduğunca azaltılması gerekmektedir. Diğer işlemlerden bir tanesi de gıdalardaki suyun farklı yöntemlerle uzaklaştırılarak gıda maddesinin çözünür katı maddesinin miktarının artırılmasını amaçlamaktadır.

Gıda ürünlerinin ısıl işleme esnasında, Maillard reaksiyonu veya enzimatik olmayan esmerleşme reaksiyonu meydana gelir. Bu işlemler, amino asitlerin, peptitlerin ve proteinlerin indirgeyici şekerler ve diğer karbonil bileşikleri ile reaksiyonlarını içerir. Karmaşık, rekabetçi ve ardışık reaksiyonlar zinciri ve aynı anda birçok reaktif ara madde üretirek gerçekleşmeleri, yorumlamalarını ve kontrollerini zorlaştırmaktadır.

Gıdaların ısıl işleme sırasında tespit edilen değışikliklerin yoğunluğu genellikle 5-hidroksimetil-2-furfural (HMF) veya furosin dahil olmak üzere bazı göstergelerin konsantrasyonlarının artmasıyla izlenir (Rufián-Henares vd., 2008). HMF özellikle bu amaçla uzun süredir indikatör bileşik olarak kullanılmaktadır. Öte yandan, gıda maddelerinde bulunan HMF'nin sadece yararlı bir ısıl işlem göstergesi olarak değil, aynı zamanda potansiyel zararlı özelliklere sahip bir gıda kirleticisi olarak da kapsamlı bir şekilde üzerinde çalışmaların yapıldığı bir organik bileşiktir (Albalá-Hurtado vd., 1998; Fallico vd., 2003; Gökmen vd., 2008; Hidalgo ve Pompei, 2000; Hiramoto vd., 1996; Husøy vd., 2008; Lee vd., 1995).

Meyve ve sebzeler genellikle zengin şeker içeriğinin yanı sıra amino asit ve organik asitler bakımından zengindir. Bu nedenle, bu gıda grubunun işlenmesi önemli miktarda HMF oluşumuna yol açmaktadır. Rada-Mendoza vd. (2004) laboratuvar koşullarında elde edilen iki farklı reçel ürünü, bir ticari ürün ve bir armut-muzlu bebek tatlısı üzerinde çalışmalar yapmışlardır. Reçel örnekleri on iki ay boyunca 20 ve 35 ° C'de muhafaza edilmiştir. Depolama süresinin HMF oluşumu üzerindeki etkisinin sıcaklığa bağlı olduğu görülmüştür. Bebek tatlısının 20° C'de 6 mg/kg ve 35° C'de 65 mg/kg ile en düşük HMF konsantrasyonuna sahip olduğu bulunmuştur. Araştırmaya alınan laboratuvarıda üretilen ve ticari olarak satışa sunulan reçellerden, laboratuvarıda üretileni başlangıçta ticari reçele kıyasla daha yüksek bir HMF içeriğine sahipken, depolamadan sonra ticari üründe HMF düzeyinin daha fazla olduğu bulunmuştur. Bu sonuçlara dayanarak, yazarlar HMF'nin hem bir ısıl işlem indeksi hem de bir gösterge olarak kullanışlılığını ortaya koymuşlardır.

Nar, sumak ve olgunlaşmamış üzüm ekşileri üzerine yapılan bir çalışmada her bir ürün grubu için ev yapımı ve ticari olarak üretilmiş örnekler incelenmiştir. Geleneksel yöntemlerle ev yapımı üretilmiş nar ekşilerinde HMF değeri 8373.78 mg/L ve ticari olarak üretilmiş olanlarda ise 210.92 olarak tespit edilmiştir. Geleneksel yöntemlerle açık kazanda ve atmosfer basıncı altında ev yapımı üretilen nar ekşilerinde uzun süre uygulanan ısı işlem sonucu HMF' nin çok daha yüksek değerlere ulaştığı tespit edilmiştir (Turkmen vd., 2019). Yapılan başka bir çalışmada vakum altında ve açık kazanda geleneksel yöntemlerle üretilmiş nar ekşilerinde kahverengi ve şeffaf cam şişelerde depolama süresince HMF değişimi incelenmiştir. Kahverengi cam şişelerde depolama yapılan örneklerin açık kaptaki üretimi yapılan nar ekşilerinin ortalama HMF değerleri 167.89-1082.60 mg/L arasında, vakum altında ise ortalama HMF değerleri 7.82-187.64 mg/L, aralığında değişiklik göstermiştir. Şeffaf cam şişelerde depolama yapılan nar ekşisinin ortalama HMF değerleri 7.70 ile 190.99 mg/L arasında, açık kaptaki üretimi yapılan nar ekşisinin ortalama HMF değerlerinin ise 184.39 ile 1380.64 mg/L arasında olduğu ifade edilmiştir (Eyigün, 2012). Vakum altında ve açık kazanda limon ekşisi üretimi üzerine yapılan diğer bir çalışmada üretilen örneklerin HMF miktarları analiz edilmiş ve sırasıyla 1.61 ve 960.19 mg/L olarak ifade edilmiştir (Filiz vd., 2014).

### **3.1.2. Farklı Yöntemlerle Elde Edilen Nar Ekşilerinin pH Sonuçları**

HMF oluşumu sıcaklığa, su aktivitesine, şeker türüne ve pH' ya bağlı olarak değişkenlik göstermektedir. Yüksek pH değerlerinde amadori ürünlerinin parçalanması sonucu HMF meydana gelmektedir (Metin, 2014). Nar meyvesinde en yüksek değere sahip olan organik asit sitrik asittir (0.2 - 3.2 g/100 mL) ve düşük miktarlarda malik asit (0.9 - 1.5 mg/mL) ve askorbik asit (0.14 - 0.69 mg/mL) bulunmaktadır (Kalaycıoğlu ve Erim, 2017). Türk standartları enstitüsü TS 12720 nar ekşisi standardındaki genel özelliklere göre pH değeri 2.4-4.0 aralığında olmalıdır (TS 12720, 2016).

Tablo 8 incelendiği zaman; tüm yöntemlerdeki pH değerlerinde başlangıç hammaddesine göre artış meydana gelmiştir. Üretilen nar ekşilerinde son değerler ortalama olarak  $2.69 \pm 0.02$  pH olarak bulunmuştur. Kullanılan 5 farklı yöntemde de pH değerleri birbirine oldukça yakındır. En yüksek pH değeri 80°C de vakum altında kurutma yönteminde  $2.86 \pm 0.01$  olarak ve en düşük pH değeri fanlı kabin (etüv) kurutma yönteminde uygulanan 80°C ve 90°C sıcaklıklarda  $2.60 \pm 0.01$  olarak ölçülmüştür. Veriler nar ekşisi standartlarına uygunluk göstermekle beraber literatürdeki bazı çalışmalar ile benzerlik göstermektedir. Literatür ile çelişen veriler sıcaklık farkı ve süresi, şeker türü ve miktarına, uygulanan üretim teknikleri ve üretimde kullanılan nar meyvesi çeşidine göre

farklılık göstermiş olabilir. Yapılan değerlendirme neticesinde farklı yöntemlerdeki ısıtım işlem uygulamaları nar ekşilerinde, üretimden hemen sonra yapılan ölçümlerde, pH değerlerini önemli düzeyde etkilemediği sonucuna varılmıştır ( $p>0.05$ ).

Yapılan çalışmada 5 farklı yöntem ile üretilen nar ekşilerinde pH için bulunan değerler Tablo 8 de gösterilmiştir.

Tablo 8. Farklı kurutma yöntemlerine ait pH analiz sonuçları (mg/kg)

| Örnek Alma | OB            | DB            | GB            | 60 °C VB      | 70 °C VB      | 80 °C VB      | 80 °C EB      | 90 °C EB      | 100 °C EB     |
|------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| NA0        | 3.10<br>±0.02 | 3.10<br>±0.02 | 3.10<br>±0.02 | 3.11<br>±0.01 | 3.11<br>±0.01 | 3.17<br>±0.01 | 3.10<br>±0.02 | 3.10<br>±0.02 | 3.10<br>±0.02 |
| NA1        | 2.96<br>±0.01 | 2.95<br>±0.00 | 2.98<br>±0.02 | 3.08<br>±0.01 | 3.09<br>±0.00 | 3.14<br>±0.00 | 2.95<br>±0.02 | 2.93<br>±0.01 | 2.94<br>±0.01 |
| NA2        | 2.95<br>±0.01 | 2.91<br>±0.01 | 2.95<br>±0.01 | 3.06<br>±0.00 | 3.05<br>±0.01 | 3.13<br>±0.01 | 2.89<br>±0.02 | 2.87<br>±0.00 | 2.89<br>±0.01 |
| NA3        | 2.93<br>±0.01 | 2.82<br>±0.01 | 2.94<br>±0.01 | 3.03<br>±0.00 | 3.04<br>±0.01 | 3.11<br>±0.01 | 2.87<br>±0.01 | 2.81<br>±0.00 | 2.84<br>±0.00 |
| NA4        | 2.86<br>±0.00 | 2.76<br>±0.01 | 2.88<br>±0.01 | 3.00<br>±0.00 | 3.00<br>±0.00 | 3.10<br>±0.01 | 2.83<br>±0.01 | 2.75<br>±0.00 | 2.81<br>±0.01 |
| NA5        | 2.73<br>±0.01 | 2.68<br>±0.01 | 2.80<br>±0.01 | 2.95<br>±0.01 | 2.96<br>±0.01 | 3.06<br>±0.00 | 2.77<br>±0.02 | 2.69<br>±0.01 | 2.74<br>±0.01 |
| NA6        | 2.65<br>±0.01 | 2.64<br>±0.00 | 2.64<br>±0.01 | 2.78<br>±0.01 | 2.78<br>±0.01 | 2.86<br>±0.01 | 2.60<br>±0.01 | 2.60<br>±0.01 | 2.66<br>±0.01 |

n=3 paralel çalışma yapılmıştır. NA her bir kurutma yönteminde %68±2 çözünür katı maddeye ulaşmaya kadar geçen süre içindeki alınan örnek sayısı

Yapılan bir çalışmada nar ekşilerinde depolama süresince HMF miktarının yükseldiği gözlenmiştir. Bu durum yüksek pH değerleri ile ilişkilendirilmiştir (Kus vd., 2005). Diğer bir çalışmada ise pH değerlerinin düşük olmasının HMF oluşumunu hızlandırabileceği öngörülmektedir (İncedayi vd., 2010). Nar ekşisindeki pH miktarı ağırlıklı olarak nar suyunun organik asitlerinden meydana gelmektedir (Yılmaz vd., 2007). Kaya ve Sözer (2005) vakum kurutma yöntemi kullanarak ürettikleri %71 brikse sahip nar ekşilerini 2.05 pH olarak bildirmişlerdir.

Metin (2014) tarafından Ankara’da ticari olarak satılan üzüm pekmezleri, nar ekşisi ve nar ekşisi soslarının hidroksimetilfurfural miktarlarının saptanması üzerine yapılan bir çalışmada 5 farklı nar ekşisi örneğinde pH değerlerinin 2.7 – 3.0 pH arasında değiştiği rapor edilmiştir. Ticari ve geleneksel nar ekşisi örneklerinin fizikokimyasal, besinsel özellikleri ve antioksidan aktivitelerinin araştırıldığı bir çalışmada 3 tanesi ticari ve 3 tanesi geleneksel yöntemlerle üretilmiş toplam 6 nar ekşisi örneğinde pH değerleri 1.79 – 2.77 arasında bulunmuştur (Ergin, 2020). (Orak, 2009)yaptığı bir çalışmada geleneksel

yöntemlerle üretilmiş nar ekşisinde pH miktarını analiz etmiş ve 3.02 pH olduğunu belirtmişlerdir. Kilis'te ev yapımı açık kazanda koyulaştırma ile üretilen ve Kilis marketlerinden alınan ticari nar ekşilerinde pH değerleri sırasıyla 3.51 ve 3.06 olarak ölçülmüştür (Turkmen vd., 2019). Hepsağ vd. (2019) yaptıkları bir çalışmada geleneksel yöntemlerle üretilmiş ev yapımı 6 farklı nar ekşisi örneğinde pH değerlerini ortalama olarak 2.96 olarak bulmuşlardır.

### **3.1.3. Farklı Yöntemlerle Elde Edilen Nar Ekşilerinin İnvert Şeker ve Toplam Şeker Sonuçları**

Organik asit ve şekerler, lezzet ve aromayı etkilemenin yanı sıra meyve ve meyve sularında olgunluk durumu, işleme ve saklama koşullarının belirleyici kalite unsurlarıdır (Baysal, 2019). Nar sularında şeker miktarları ve çeşitleri üründeki tağşışın tespiti için önem arz etmektedir (Tezcan vd., 2009). Nar ekşisi üretimi sırasında içeriğindeki suyun buharlaştırılması nedeniyle karbohidrat miktarı (Yılmaz vd., 2007) ve dolayısıyla indirgen şeker, glukoz ve fruktoz miktarı artmaktadır (Kalaycıoğlu ve Erım, 2017). Fruktoz ve glukoz nar suyunun ana şeker bileşikleridir (Kalaycıoğlu ve Erım, 2017) ve nar sularında bunlar dışında bir şeker tespit edilmemiştir (Tezcan vd., 2009).

Yapılan çalışmada 5 farklı yöntem ile üretilen nar ekşilerinde bulunan invert şeker ve toplam şeker değerleri Tablo 9 da gösterilmiştir. Tablo 9 incelendiğinde en yüksek glukoz miktarı açık kazanda (ocak) kurutma yöntemi kullanılarak üretilen nar ekşisinde %35.84, en yüksek fruktoz miktarı 80°C de fanlı kabin (etüv) kurutma yönteminde üretilen nar ekşisinde %36.30 ve en yüksek toplam şeker içeriği yine 80°C de fanlı kabin (etüv) kurutma yönteminde üretilen nar ekşisinde %70.69 olarak bulunmuştur. Sonuçlar incelendiğinde yöntemler arasındaki toplam şeker miktarı farklılıkları önemsiz bulunmuştur. Vakum altında kurutma yöntemi ve fanlı kabin (etüv) kurutma yönteminde kullanılan farklı sıcaklıkların toplam şeker miktarına etkisi yok denecek kadar azdır. Literatür verileri değerlendirildiğinde nar ekşilerinde toplam şeker ve invert şeker miktarları geniş bir yelpazeye sahiptir. Bu durumun nar ekşilerindeki suda çözünür kuru madde içeriklerine veya üretimde kullanılan nar meyvesinin çeşidine bağlı olabileceği düşünülmektedir. Türk Standartları Enstitüsü TS 12720 Nar ekşisi standardına göre D-glukoz %(m,m) en az 20, fruktoz %(m,m) en az 17 olmalı ve sakkaroz bulunmamalıdır (TS 12720, 2016). Bu çalışmada üretilen tüm nar ekşileri standartlara uygunluk sağlamaktadır. Yapılan değerlendirme neticesinde nar ekşisinde üretim tekniklerinin ve sıcaklık uygulamalarının toplam şeker, glukoz ve fruktoz miktarlarına etkisi önemsiz olarak bulunmuştur ( $p>0.05$ ).

Yapılan bir çalışmada Türkiye de Akdeniz bölgesinden temin edilmiş 6 çeşit nar meyvesinin fruktoz değerleri 5.8-7.06 g/100 mL ve glukoz değerleri 5.8-7.62 g/100 mL aralığında bulunmuştur. 15 farklı İspanyol nar çeşidinde ise fruktoz ve glukoz miktarları sırasıyla 76-96 g/L ve 67-89 g/L arasında değişiklik göstermiştir(Kalaycıoğlu ve Erim, 2017). Konvansiyonel kurutma ile işlenmiş nar suyu ve ekşi konsantresinin antioksidan aktivitesi, rengi ve bazı besinsel özelliklerinin değerlendirilmesi üzerine yapılan bir çalışmada invert şeker, glukoz ve fruktoz değerleri analiz edilmiş ve sırasıyla %46.4, %23.89 ve %22.53 olarak bulunmuştur.(Orak, 2009). Güneydoğu İspanya da bir çiftlikten toplana 6 adet nar çeşidinde glukoz içeriği 4.83 ila 6.03 g/100 g aralığında değişkenlik gösterirken fruktoz 8.43 ila 10.07 g/100 g aralığında tespit edilmiştir. Tüm çeşitlerden elde edilen nar sularında fruktoz miktarları glukoz miktarlarından daha yüksek bulunmuştur (Kalaycıoğlu ve Erim, 2017). Ticari nar sularında antioksidan aktivite, toplam fenolik madde, organik asit ve şeker içeriği üzerine yapılan bir araştırmada, Türkiye piyasasında satışa sunulan 7 farklı nar suyunda glukoz içeriklerinin 3.98-6.91 g/100 mL ve fruktoz miktarlarının 4.55-9.36 g/100 mL değerleri arasında değişkenlik gösterdiği tespit edilmiştir (Tezcan vd., 2009).

Yapılan başka bir çalışmada geleneksel yöntemlerle üretilmiş 5 farklı nar ekşisi örneği ve 2 farklı markaya ait ticari nar sosu örneklerinde toplam şeker ve indirgen şeker miktarları için ortalama değerler sırasıyla %18.02(m/v) ve %16.40(m/v) olarak analiz edilmiştir (Kışla ve Karabıyıklı, 2013). Nar ekşisinin bileşimi üzerine yapılan bir çalışmada Bursa piyasasındaki marketlerden temin edilmiş 7 farklı nar ekşisinde invert şeker ve toplam şeker seviyelerinin 21.60 - 57.60 g/100g ve 44.80 - 65.30 g/100g aralıklarında olduğu belirtilmektedir. Glukoz şurubu içeriği bilinmeyen örneklerde toplam şeker miktarında önemli bir kısmın termal işlemlerle inversiyona tabi tutulduğu bildirilmektedir (İncedayi vd., 2010).

Tablo 9. Farklı kurutma yöntemlerine ait toplam şeker ve invert şeker analiz sonuçları (%)

| Örnek Alma | OB     |        |          | DB     |        |          | GB     |        |          | 60 °C' de VB |        |          | 70 °C' de VB |        |          |
|------------|--------|--------|----------|--------|--------|----------|--------|--------|----------|--------------|--------|----------|--------------|--------|----------|
|            | % Fru. | % Glu. | % Top.Ş. | % Fru. | % Glu. | % Top.Ş. | % Fru. | % Glu. | % Top.Ş. | % Fru.       | % Glu. | % Top.Ş. | % Fru.       | % Glu. | % Top.Ş. |
| NA0        | 7.60   | 8.02   | 15.62    | 7.60   | 8.02   | 15.62    | 7.60   | 8.02   | 15.62    | 7.60         | 8.02   | 15.62    | 7.60         | 8.02   | 15.62    |
|            | ±0.05  | ±0.18  | ±0.13    | ±0.05  | ±0.18  | ±0.13    | ±0.05  | ±0.18  | ±0.13    | ±0.05        | ±0.18  | ±0.13    | ±0.05        | ±0.18  | ±0.13    |
| NA1        | 8.76   | 7.67   | 16.43    | 9.49   | 8.81   | 18.30    | 8.09   | 8.30   | 16.39    | 9.48         | 9.80   | 19.27    | 9.78         | 11.60  | 21.38    |
|            | ±0.08  | ±0.04  | ±0.04    | ±0.04  | ±0.38  | ±0.34    | ±0.47  | ±0.20  | ±0.27    | ±0.09        | ±0.11  | ±0.20    | ±0.00        | ±2.26  | ±2.26    |
| NA2        | 11.40  | 10.00  | 21.40    | 12.67  | 11.76  | 24.43    | 9.32   | 9.56   | 18.88    | 11.00        | 11.36  | 22.36    | 10.89        | 11.45  | 22.33    |
|            | ±0.11  | ±0.05  | ±0.06    | ±0.06  | ±0.51  | ±0.45    | ±0.54  | ±0.23  | ±0.31    | ±0.11        | ±0.13  | ±0.23    | ±0.25        | ±0.21  | ±0.45    |
| NA3        | 13.64  | 11.96  | 25.60    | 20.42  | 18.96  | 39.37    | 10.51  | 10.78  | 21.28    | 13.31        | 13.75  | 27.06    | 13.31        | 13.35  | 26.66    |
|            | ±0.13  | ±0.06  | ±0.06    | ±0.09  | ±0.83  | ±0.74    | ±0.60  | ±0.26  | ±0.34    | ±0.13        | ±0.15  | ±0.28    | ±0.74        | ±0.21  | ±0.95    |
| NA4        | 18.68  | 16.37  | 35.05    | 25.91  | 24.05  | 49.96    | 15.72  | 16.12  | 31.83    | 15.91        | 16.44  | 32.35    | 16.11        | 16.95  | 33.06    |
|            | ±0.17  | ±0.08  | ±0.08    | ±0.12  | ±1.05  | ±0.93    | ±0.91  | ±0.39  | ±0.52    | ±0.16        | ±0.18  | ±0.33    | ±0.37        | ±0.29  | ±0.66    |
| NA5        | 27.23  | 23.87  | 51.10    | 32.58  | 30.25  | 62.82    | 25.88  | 26.55  | 52.43    | 20.63        | 21.31  | 41.94    | 20.56        | 21.63  | 42.18    |
|            | ±0.25  | ±0.12  | ±0.13    | ±0.15  | ±1.32  | ±1.17    | ±1.48  | ±0.64  | ±0.85    | ±0.20        | ±0.23  | ±0.43    | ±0.47        | ±0.37  | ±0.85    |
| NA6        | 35.84  | 31.41  | 67.25    | 35.45  | 32.91  | 68.36    | 33.79  | 34.66  | 68.45    | 33.74        | 34.86  | 68.60    | 34.28        | 36.06  | 70.34    |
|            | ±0.34  | ±0.16  | ±0.18    | ±0.16  | ±1.44  | ±1.28    | ±1.94  | ±0.84  | ±1.10    | ±0.32        | ±0.38  | ±0.71    | ±0.79        | ±0.61  | ±1.40    |

Tablo 9' un devamı

| Örnek<br>Alma | 80°C' de VB |       |         | 80 °C' de EB |       |         | 90°C' de EB |       |         | 100°C' de EB |       |         |
|---------------|-------------|-------|---------|--------------|-------|---------|-------------|-------|---------|--------------|-------|---------|
|               | %Fru.       | %Glu. | %Top.Ş. | %Fru.        | %Glu. | %Top.Ş. | %Fru.       | %Glu. | %Top.Ş. | %Fru.        | %Glu. | %Top.Ş. |
| NA0           | 7.60        | 8.02  | 15.62   | 7.60         | 8.02  | 15.62   | 7.60        | 8.02  | 15.62   | 7.60         | 8.02  | 15.62   |
|               | ±0.05       | ±0.18 | ±0.13   | ±0.05        | ±0.18 | ±0.13   | ±0.05       | ±0.18 | ±0.13   | ±0.05        | ±0.18 | ±0.13   |
| NA1           | 9.44        | 9.96  | 19.40   | 10.16        | 10.28 | 20.43   | 9.24        | 9.05  | 18.29   | 9.61         | 9.28  | 18.89   |
|               | ±0.06       | ±0.23 | ±0.17   | ±0.30        | ±0.08 | ±0.38   | ±0.06       | ±0.46 | ±0.52   | ±0.06        | ±0.21 | ±0.15   |
| NA2           | 11.62       | 12.26 | 23.88   | 11.32        | 12.59 | 23.91   | 14.24       | 13.93 | 28.17   | 14.11        | 13.61 | 27.72   |
|               | ±0.06       | ±0.28 | ±0.22   | ±1.97        | ±0.10 | ±2.06   | ±0.09       | ±0.71 | ±0.80   | ±0.08        | ±0.30 | ±0.21   |
| NA3           | 13.51       | 14.27 | 27.77   | 13.81        | 13.97 | 27.77   | 19.17       | 18.67 | 37.84   | 18.72        | 18.06 | 36.78   |
|               | ±0.08       | ±0.33 | ±0.25   | ±0.42        | ±0.11 | ±0.52   | ±0.01       | ±0.95 | ±0.95   | ±0.11        | ±0.39 | ±0.28   |
| NA4           | 16.07       | 18.47 | 34.54   | 15.94        | 16.12 | 32.06   | 24.03       | 23.52 | 47.54   | 21.70        | 20.93 | 42.63   |
|               | ±0.10       | ±1.74 | ±1.84   | ±0.47        | ±0.13 | ±0.60   | ±0.15       | ±1.20 | ±1.34   | ±0.13        | ±0.45 | ±0.33   |
| NA5           | 18.85       | 19.90 | 38.75   | 19.22        | 19.45 | 38.67   | 28.53       | 27.91 | 56.44   | 27.72        | 26.74 | 54.46   |
|               | ±0.07       | ±0.42 | ±0.35   | ±0.58        | ±0.15 | ±0.73   | ±0.18       | ±1.43 | ±1.61   | ±0.16        | ±0.58 | ±0.42   |
| NA6           | 33.65       | 35.52 | 69.17   | 34.38        | 36.30 | 70.69   | 34.56       | 33.83 | 68.39   | 35.06        | 33.82 | 68.88   |
|               | ±0.20       | ±0.81 | ±0.61   | ±1.03        | ±0.28 | ±0.76   | ±0.21       | ±1.72 | ±1.93   | ±0.20        | ±0.74 | ±0.54   |

### 3.1.4. Farklı Yöntemlerle Elde Edilen Nar Ekşilerinin Titrasyon Asitliği Analiz

#### Sonuçları

Gıda ürünlerinde toplam asit konsantrasyonunun göstergesi olan titre edilebilir asitlik meyve sularının muhafazasında önemli bir kriterdir. Titrasyon asitliği birçok meyve ve meyve suyunun kendine özgü tat ve aromasını etkilediği için genel kaliteyi belirlemede kullanılan bir parametredir (Turkmen vd., 2019). Yapılan çalışmalar da nar meyvesi çeşitlerinde sitrik asit (0.6-18.54 g/L) ve L-malik asit (0.89-1.63 g/L) başlıca organik asitler olarak belirlenmiştir. Tüm çeşitlerde 0.17-0.41 g/L arasındaki konsantrasyonlar da tartarik asit bulunduğu belirtilmektedir (Kalaycıoğlu ve Erim, 2017).

Tablo 10 incelendiğinde 5 farklı yöntemle üretilen nar ekşilerinde sitrik asit cinsinden % (m/m) 5.90-7.38 aralığında analiz edilmiştir. Yüksek titrasyon asitliği değeri açık havada (güneşte) kurutma yönteminde olmuştur. NA6' nın kullanılan nar suyuna göre yaklaşık 6 kat artarak 7.38 olduğu görülmektedir. Açık havada (güneşte) kurutma yönteminin diğer yöntemlere göre daha yüksek titre edilebilir asitliğe sahip olması açık havada uzun süre işlem gören nar suyunda mikrobiyal aktivitenin artmasına bağlı olabilir. En düşük değer ise 80° C vakum altında kurutma yönteminde 5.90 olarak tespit edilmiştir. Türk Standartları Enstitüsü TS 12720 Nar Ekşisi Standardına göre nar ekşilerinde titrasyon asitliği sitrik asit cinsinden % (m/m) en az 6 olmalıdır. Yapılan çalışma literatür ve TS 12720 ile karşılaştırıldığında sonuçlar uyumludur. Yapılan değerlendirme neticesinde nar ekşisinde üretim tekniklerinin ve sıcaklık uygulamalarının titrasyon asitliği sitrik asit cinsinden % (m/m) miktarlarına etkisi önemsiz olarak bulunmuştur ( $p>0.05$ ).

Türkiye de 4 farklı bölgeden temin edilen 13 nar çeşidinin organik asit ve fenolik bileşiklerinin incelendiği bir çalışmada 10 farklı nar meyvesinde de baskın organik asit çeşidi sitrik asit ortalama  $4.85\pm 2.83$  (g/L) ve ikinci egemen organik asit ise l-malik asit (ortalama  $1.75\pm 1.59$  g/L) olarak bulunmuştur. Çalışmada ki tüm örneklerde oksalik asit, tartarik asit, kinik asit ve süksinik asit tespit edildiği belirtilmektedir (Poyrazoğlu vd., 2002). Akdeniz Bölgesi'nde yetiştirilen bazı nar çeşit ve genotiplerinin organik asit ve şeker kompozisyonu üzerine yapılan bir çalışmada beş adet nar çeşidi ve altı adet nar genotipinden elde edilen meyve sularında titrasyon asitliğinin sitrik asit cinsinden % 0.45-1.96 değerleri aralığında olduğu belirtilmektedir (Turgut ve Seydim, 2013). Kışla ve Karabıyıklı (2013) tarafından yapılan bir çalışmada 2 farklı markaya ait ticari nar ekşisi ve 5 çeşit geleneksel yöntemlerle üretilmiş nar ekşisinde titrasyon asitlikleri (sitrik asit % h/h) ortalamaları sırasıyla %8.95 ve %16.84 olarak analiz edilmiştir. Nar ekşisinin bileşimi üzerine yapılan bir araştırma da Bursa piyasasında satışa sunulan 7 farklı markaya ait nar

ekşisi örneklerinin toplam asitliği 5.11-9.83 g/100 g değerleri arasında ölçülmüştür (İncedayi vd., 2010). Türkiye de yetiştirilen nar meyvelerinde organik asitler ve fenolik bileşikler üzerine yapılan başka bir çalışmada ise 4 farklı ilden 13 farklı çeşit nar temin edilmiş ve bunlardan nar suyu elde edilmiştir. Üretilen nar sularında titre edilebilir asitlik miktarı sitrik asit cinsinde (g/L) 4.58-17.30 değerleri arasında tespit edilmiştir (Poyrazoğlu vd., 2002). Vardin vd. (2008) yaptıkları bir çalışmada vakum altında kurutma yöntemi ile ürettikleri 8 farklı nar ekşisinin titre edilebilir asitliklerini (g/L) 5.8-13.3 olarak ve 17 farklı ticari nar ekşisinin titrasyon asitliği değerlerini (g/L) 6.11-14.27 aralığında bildirmişlerdir. Oğuz (2021), geleneksel yöntemle üretilen ve ticari olarak satılan nar ekşilerinin fizikokimyasal analizlerinin ilgili mevzuata uygunluğu ve antioksidan özelliklerinin incelenmesi üzerine yaptığı çalışmasında geleneksel yöntemlerle üretim yaptığı belirlenen 16 farklı firmadan temin ettiği nar ekşilerinde titre edilebilir asitliği % sitrik asit cinsinden 2.87-8.88 aralığında tespit ettiğini belirtmektedir. Hepsağ vd. (2019) geleneksel yöntemlerle ev yapımı üretilmiş 6 adet nar ekşisinde yaptıkları çalışmada örneklerin titre edilebilir asitliğini % sitrik asit cinsinden 5.27-8.03 değerleri arasında, brix değerlerini %58.0-69.5 aralığında ve toplam kurumadde miktarını %63.46-75.46 değerleri arasında tespit etmişlerdir. Yine türkiye pazarından temin edilen 9 farklı nar ekşili sos örneğinde yapılan bir çalışmada titrasyon asitliği analiz edilmiş ve sitrik asit cinsinden (g/100 g) 4.30-7.97 aralığında tespit edilmiştir (Yildiz vd., 2014). Konvansiyonel kurutma yöntemi ile üretilmiş nar suyu ve nar ekşilerinin antioksidan aktivitesi, rengi ve bazı besinsel özelliklerinin incelendiği bir çalışmada nar suyu ve nar ekşilerinin titrasyon asitliği analiz edilmiş ve sırasıyla (g/L) 3.51 ve 34.56 olarak bildirilmiştir (Orak, 2009). Nar, sumak ve üzüm ekşilerinin kalite parametrelerinin araştırıldığı bir çalışmada örneklerin titrasyon asitliği analiz edilmiş ve 1.71-29.59 (g/100 ml) olarak belirtilmiştir (Turkmen vd., 2019). Filiz vd. (2014) tarafından limon ekşisi üretimi üzerine yapılan bir araştırmada üretilen limon ekşilerinde titrasyon asitliği (g/100 mL) analiz edilmiş ve vakum altında üretilen limon ekşilerinde 43.86, açık kazanda atmosferik şartlarda üretilenlerde ise 49.26 olarak bulunmuştur. Geleneksel yöntemlerle üretilmiş nar ekşileri ve ticari nar ekşisi numunelerinde pH ve titrasyon asitliği (% sitrik asit) verileri karşılaştırılmış ve birbirleri ile hiçbir şekilde bağlantı olmadığı sonucuna varılmıştır (Karabiyikli ve Kışla, 2012).

Tablo 10. Farklı kurutma yöntemlerine ait titre edilebilir asitlik analizi sonuçları (g/100g)

| Örnek<br>Alma | OB    | DB    | GB    | 60 °C' de VB | 70 °C' de VB | 80°C' de VB | 80 °C' de EB | 90°C' de EB | 100°C' de EB |
|---------------|-------|-------|-------|--------------|--------------|-------------|--------------|-------------|--------------|
| NA0           | 1.33  | 1.33  | 1.33  | 1.33         | 1.33         | 1.33        | 1.33         | 1.33        | 1.33         |
|               | ±0.39 | ±0.39 | ±0.39 | ±0.39        | ±0.39        | ±0.39       | ±0.39        | ±0.39       | ±0.39        |
| NA1           | 1.52  | 1.65  | 1.71  | 1.90         | 1.90         | 1.58        | 1.89         | 1.83        | 1.80         |
|               | ±0.33 | ±0.38 | ±2.21 | ±0.39        | ±0.41        | ±0.49       | ±0.40        | ±0.41       | ±0.06        |
| NA2           | 2.02  | 2.17  | 1.87  | 2.17         | 2.17         | 1.96        | 2.30         | 2.73        | 2.63         |
|               | ±0.32 | ±0.02 | ±0.03 | ±0.03        | ±0.04        | ±0.50       | ±0.09        | ±0.15       | ±0.55        |
| NA3           | 2.60  | 3.66  | 2.21  | 2.57         | 2.58         | 2.34        | 2.64         | 3.28        | 3.51         |
|               | ±0.89 | ±0.92 | ±0.35 | ±0.41        | ±0.49        | ±1.32       | ±0.35        | ±5.86       | ±1.17        |
| NA4           | 3.51  | 4.50  | 3.32  | 3.21         | 3.20         | 2.67        | 3.00         | 4.23        | 4.04         |
|               | ±0.33 | ±1.32 | ±0.50 | ±0.47        | ±0.45        | ±0.04       | ±0.24        | ±7.28       | ±0.03        |
| NA5           | 5.66  | 5.90  | 5.25  | 4.01         | 4.01         | 3.15        | 4.61         | 5.64        | 5.17         |
|               | ±0.80 | ±2.52 | ±0.60 | ±0.43        | ±0.38        | ±0.47       | ±0.55        | ±0.05       | ±0.88        |
| NA6           | 6.80  | 6.33  | 7.38  | 6.83         | 6.83         | 5.90        | 6.73         | 6.60        | 6.49         |
|               | ±0.22 | ±0.53 | ±0.13 | ±0.37        | ±0.35        | ±0.14       | ±0.01        | ±0.69       | ±0.22        |

n=3 paralel çalışma yapılmıştır. NA her bir kurutma yönteminde %68±2 çözünür katı maddeye ulaşınca kadar geçen süre içindeki alınan örnek sayısı

### 3.1.5. Farklı Yöntemlerle Elde Edilen Nar Ekşilerinin Renk Analizi ( $L^*$ , $a^*$ , $b^*$ )

#### Sonuçları

Meyve sularında oluşan renk bozulmaları mikrobiyal gelişimin bir göstergesi olarak kabul edilmekte ve uygulanan işlemlerin elverişsiz oluşu ürünün kalitesini düşürmektedir. Bu sebeple tüketiciler için bir gıda ürününün tercihinde en önde gelen kalite parametrelerinden biri renktir (Bhat ve Stamminger, 2015). Hunter renk değerleri ( $L^*$ ,  $a^*$  ve  $b^*$ ) meyve sebzelerde ısıtılma işlemiyle ilgili renk değişimini belirlemede kullanılan yaygın bir analiz yöntemidir (Orak, 2009). Açıklık ve koyuluğun göstergesi olan  $L^*$  meyve sularında esmerleşme varlığının göstergesi olmakla birlikte değerdeki azalma rengin koyulaştığını ifade etmektedir. Kırmızılık-yeşillik belirteci olan  $a^*$  değerindeki düşüş kırmızılığı tanımlarken artış ise yeşilliği belirtmektedir. Mavilik-sarılığın göstergesi olan  $b^*$  renk değerinin düşmesi maviliğin ve artması ise sarılığın bir ölçütü olarak kabul edilmektedir (Bhat ve Stamminger, 2015; Hepsağ vd., 2019; Orak, 2009).

Tablo 11'e göre açıklık-koyuluk göstergesi olan  $L^*$  değerleri 18.58-21.06, kırmızılık-yeşillik göstergesi olan  $a^*$  değerleri 8.78-16.85 ve mavilik-sarılık belirteci olan  $b^*$  değerleri 2.15-3.57 aralığında tespit edilmiştir. En düşük ve en yüksek  $L^*$  değeri sırasıyla 80° C vakum kurutma yönteminde ve 60° C' de vakum kurutma yöntemindedir. Bu değerler Hepsağ vd. (2019) ve Ergin (2020)' in bulduğu değerler ile benzerlik göstermektedir. En düşük ve en yüksek  $a^*$  değeri sırasıyla 90° C fanlı kabin (etüv) kurutma yöntemi ve 80° C vakum kurutma yönteminde gözlemlenmiştir. En düşük ve en yüksek  $b^*$  değeri ise sırasıyla dondurarak kurutma a ve 60° C vakum kurutma yönteminde analiz edilmiştir. En büyük renk kaybı kırmızılık ( $-a^*$ ) değerinde olmuştur. Literatür verileri kendi içinde ve yapılan çalışma ile karşılaştırıldığında çoğunlukla farklılık göstermektedir. Bu veri çeşitliliğine neden olarak çalışmalarda kullanılan meyve çeşidi, meyvenin yetiştirilme şekli, üretim teknikleri ve uygulanan ısıtılma işlemin süre-sıcaklık farklılıkları gösterilebilir. Yapılan değerlendirmede nar ekşisi üretiminde kullanılan tüm yöntemlerde uygulanan ısıtılma işlemin renk verilerinde kırmızı renkten, kırmızı kahveye doğru koyulaşmaya sebep olduğu sonucuna varılmıştır. Yapılan değerlendirme neticesinde nar ekşisinde üretim tekniklerinin ve sıcaklık uygulamalarının Hunter renk değerlerine ( $L^*$ ,  $a^*$  ve  $b^*$ ) etkisi önemsiz olarak bulunmuştur ( $p>0.05$ ).

Yapılan bir çalışmada 6 farklı ev yapımı nar ekşisi incelenmiş ve  $L^*$  renk değerleri 15.97-23.06,  $a^*$  renk değerleri 0.21-1.10 ve  $b^*$  renk değerleri 1.17-3.17 aralığında değişiklik göstermiştir. Kırmızılığın göstergesi olan  $a^*$  renk değerinin düşük olması uygulanan ısıtılma işlem sırasında antosiyaninlerin ve diğer renk pigmentlerinin yıkılmasına

bağlanmıştır (Hepsağ vd., 2019). Başka bir çalışmada 9 farklı nar ekşili sos örneği incelenmiş ve L\*, a\*, b\* renk değerleri sırasıyla 16.58-55.38, 3.95-27.17, 6.88-36.51 verileri arasında tespit edilmiştir (Yildiz vd., 2014). Konvansiyonel kurutma yöntemi ile üretilmiş nar suyu ve nar ekşilerinin antioksidan aktivitesi, rengi ve bazı besinsel özelliklerinin incelendiği bir çalışmada nar suyu ve nar ekşilerinde renk değerleri analiz edilmiştir. Nar sularında L\*, a\* ve b\* değerleri sırasıyla 10.24, 12.33 ve 2.38 olarak bulunmuştur. Nar ekşilerinde ise Hunter renk değerleri (L\*, a\*, b\*) sırasıyla 4.92, 1.82 ve 1.6 olarak tespit edilmiştir. Yapılan değerlendirme sonucunda nar suyunun koyulaştırma işlemlerinden sonra renk değerlerinde büyük oranda azalma yaşayarak renginin kırmızıdan kırmızımsı kahverengiye döndüğünü görülmektedir (Orak, 2009). Ergin (2020), 3 farklı ticari ve 3 farklı geleneksel yöntemlerle üretilmiş nar ekşisi örneğinde Hunter renk değerlerini (L\*, a\* ve b\*) analiz etmiştir. Ticari nar ekşisi örneklerinin renk değerlerini ortalama olarak 21.37 L\*, 0.55 a\* ve 0.38 b\* olarak belirtirken ve geleneksel yöntemlerle üretilen nar ekşilerinde ise 20.37 L\*, 0.59 a\* ve 0.33 b\* şeklinde ifade etmiştir.

Nar, sumak ve olgunlaşmamış üzüm ekşileri üzerine yapılan bir çalışmada Hunter renk değerleri (L\*, a\*, b\* sırasıyla) ev yapımı nar ekşilerinde 3.42, 2.38 ve 3.67 ve ticari nar ekşilerinde 1.14, 1.72 ve 1.87 olarak tespit edilmiştir (Turkmen vd., 2019).

Yapılan bir çalışmada atmosfer basıncı altında geleneksel yöntemlerle, vakum altında ve mikrodalga enerji yöntemleri ile üretilen nar ekşisi örneklerinde renk değerleri analiz edilmiş ve en yüksek renk kaybının vakum altında üretilen nar ekşilerinde olduğu rapor edilmiştir (Eyigün, 2012).

Nar suyu konsantrelerinin antosiyanin ve renkleri üzerine arıtma ve depolamanın etkilerinin araştırıldığı bir çalışmada arıtılmış ve arıtılmamış nar ekşilerinde renk değerleri ölçülmüştür. Arıtılmamış nar ekşilerinde L\*, a\* ve b\* değerleri sırasıyla 17.37, 44.80 ve 29.71 ve arıtılmış nar suyundan elde edilen nar ekşilerinde L\*, a\* ve b\* değerleri sırasıyla 28.97, 56.20 ve 48.43 olarak tespit edilmiştir. Yazarlar çalışmaları Belirtilen çalışmada nar ekşisi üretiminde berraklaştırma işlemi yapılması önerilmiştir (Turfan vd., 2012).

Filiz vd. (2014) tarafından limon ekşisi üretimi üzerine yapılan bir araştırmada vakum altında ve açık kazanda limon ekşisi üretilmiştir ve örneklerde hunter renk değerleri (L\*, a\* ve b\*) ölçülmüştür. Vakum altında üretilen limon ekşisinde renk değerleri sırasıyla 59.07, 15.84 ve 87.78 ve açık kazanda üretilen limon ekşilerinde 34.66, 39.71 ve 59.22 olarak saptanmıştır.

Tablo 11. Farklı kurutma yöntemlerine ait renk analizi sonuçlar

| Örnek<br>Alma | OB    |       |       | DB    |       |       | GB    |       |       | 60 °C VB |       |       | 70 °C VB |       |       |
|---------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|----------|-------|-------|----------|-------|-------|
|               | L*    | a*    | b*    | L*    | a*    | b*    | L*    | a*    | b*    | L*       | a*    | b*    | L*       | a*    | b*    |
| NA0           | 25.27 | 4.11  | 4.45  | 25.27 | 4.11  | 4.45  | 25.27 | 4.11  | 4.45  | 25.27    | 4.11  | 4.45  | 25.27    | 4.11  | 4.45  |
|               | ±0.05 | ±0.07 | ±0.12 | ±0.05 | ±0.07 | ±0.12 | ±0.05 | ±0.07 | ±0.12 | ±0.05    | ±0.07 | ±0.12 | ±0.05    | ±0.07 | ±0.12 |
| NA1           | 25.15 | 6.21  | 3.97  | 22.77 | 4.79  | 3.09  | 22.14 | 7.22  | 3.73  | 24.41    | 6.78  | 4.68  | 24.06    | 9.27  | 5.17  |
|               | ±0.08 | ±0.02 | ±0.08 | ±0.11 | ±0.02 | ±0.03 | ±0.39 | ±0.39 | ±0.04 | ±0.02    | ±0.08 | ±0.05 | ±0.08    | ±0.04 | ±0.09 |
| NA2           | 24.82 | 7.72  | 3.85  | 22.34 | 5.08  | 2.91  | 20.95 | 9.20  | 3.57  | 24.28    | 11.87 | 4.51  | 23.54    | 14.88 | 4.97  |
|               | ±0.22 | ±0.09 | ±0.03 | ±0.06 | ±0.01 | ±0.04 | ±0.07 | ±0.20 | ±0.07 | ±0.04    | ±0.14 | ±0.10 | ±0.11    | ±0.05 | ±0.09 |
| NA3           | 24.31 | 10.32 | 3.74  | 21.31 | 6.81  | 2.82  | 20.57 | 9.55  | 3.34  | 24.17    | 12.92 | 4.39  | 23.09    | 14.97 | 4.80  |
|               | ±0.30 | ±0.04 | ±0.04 | ±0.06 | ±0.04 | ±0.02 | ±0.26 | ±0.12 | ±0.03 | ±0.03    | ±0.08 | ±0.02 | ±0.14    | ±0.02 | ±0.05 |
| NA4           | 23.15 | 11.08 | 3.55  | 20.52 | 8.45  | 2.69  | 20.25 | 9.82  | 3.13  | 23.81    | 13.48 | 4.28  | 22.49    | 15.55 | 4.50  |
|               | ±0.22 | ±0.07 | ±0.07 | ±0.01 | ±0.16 | ±0.07 | ±0.07 | ±0.07 | ±0.02 | ±0.39    | ±0.04 | ±0.07 | ±0.10    | ±0.12 | ±0.21 |
| NA5           | 21.23 | 11.42 | 3.34  | 19.80 | 9.14  | 2.54  | 19.55 | 10.24 | 2.94  | 22.86    | 13.54 | 4.20  | 21.61    | 15.87 | 4.28  |
|               | ±0.04 | ±0.06 | ±0.05 | ±0.02 | ±0.06 | ±0.03 | ±0.18 | ±0.20 | ±0.12 | ±0.36    | ±0.01 | ±0.01 | ±0.10    | ±0.14 | ±0.08 |
| NA6           | 20.46 | 12.36 | 2.94  | 19.57 | 9.47  | 2.15  | 18.65 | 10.59 | 2.35  | 21.06    | 13.57 | 3.57  | 18.90    | 16.15 | 3.55  |
|               | ±0.03 | ±0.16 | ±0.04 | ±0.16 | ±0.07 | ±0.18 | ±0.32 | ±0.04 | ±0.10 | ±0.14    | ±0.02 | ±0.04 | ±0.09    | ±0.07 | ±0.03 |

Tablo 11' in devamı

| Örnek Alma | 80°C VB |       |       | 80 °C EB |       |       | 90°C EB |       |       | 100°C EB |       |       |
|------------|---------|-------|-------|----------|-------|-------|---------|-------|-------|----------|-------|-------|
|            | L*      | a*    | b*    | L*       | a*    | b*    | L*      | a*    | b*    | L*       | a*    | b*    |
| NA0        | 25.27   | 4.11  | 4.45  | 25.27    | 4.11  | 4.45  | 25.27   | 4.11  | 4.45  | 25.27    | 4.11  | 4.45  |
|            | ±0.05   | ±0.07 | ±0.12 | ±0.05    | ±0.07 | ±0.12 | ±0.05   | ±0.07 | ±0.12 | ±0.05    | ±0.07 | ±0.12 |
| NA1        | 21.86   | 8.07  | 3.88  | 24.21    | 4.24  | 4.12  | 23.14   | 5.24  | 3.90  | 24.71    | 12.00 | 4.36  |
|            | ±0.04   | ±0.02 | ±0.05 | ±0.27    | ±1.19 | ±0.22 | ±0.15   | ±0.04 | ±0.25 | ±0.09    | ±0.12 | ±0.03 |
| NA2        | 21.69   | 11.67 | 3.61  | 23.73    | 7.02  | 3.76  | 22.61   | 5.72  | 3.62  | 24.31    | 11.75 | 4.26  |
|            | ±0.09   | ±0.07 | ±0.07 | ±0.03    | ±0.04 | ±0.11 | ±0.07   | ±0.13 | ±0.09 | ±0.15    | ±0.04 | ±0.10 |
| NA3        | 21.56   | 11.98 | 3.36  | 23.14    | 7.97  | 3.65  | 22.08   | 7.70  | 3.45  | 23.47    | 11.61 | 4.00  |
|            | ±0.04   | ±0.06 | ±0.04 | ±0.08    | ±0.05 | ±0.04 | ±0.17   | ±0.11 | ±0.06 | ±0.09    | ±0.05 | ±0.07 |
| NA4        | 21.29   | 12.13 | 3.23  | 22.85    | 7.14  | 3.51  | 21.36   | 8.52  | 3.30  | 23.21    | 11.28 | 3.85  |
|            | ±0.22   | ±0.04 | ±0.07 | ±0.22    | ±0.14 | ±0.13 | ±0.05   | ±0.12 | ±0.05 | ±0.16    | ±0.15 | ±0.01 |
| NA5        | 20.79   | 12.30 | 3.15  | 21.31    | 8.49  | 3.22  | 20.71   | 8.68  | 3.19  | 21.80    | 9.24  | 3.78  |
|            | ±0.19   | ±0.02 | ±0.02 | ±0.07    | ±0.21 | ±0.11 | ±0.16   | ±0.06 | ±0.05 | ±0.05    | ±0.05 | ±0.03 |
| NA6        | 18.58   | 16.85 | 2.57  | 20.20    | 8.83  | 2.90  | 20.26   | 8.78  | 2.96  | 20.93    | 8.94  | 3.41  |
|            | ±0.09   | ±1.30 | ±0.22 | ±0.05    | ±0.07 | ±0.16 | ±0.05   | ±0.03 | ±0.06 | ±0.17    | ±0.10 | ±0.23 |

### 3.1.6. Farklı Yöntemlerle Elde Edilen Nar Ekşilerinin Renk Farkı ( $\Delta E^*$ ) Sonuçları

Renk farkı ( $\Delta E^*$ ) değerleri Eşitlik 2' ye göre hesaplanmıştır. Farklı yöntemlerle üretilen nar ekşilerine ait renk farkı veriler Tablo 12' de verilmiştir. Buna ait grafik Şekil 33' de gösterilmiştir.

Standart bir analist renk farkını aşağıdaki gibi algılar (Mokrzycki ve Tatol, 2011).

- $0 < \Delta E < 1$  - analist farkı anlayamaz,
- $1 < \Delta E < 2$  - sadece tecrübeli bir analist farkı ayırt edebilir,
- $2 < \Delta E < 3.5$  - tecrübesiz bir analist de farkı gözlemleyebilir,
- $3.5 < \Delta E < 5$  - her analist tarafından renk farkı anlaşılabilir,
- $5 < \Delta E$  - analist iki ayrı renk gözlemler.

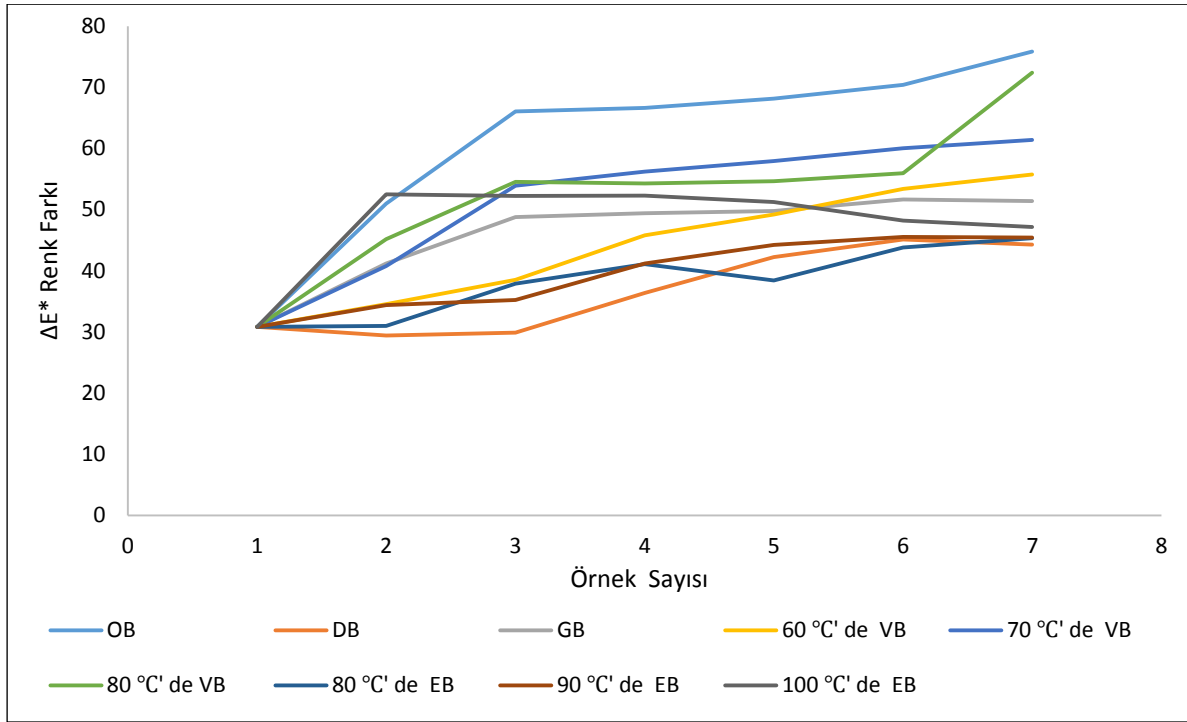
Elde edilen nar ekşilerinin  $\Delta E$  değerleri NA0' a göre değerlendirildiğinde tüm yöntemler de renk farklılık göstermiş ve ' $5 < \Delta E$  - analist iki ayrı renk gözlemler' maddesine uygunluk sağlamıştır. Dolayısıyla her bir yöntemde NA0 ile NA6 arasındaki renk farkı önemli bulunmuştur ( $p < 0.05$ ). Kullanılan farklı yöntemlerde oluşan renk farkı kıyaslandığında en yüksek renk farkı 80 °C' de vakum altında kurutma yönteminde olup yöntemler arası renk farkı önemli bulunmuştur ( $p < 0.05$ ).

Kaynarcalıdan (2022) tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada, nar meyvesi ve tanelerinin preslenmesi ile elde edilen nar suyundan geleneksel açık kapta termal buharlaşma (TE), vakum buharlaşma (VE) ve ozmotik distilasyon (OD) ile nar ekşisi yapıldı ve bu nar ekşilerinin  $\Delta E$  değerleri karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. Renk farklılığının en büyük değeri TE ile üretilen örneklerde tespit edilmiştir. VE veya OD ile geleneksel TE'ye oranla daha düşük sıcaklıkların kullanılması ile renk kayıplarının engellenebildiği gözlemlenmiştir. Başka bir çalışmada ise konsantre nar suyu üretiminde kullanılan farklı buharlaştırma yöntemlerinin Hunter renk parametrelerindeki etkisini kinetik olarak değerlendirmiştir. Hunter renk parametrelerinin tümünün zamana bağlı olarak azaldığı ve  $\Delta E$  değerinde gerçekleşen azalmanın 1. dereceden reaksiyon kinetiğine entegrasyon gerçekleştirdiği belirtilmiştir (Maskan (2006)).

Tablo 12. Farklı kurutma yöntemlerinin renk değişimi ( $\Delta E^*$ )

| Örnek<br>Alma | OB      | DB      | GB      | 60 °C' de<br>VB | 70 °C' de<br>VB | 80°C' de<br>VB | 80 °C' de<br>EB | 90°C' de<br>EB | 100°C' de<br>EB |
|---------------|---------|---------|---------|-----------------|-----------------|----------------|-----------------|----------------|-----------------|
| NA0           | 0       | 0       | 0       | 0               | 0               | 0              | 0               | 0              | 0               |
|               | $\pm 0$ | $\pm 0$ | $\pm 0$ | $\pm 0$         | $\pm 0$         | $\pm 0$        | $\pm 0$         | $\pm 0$        | $\pm 0$         |
| NA1           | 5.29    | 2.94    | 4.44    | 2.16            | 2.76            | 5.21           | 1.50            | 2.45           | 7.88            |
|               | 0.01    | 0.11    | 0.55    | 0.04            | 0.08            | 0.04           | 0.11            | 0.20           | 0.12            |
| NA2           | 10.88   | 3.46    | 6.69    | 3.68            | 7.79            | 8.37           | 3.34            | 3.19           | 7.68            |
|               | 0.02    | 0.07    | 0.21    | 0.11            | 0.14            | 0.10           | 0.07            | 0.14           | 0.02            |
| NA3           | 11.04   | 5.05    | 7.24    | 6.31            | 8.85            | 8.73           | 4.45            | 4.88           | 7.70            |
|               | 0.01    | 0.08    | 0.25    | 0.09            | 0.08            | 0.07           | 0.09            | 0.20           | 0.03            |
| NA4           | 11.73   | 6.64    | 7.68    | 21.18           | 9.46            | 9.00           | 3.97            | 5.97           | 7.45            |
|               | 0.10    | 0.13    | 0.10    | 24.14           | 0.10            | 0.13           | 0.09            | 0.13           | 0.10            |
| NA5           | 12.28   | 7.65    | 8.49    | 8.39            | 9.70            | 9.39           | 6.00            | 6.55           | 6.19            |
|               | 0.11    | 0.05    | 0.29    | 0.08            | 0.10            | 0.11           | 0.21            | 0.16           | 0.02            |
| NA6           | 13.61   | 8.14    | 9.47    | 9.64            | 10.36           | 14.48          | 7.07            | 6.98           | 6.54            |
|               | 0.07    | 0.20    | 0.26    | 0.15            | 0.07            | 1.19           | 0.12            | 0.06           | 0.21            |

n=3 paralel çalışma yapılmıştır. NA her bir kurutma yönteminde %68 $\pm$ 2 çözünür katı maddeye ulaşınca kadar geçen süre içindeki alınan örnek sayısı



Şekil 33. Farklı kurutma yöntemlerine ait renk farkı ( $\Delta E^*$ )

### 3.1.7. Farklı Yöntemlerle Elde Edilen Nar Ekşilerinin Esmerleşme İndeksi (BI)

#### Sonuçları

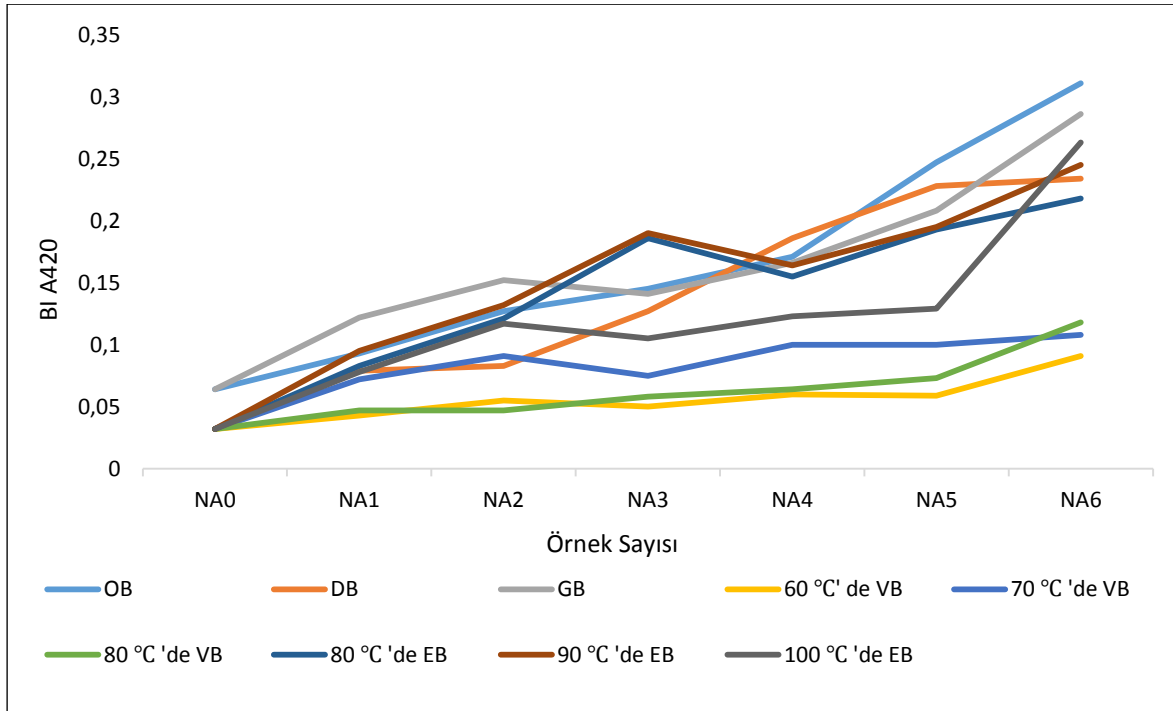
Yoğunlaştırılmış meyve sularının en önemli kalite problemi enzimatik olmayan esmerleşme reaksiyonlarına bağlı olarak esmerleşme olmasıdır. Bu durum karamelizasyon veya Maillard reaksiyonu sonucu ortaya çıkmaktadır (Orak, 2009). Meyve sularında uygulanan ısı işlemleri sonucu meydana gelen Maillard reaksiyonları neticesinde koyu renkli bileşenler oluşmaktadır. Buna bağlı olarak renklerinde oluşan farklılıklara ve besin değerlerinde meydana gelen kayba esmerleşme indeksi denmektedir (Turkmen vd., 2019). Oluşan bu reaksiyonları 5- Hidroksimetil furfural (HMF) gibi ara ürünlerin gelişimi takip eder (Orak, 2009).

Tablo 13-14 ve Şekil 34-35' te ki veriler incelendiğinde farklı yöntemlerle üretilen nar ekşisi örneklerinde en yüksek esmerleşme indeksi açık kazanda (ocak) kurutma yönteminde  $75.86 \pm 0.29$  olarak ve en düşük esmerleşme düzeyi dondurarak kurutma yönteminde  $44.26 \pm 0.57$  olarak belirlenmiştir. Açık kazanda üretilen nar ekşisinde esmerleşmenin diğer yöntemlere göre daha yüksek olması yüksek sıcaklığa maruz kalan üründe fazla miktarda meydana gelen enzimatik olmayan esmerleşme reaksiyonuna bağlanmıştır. Uygulanan yöntemler literatür ile kıyaslandığında benzerlik göstermektedir. Yöntemler kendi arasında karşılaştırıldığında farklı sıcaklık ve sürelerde uygulanan ısı işlemin esmerleşme indeksine etkisi önemli bulunmuştur ( $p < 0.05$ ).

Tablo 13. Farklı kurutma işlemi ile üretilen nar ekşilerinin enzimatik olmayan esmerleşme indeksi ( $A_{420}$ ) değerleri

| Örnek Alma | OB     | DB     | GB     | 60 °C' de VB | 70 °C' de VB | 80 °C' de VB | 80 °C' de EB | 90 °C' de EB | 100 °C' de EB |
|------------|--------|--------|--------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|---------------|
| NA0        | 0.032  | 0.032  | 0.032  | 0.032        | 0.032        | 0.032        | 0.032        | 0.032        | 0.032         |
|            | ±0.002 | ±0.002 | ±0.002 | ±0.002       | ±0.002       | ±0.002       | ±0.002       | ±0.002       | ±0.002        |
| NA1        | 0.093  | 0.079  | 0.122  | 0.043        | 0.072        | 0.047        | 0.083        | 0.095        | 0.078         |
|            | ±0.001 | ±0.001 | ±0.009 | ±0.001       | ±0.004       | ±0.001       | ±0.006       | ±0.001       | ±0.004        |
| NA2        | 0.127  | 0.083  | 0.152  | 0.055        | 0.091        | 0.047        | 0.121        | 0.132        | 0.117         |
|            | ±0.001 | ±0.001 | ±0.003 | ±0.008       | ±0.006       | ±0.001       | ±0.004       | ±0.001       | ±0.012        |
| NA3        | 0.145  | 0.127  | 0.141  | 0.050        | 0.075        | 0.058        | 0.186        | 0.190        | 0.105         |
|            | ±0.012 | ±0.001 | ±0.001 | ±0.002       | ±0.002       | ±0.009       | ±0.001       | ±0.003       | ±0.003        |
| NA4        | 0.171  | 0.186  | 0.166  | 0.060        | 0.100        | 0.064        | 0.155        | 0.164        | 0.123         |
|            | ±0.001 | ±0.004 | ±0.000 | ±0.008       | ±0.013       | ±0.004       | ±0.004       | ±0.003       | ±0.000        |
| NA5        | 0.247  | 0.228  | 0.208  | 0.059        | 0.100        | 0.073        | 0.193        | 0.195        | 0.129         |
|            | ±0.005 | ±0.003 | ±0.002 | ±0.001       | ±0.001       | ±0.003       | ±0.012       | ±0.003       | ±0.003        |
| NA6        | 0.311  | 0.234  | 0.286  | 0.091        | 0.108        | 0.118        | 0.218        | 0.245        | 0.263         |
|            | ±0.010 | ±0.004 | ±0.002 | ±0.003       | ±0.002       | ±0.006       | ±0.009       | ±0.001       | ±0.001        |

n=3 paralel çalışma yapılmıştır. NA her bir kurutma yönteminde %68±2 çözünür katı maddeye ulaşınca kadar geçen süre içindeki alınan örnek sayısı

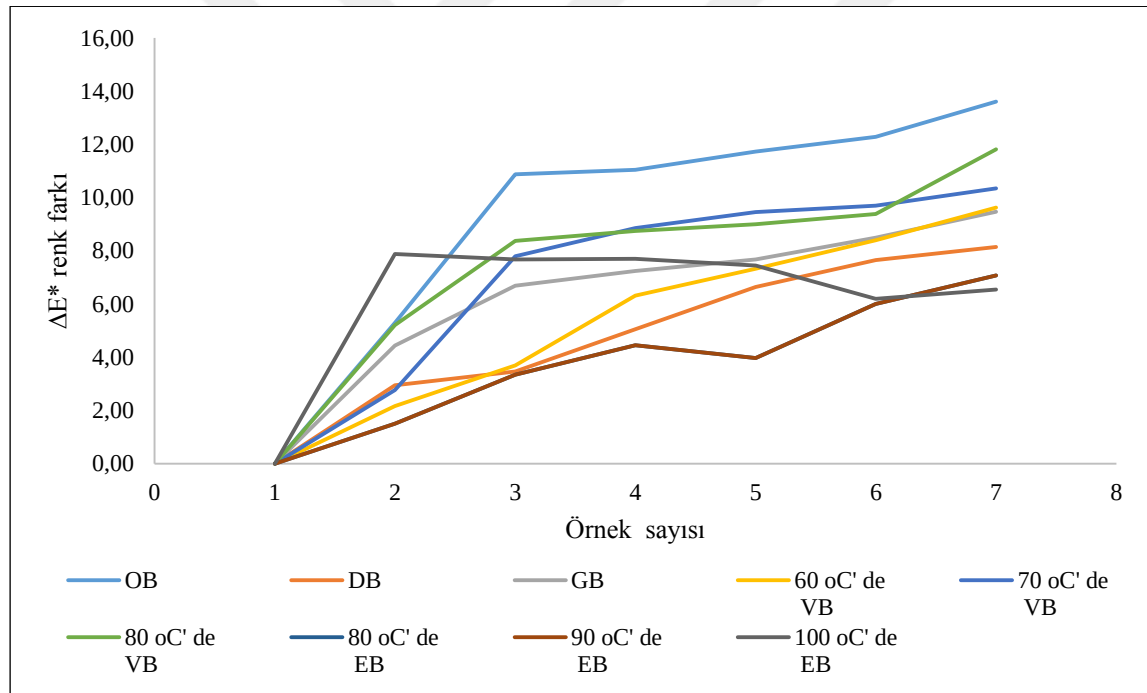


Şekil 34. Farklı kurutma işlemi ile üretilen nar ekşilerinin enzimatik olmayan esmerleşme indeksi ( $A_{420}$ ) değerlerine ait grafik

Nar, sumak ve olgunlaşmamış üzüm ekşileri üzerine yapılan bir çalışmada ev yapımı ve ticari nar ekşilerinde esmerleşme indeks (abs.) değeri sırasıyla 397.8 ve 26.16 şeklinde belirtilmiştir (Turkmen vd., 2019). Sıvı gıda ürünlerinin etkin ve kısa sürede ısıtma gibi özelliklerinden yararlanan Gerard ve Robert (2004), bu yöntemle nar ekşisi üretmişler ve enzimlerin kısa sürede parçalanmasını sağlayarak esmerleşmenin en düşük seviyelerde tutulmasını hedeflemişlerdir (Eyigün, 2012). Vakum altında ve açık kazanda üretilen nar ekşileri üzerine yapılan bir araştırmada esmerleşme indeksi (abs.) analiz edilmiş ve açık kazanda üretilen limon ekşilerinde 2.48 ve vakum altında üretilen limon ekşilerinde 0.98 olarak bulunmuştur (Filiz vd., 2014).

Tablo 14. Farklı kurutma yöntemleri ile üretilen nar ekşilerinin BI değerleri

|            | OB             | DB             | GB             | 60 °C<br>VB    | 70 °C<br>VB    | 80 °C<br>VB    | 80 °C<br>EB    | 90 °C<br>EB    | 100 °C<br>EB   |
|------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| <b>NA0</b> | 30.84<br>±0.77 | 30.84<br>±0.77 | 30.84<br>±0.77 | 30.84<br>±0.77 | 30.84<br>±0.77 | 30.84<br>±0.77 | 30.84<br>±0.77 | 30.84<br>±0.77 | 30.84<br>±0.77 |
| <b>NA1</b> | 50.99<br>±0.52 | 29.39<br>±0.09 | 41.17<br>±1.73 | 34.54<br>±0.26 | 40.79<br>±0.04 | 45.15<br>±0.18 | 30.98<br>±2.77 | 34.37<br>±1.05 | 52.52<br>±0.26 |
| <b>NA2</b> | 66.04<br>±0.68 | 29.89<br>±0.11 | 48.78<br>±0.35 | 38.52<br>±0.43 | 53.91<br>±0.09 | 54.55<br>±0.17 | 37.89<br>±0.41 | 35.20<br>±0.03 | 52.24<br>±0.28 |
| <b>NA3</b> | 66.62<br>±0.65 | 36.38<br>±0.13 | 49.42<br>±0.80 | 45.80<br>±0.49 | 56.23<br>±0.19 | 54.27<br>±0.05 | 41.07<br>±0.21 | 41.21<br>±0.37 | 52.31<br>±0.33 |
| <b>NA4</b> | 68.13<br>±1.35 | 42.25<br>±0.13 | 49.77<br>±0.26 | 49.18<br>±0.45 | 57.96<br>±0.86 | 54.64<br>±0.29 | 38.41<br>±0.81 | 44.24<br>±0.25 | 51.23<br>±0.16 |
| <b>NA5</b> | 70.38<br>±0.36 | 45.11<br>±0.05 | 51.64<br>±0.38 | 53.38<br>±0.16 | 60.04<br>±0.96 | 55.95<br>±0.48 | 43.80<br>±0.49 | 45.51<br>±0.34 | 48.22<br>±0.24 |
| <b>NA6</b> | 75.86<br>±0.29 | 44.26<br>±0.57 | 51.41<br>±0.35 | 55.73<br>±0.36 | 61.38<br>±0.25 | 72.37<br>±3.34 | 45.34<br>±0.65 | 45.42<br>±0.14 | 47.13<br>±0.75 |



Şekil 35. Farklı kurutma işlemi ile üretilen nar ekşilerinin BI değerlerine ait grafik

### 3.2. Kinetik Parametrelerinin Hesaplanması

#### 3.2.1. Reaksiyon Hız Sabitinin (k) Hesaplanması

Mevcut çalışmanın reaksiyonun derecesi deney sonuçlarından yararlanılarak hesaplanmıştır. Bu amaçla aşağıdaki yöntemler kullanılarak reaksiyon derecesi hesaplanmıştır.

a. Derişimle (C), zaman (t) arasındaki ilişki doğrusal ise, reaksiyon sıfır derecedir.

b. Derişimin logaritmasıyla (ln C), zaman (t) arasındaki ilişki doğrusal ise, reaksiyon birinci derecedir.

c. Derişimin tersiyle (1/C), zaman (t) arasındaki ilişki (başlangıç derişimlerinin eşit olduğu durumda) doğrusal ise, reaksiyon ikinci derece demektir (Baltacı vd., 2016).

Reaksiyon derecesini tespit etmek için Tablo 5 deki veriler kullanılarak her bir yöntem için grafikler düzenlendi.

$$\frac{1}{k} (C_{\text{HMF}} - C_{\text{HMF},0}) = t \quad (\text{Eşitlik 17})$$

$$\frac{1}{k} (\ln C_{\text{HMF}} - \ln C_{\text{HMF},0}) = t \quad (\text{Eşitlik 18})$$

$$\frac{1}{k} \left( \frac{1}{C_{\text{HMF},0}} - \frac{1}{C_{\text{HMF}}} \right) = t \quad (\text{Eşitlik 19})$$

Nar ekşisinin farklı yöntemlerle ve sıcaklıklarda işleme tabi tutulması esnasında oluşan HMF'nin reaksiyon kinetiğinin kaçınıcı dereceden reaksiyon olduğunun tespit edilmesi için üsteki eşitliklerden faydalanılmıştır (Loedolff, 2004).

#### 3.2.2. Aktivasyon Enerjisinin Hesaplanması

Sıcaklığın reaksiyon üzerine etkisi, Arrhenius eşitliği kullanılarak hesaplanan aktivasyon enerjisi (Ea) ile belirlenmiştir (Labuza, 1982).

$$k = k_0 \times e^{-Ea/RT} \quad (\text{Eşitlik 20})$$

k= Hız sabiti

k<sub>0</sub>= Frekans faktörü

$E_a$ = Aktivasyon enerjisi ( cal mol<sup>-1</sup> veya J mol<sup>-1</sup>)

$R$ = Gaz sabiti (1.987 cal mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>)

$T$ = Sıcaklık (K)

Bu amaç doğrultusunda incelenen reaksiyona ilişkin  $k$  değerlerinin doğal logaritmaları ( $\ln k$ ) aritmetik ölçekli bir grafiğin Y eksenine ve bu değerlere karşılık gelen sıcaklık (K) değerlerinin resiprokali ( $1/T$ ), aynı grafiğin X eksenine işlenerek lineer bir kurve elde edilmiştir. Bu kurveye regresyon analizi uygulanmış ve elde edilen denkleme ait eğim ile gaz sabiti çarpılarak aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır (Baltacı vd., 2016).

### 3.2.3. $Q_{10}$ Değerinin Hesaplanması

Bir reaksiyonun sıcaklık derecesine bağımlılık düzeyini ifade eden  $Q_{10}$  değeri, aşağıdaki Eşitlik 21-22 yardımıyla hesaplanmıştır (Labuza ve Schmidl, 1985; Özkan, 2001).

$$Q_{10} = 10^{(E_a/2.303 \cdot R) \cdot (10/T_2 - 1/T_1)} \quad (\text{Eşitlik 21})$$

$$\log Q_{10} = \frac{E_a}{T_2 \cdot T_1} \cdot 0.522 \quad (\text{Eşitlik 22})$$

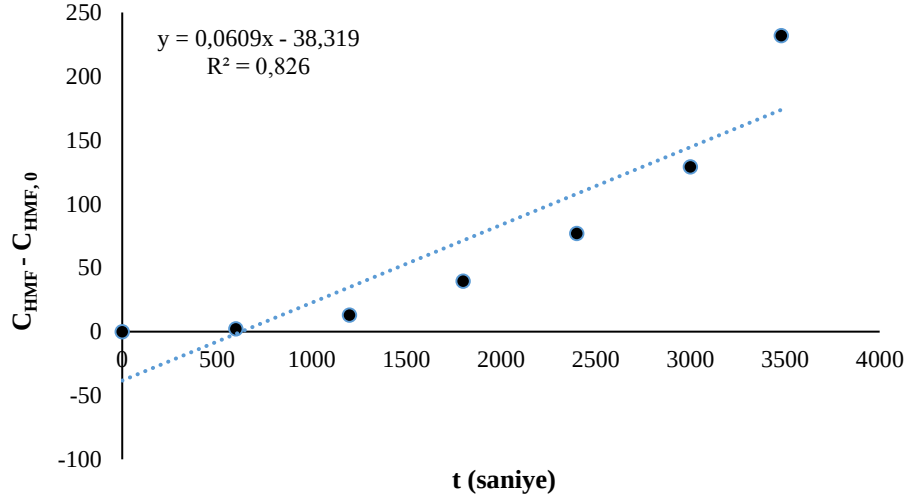
$T_1, T_2$ : Reaksiyonun gerçekleştiği sıcaklıklar (K)

$E_a$ = Aktivasyon enerjisi ( cal mol<sup>-1</sup> veya J mol<sup>-1</sup>)

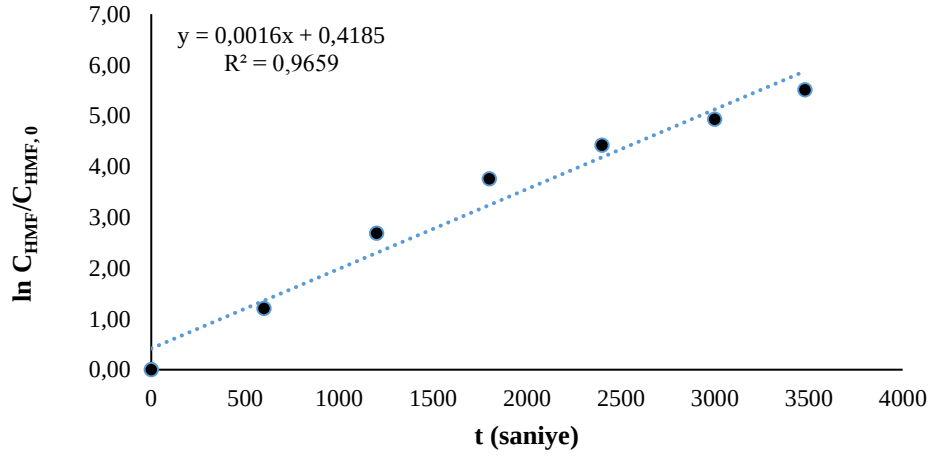
$R$ = Gaz sabiti (1.987 cal mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>)

#### 3.2.4.1. Açık Kazanda (Ocak) Kurutma Yönteminden Elde Edilen Analiz Sonuçlarına Göre HMF Oluşum Hızı

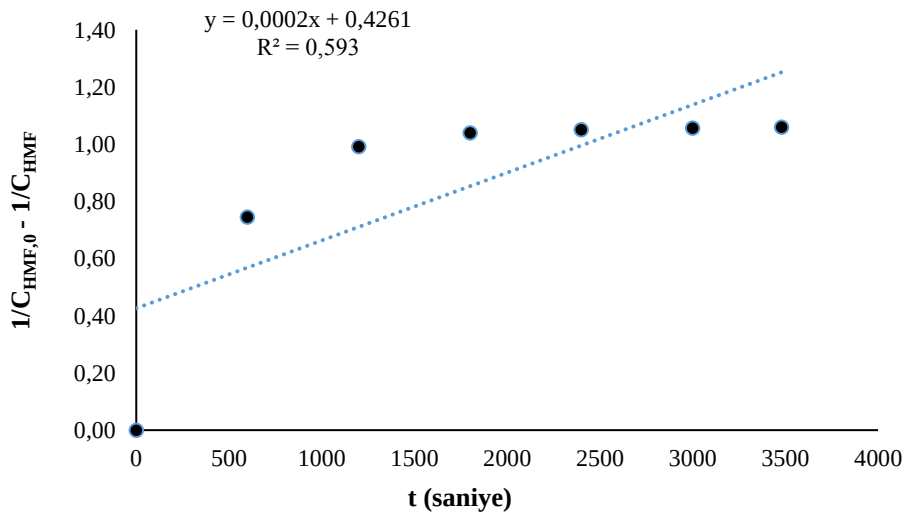
Eşitlik 17, 0. dereceden reaksiyonlara uygun olup olmadığının tespiti, Eşitlik 18, 1. dereceden reaksiyonlara uygunluğunun tespiti ve Eşitlik 19 ise 2. dereceden reaksiyonlara uygunluğunun tespiti için kullanıldı (Loedolff, 2004). Eşitlik 18 den elde edilen verilere göre çizilen grafikte eğrilerin daha doğrusal olduğu ve  $R^2$  değerlerinin 1' e yakın olduğu (0.966) tespit edilerek açık kazanda (ocak) kurutma yönteminin zamana bağlı olarak oluşan HMF' nin 1. Dereceden kinetik reaksiyona uygun olduğu tespit edildi (Şekil 37).



Şekil 36. Açık kazanda (ocak) kurutma yönteminin 0. dereceden kinetik reaksiyon grafiği



Şekil 37. Açık kazanda (ocak) kurutma yönteminin 1. dereceden kinetik reaksiyon grafiği



Şekil 38. Açık kazanda (ocak) kurutma yönteminin 2. dereceden kinetik reaksiyon grafiği

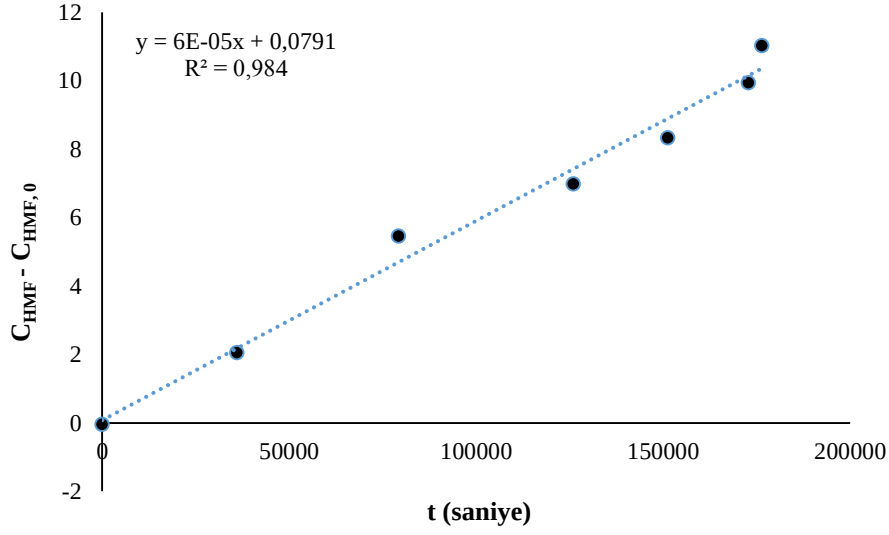
Şekil 36 ve Şekil 38’ de 0. ve 2. dereceden kinetik modele uygunluk kontrolü yapıldı. Sırasıyla  $R^2$  değeri 0.826 ve 0.593 olduğundan açık kazanda (ocak) kurutma yönteminin 0. ve 2. dereceden kinetik modele uymadığı tespit edilmiştir.

Farklı sıcaklıklarda ve sürelerde yapılan işlem süresince HPLC ile belirlenen HMF değerlerinin sıcaklık ve süreye bağlı grafiği oluşturulmuş ve söz konusu grafiğe ait regresyon katsayılarının hesaplanması ve determinasyon katsayıları ( $R^2$ ) değerlerinin karşılaştırılması yapılmıştır. Nar ekşisi örneklerinde açık kazanda (ocak) kurutma HMF oluşumunun 1. dereceden kinetik modele uyduğu tespit edilmiştir.

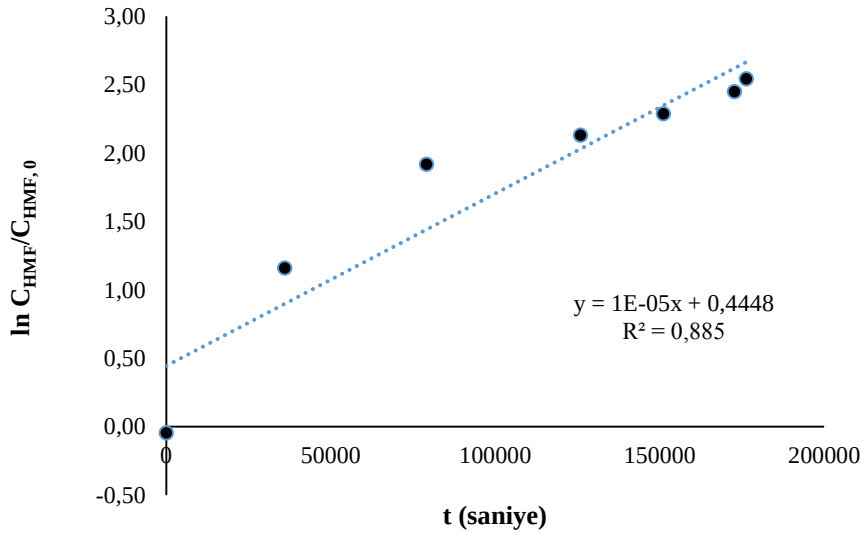
Gıdalara ısı uygulamak suretiyle kurutarak konsantre etme çalışmalarında birçok durumda, HMF oranında artışlar olmaktadır. Faktörlere ait bozunma reaksiyon oranları, depolama süresince basit ve sabit kalmamaktadır. Gerçekte, gıdalarda oluşan reaksiyon türünde reaksiyonun derecesi (n), tam ya da rasyonel sayı olmak üzere 0’dan 2’ye kadar değişen değerler aralığına sahiptir. Farklı gıdalara n=1 olan 1. dereceden bozunma reaksiyonu yaklaşımı uygulanmaktadır. 1. dereceden bozunma reaksiyonlarında kalite faktörüne ait reaksiyon oranı, sabit kalmayıp söz konusu kalite faktörünün bozulmadan kalan miktarına bağlıdır. Yani, belirlenen kalite faktöründeki etken madde miktarının kurutma periyodu boyunca artması bozunma reaksiyon oranı hızlandırmakta, diğer bir ifadeyle reaksiyon oranı üstsel bir Şekilde artmaktadır.

#### **3.2.4.2. Dondurarak (Freeze Dryer) Kurutma Yönteminden Elde Edilen Analiz Sonuçlarına Göre HMF Oluşum Hızı**

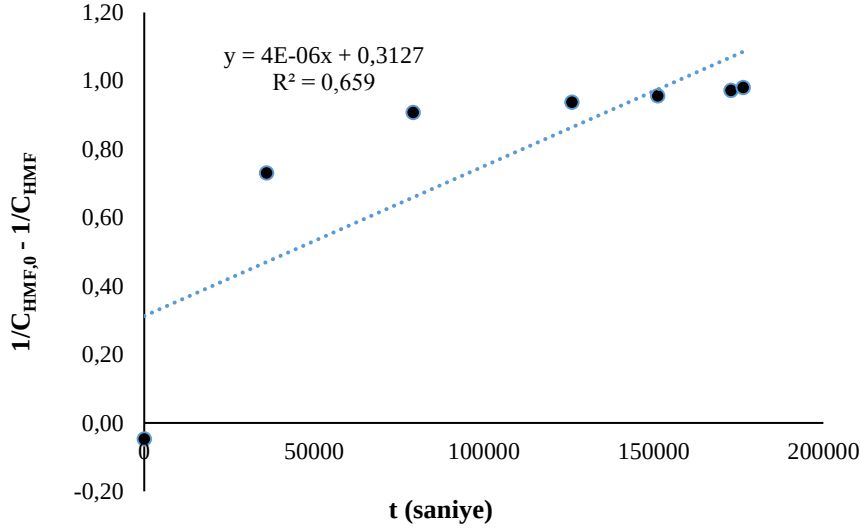
Dondurarak kurutma yönteminin hangi kinetik modele uyduğunu tespit edilmesi için Şekil 40 ve Şekil 41’ de 1. ve 2. dereceden kinetik modele uygunluk kontrolü yapıldı. Sırasıyla  $R^2$  değeri 0.885 ve 0.659 olduğundan dondurarak kurutma yönteminin 1. ve 2. dereceden kinetik modele uymadığı tespit edilmiştir. Eşitlik 17 den elde edilen verilere göre çizilen grafikte eğrilerin daha doğrusal olduğu ve  $R^2$  değerlerinin 1’ e yakın olduğu (0.984) tespit edilerek dondurarak kurutma yönteminin zamana bağlı olarak oluşan HMF’ nin 0. Dereceden kinetik reaksiyona uygun olduğu tespit edildi (Şekil 39).



Şekil 39. Dondurarak (freeze dryer) kurutma yönteminin 0. dereceden kinetik reaksiyon grafiği



Şekil 40. Dondurarak (freeze dryer) kurutma yönteminin 1. dereceden kinetik reaksiyon grafiği

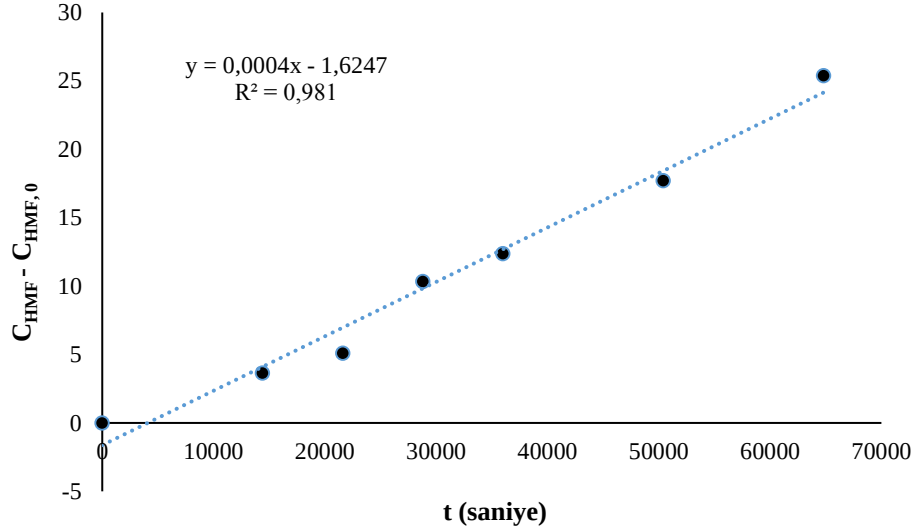


Şekil 41. Dondurarak (freeze dryer) kurutma yönteminin 2. dereceden kinetik reaksiyon grafiği

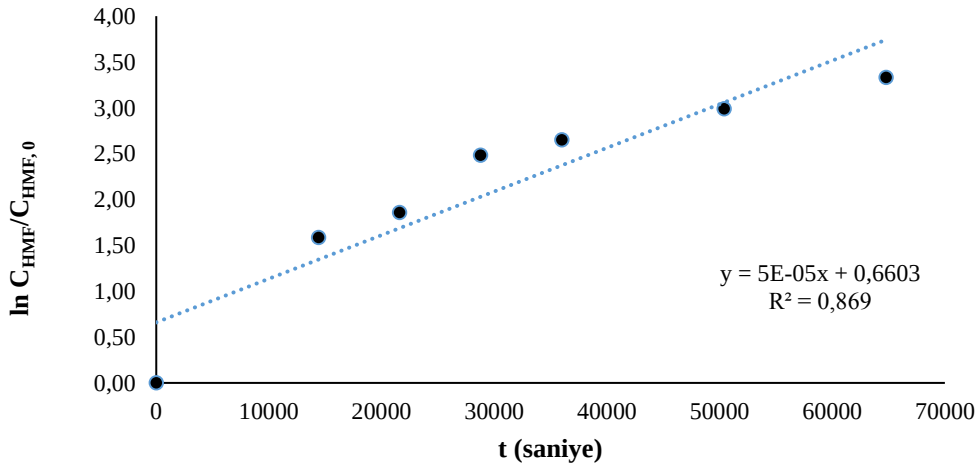
HMF bileşikleri ile alakalı bebek sütlerinde yapılan bir kinetik çalışmada, bebek sütlerinin depolanması sırasında HMF bileşiklerinin birikimini kontrol etmek için ilgili kinetik denklemler oluşturulmuştur. Toz haline getirilmiş bebek sütünde karşılık gelen sıvı sütlerden daha fazla HMF mevcut olduğu ve bu durumda süt tipi ve depolama sıcaklığına bakılmaksızın HMF oluşumunun reaksiyon derecesi sıfır mertebeden kinetik olduğu belirlenmiştir (Albalá-Hurtado vd., 1998).

#### 3.2.4.3. Açık Havada (Güneşte) Kurutma Yönteminden Elde Edilen Analiz Sonuçlarına Göre HMF Oluşum Hızı

Açık havada (güneşte) kurutma yönteminin hangi kinetik modele uyduğunu tespit edilmesi için Şekil 43 ve Şekil 44’ de 1. ve 2. dereceden kinetik modele uygunluk kontrolü yapıldı. Sırasıyla  $R^2$  değeri 0.869 ve 0.539 olduğundan açık havada (güneşte) kurutma yönteminin 1. ve 2. dereceden kinetik modele uymadığı tespit edilmiştir. Eşitlik 17 den elde edilen verilere göre çizilen grafikte eğrilerin daha doğrusal olduğu ve  $R^2$  değerlerinin 1’ e yakın olduğu (0.981) belirlenmiştir. Açık havada (güneşte) kurutma yönteminde zamana bağlı olarak oluşan HMF’ nin 0. dereceden kinetik reaksiyona uygun olduğu tespit edildi (Şekil 42).

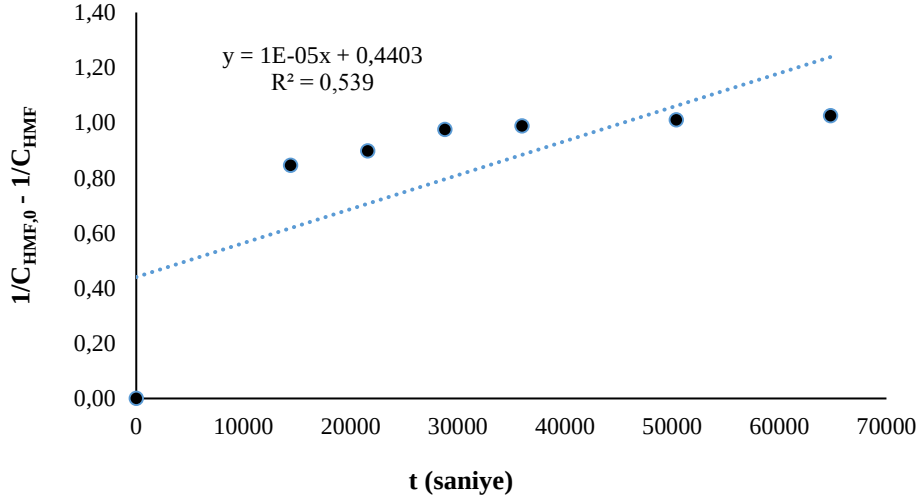


Şekil 42. Açık havada (güneşte) kurutma yönteminin 0. dereceden kinetik reaksiyon grafiği



Şekil 43. Açık havada (güneşte) kurutma yönteminin 1. dereceden kinetik reaksiyon grafiği

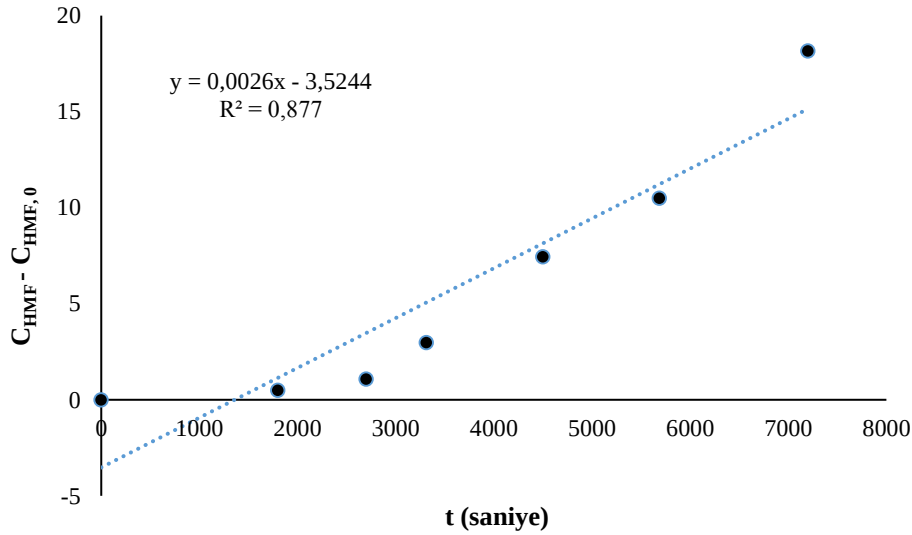
Açık havada (güneşte) kurutma yönteminde HMF oluşumu susuz kalmış üründe şeker kaybını teşvik eden etkileşimlere karşılık gelmektedir. Bu husus bir dezavantaj olarak düşünülebilir, çünkü HMF'nin varlığı özellikle kurutma sırasında renk ve aroma değişikliklerine sebep olabilir. Açık havada (güneşte) veya gölgede kurutma, enerji yatırımı, kaynak veya ekipman gerektirmemektedir. Ayrıca bu kurutma yöntemi gıdalara iyi bir renk ve yarı saydam bir görünüm sağlar. Bununla birlikte, bu tekniklerin uzun kuruma süresi, çevresel faktörlere bağımlılık ve daha yüksek mikrobiyal kontaminasyon riski gibi bazı dezavantajları vardır (Maskan vd., 2002).



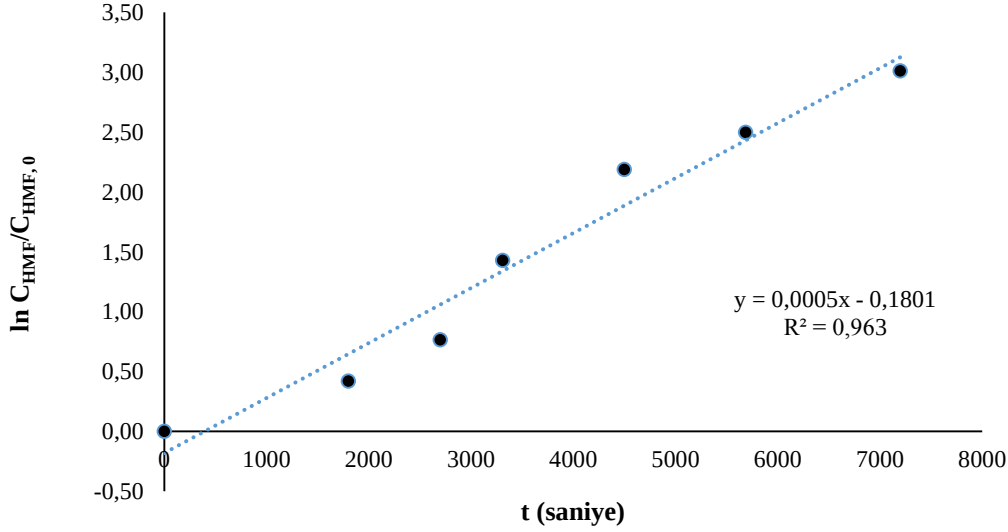
Şekil 44. Açık havada (güneşte) kurutma yönteminin 2. dereceden kinetik reaksiyon grafiği

#### 3.2.4.4. 60 °C' de Vakum Altında Kurutma Yönteminden Elde Edilen Analiz Sonuçlarına Göre HMF Oluşum Hızı

Vakum altında 60 °C' de kurutma yönteminin hangi kinetik modele uyduğunu tespit edilmesi için Şekil 45 ve Şekil 47' de 0. ve 2. dereceden kinetik modele uygunluk kontrolü yapıldı. Sırasıyla  $R^2$  değeri 0.877 ve 0.871 olduğundan 60 °C' de vakum altında kurutma yönteminin 0. ve 2. dereceden kinetik modele uymadığı tespit edilmiştir.

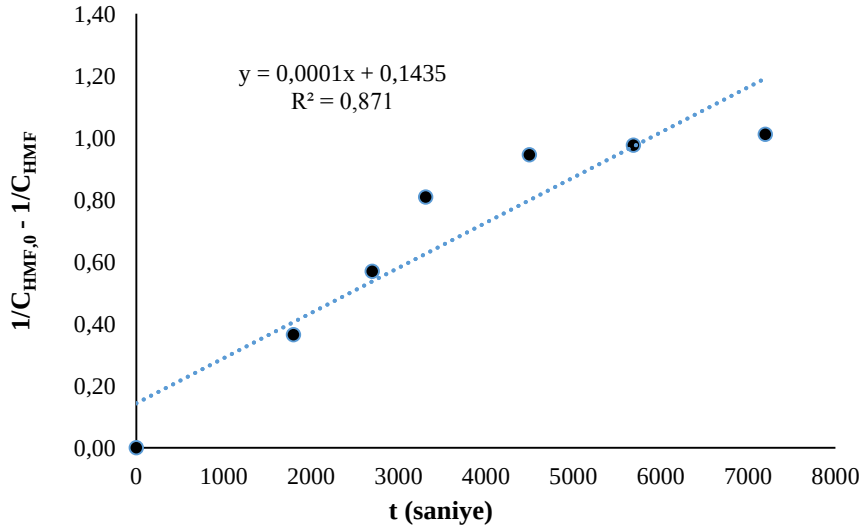


Şekil 45. 60 °C' de Vakum altında kurutma yönteminin 0. dereceden kinetik reaksiyon grafiği



Şekil 46. 60 °C' de Vakum altında kurutma yönteminin 1. dereceden kinetik reaksiyon grafiği

Eşitlik 18 den elde edilen verilere göre çizilen grafikte eğrilerin daha doğrusal olduğu ve  $R^2$  değerlerinin 1' e yakın olduğu (0.981) tespit edilerek 60 °C' de vakum altında kurutma yönteminin zamana bağlı olarak oluşan HMF' nin 1. Dereceden kinetik reaksiyona uygun olduğu tespit edildi (Şekil 46).

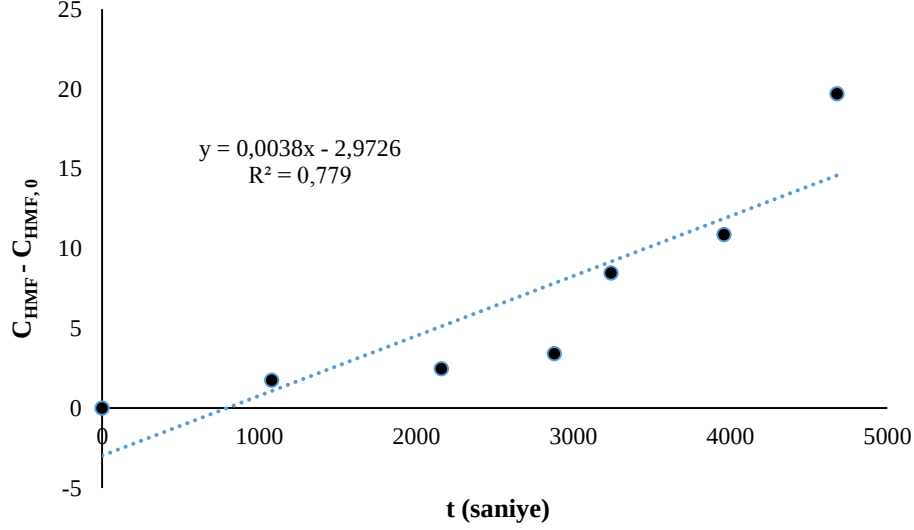


Şekil 47. 60 °C' de vakum altında kurutma yönteminin 2. dereceden kinetik reaksiyon grafiği

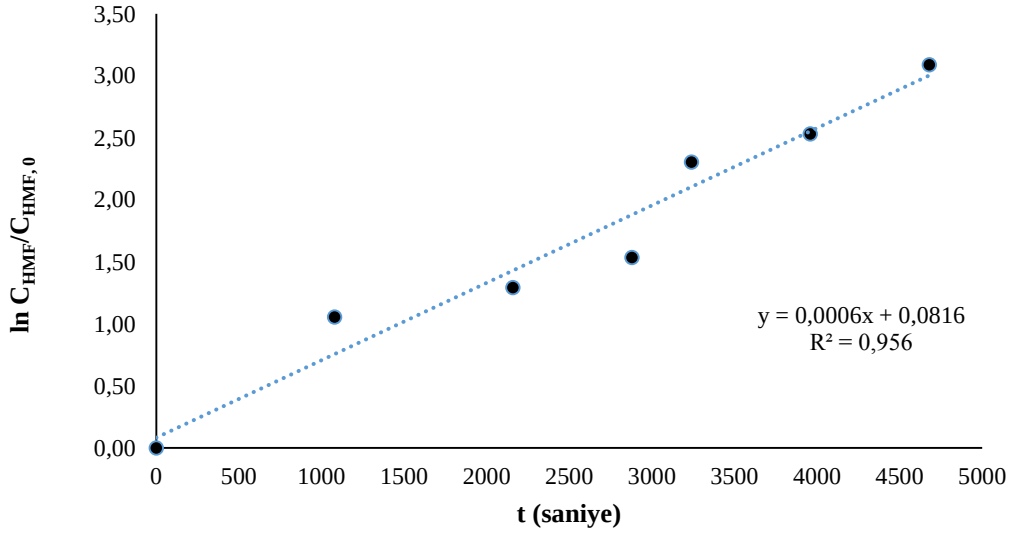
### 3.2.4.5. 70 °C' de Vakum Altında Kurutma Yönteminden Elde Edilen Analiz Sonuçlarına Göre HMF Oluşum Hızı

Vakum altında 70 °C' de kurutma yönteminin hangi kinetik modele uyduğunu tespit edilmesi için Şekil 48 ve Şekil 50' de 0. ve 2. dereceden kinetik modele uygunluk kontrolü

yapıldı. Sırasıyla  $R^2$  değeri 0.779 ve 0.789 olduğundan 70 °C‘ de vakum altında kurutma yönteminin 0. ve 2. dereceden kinetik modele uymadığı tespit edilmiştir.

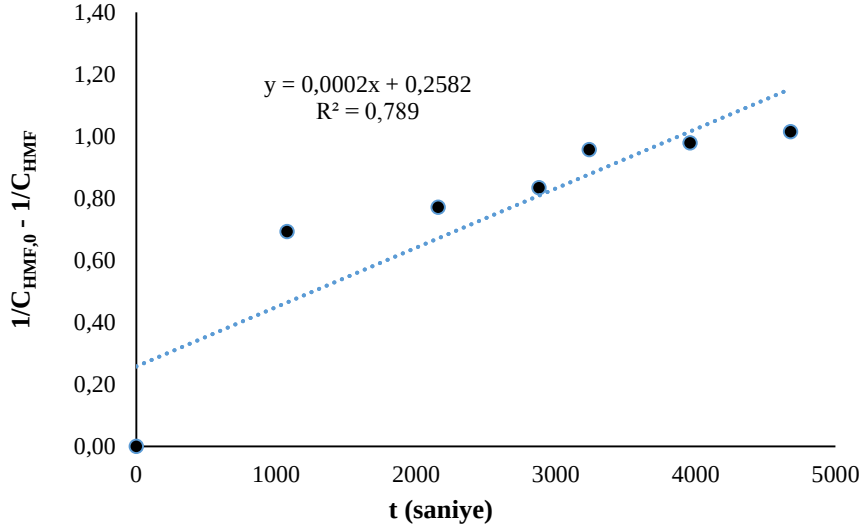


Şekil 48. 70 °C‘ de vakum altında kurutma yönteminin 0. dereceden kinetik reaksiyon grafiği



Şekil 49. 70 °C‘ de vakum altında kurutma yönteminin 1. dereceden kinetik reaksiyon grafiği

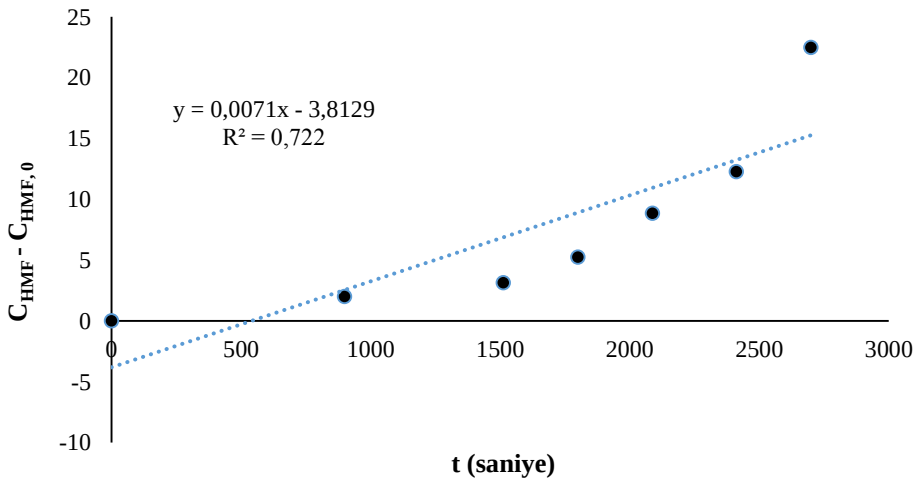
Eşitlik 18 den elde edilen verilere göre çizilen grafikte eğrilerin daha doğrusal olduğu ve  $R^2$  değerlerinin 1‘ e yakın olduğu (0.956) tespit edilerek 70 °C‘ de vakum altında kurutma yönteminin zamana bağlı olarak oluşan HMF‘ nin 1. Dereceden kinetik reaksiyona uygun olduğu tespit edildi (Şekil 49).



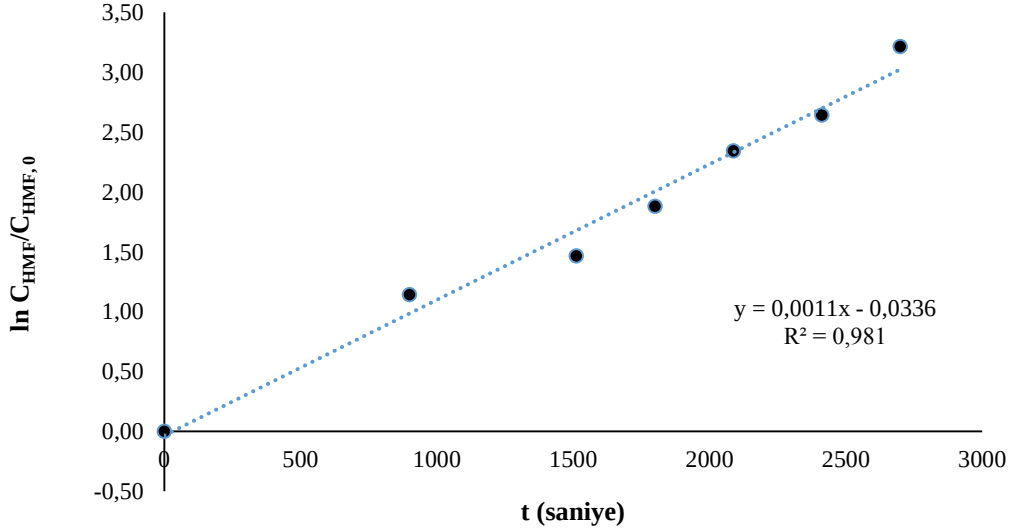
Şekil 50. 70 °C' de vakum altında kurutma yönteminin 2. dereceden kinetik reaksiyon grafiği

### 3.2.4.6. 80 °C' de Vakum Altında Kurutma Yönteminden Elde Edilen Analiz Sonuçlarına Göre HMF Oluşum Hızı

Vakum altında 80 °C' de kurutma yönteminin hangi kinetik modele uyduğunu tespit edilmesi için Şekil 51 ve Şekil 53' de 0. ve 2. dereceden kinetik modele uygunluk kontrolü yapıldı. Sırasıyla  $R^2$  değeri 0.722 ve 0.847 olduğundan vakum altında 80 °C' de kurutma yönteminin 0. ve 2. dereceden kinetik modele uymadığı tespit edilmiştir.

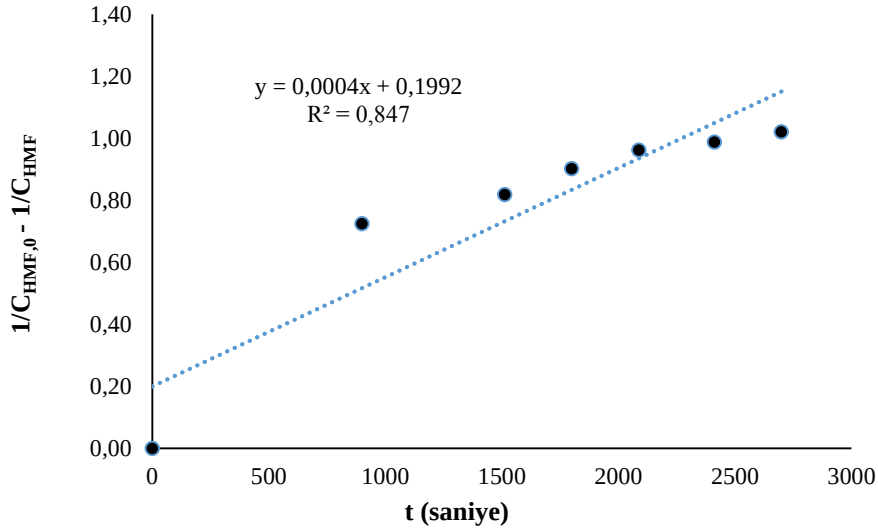


Şekil 51. 80 °C' de vakum altında kurutma yönteminin 0. dereceden kinetik reaksiyon grafiği



Şekil 52. 80 °C’ de vakum altında kurutma yönteminin 1. dereceden kinetik reaksiyon grafiği

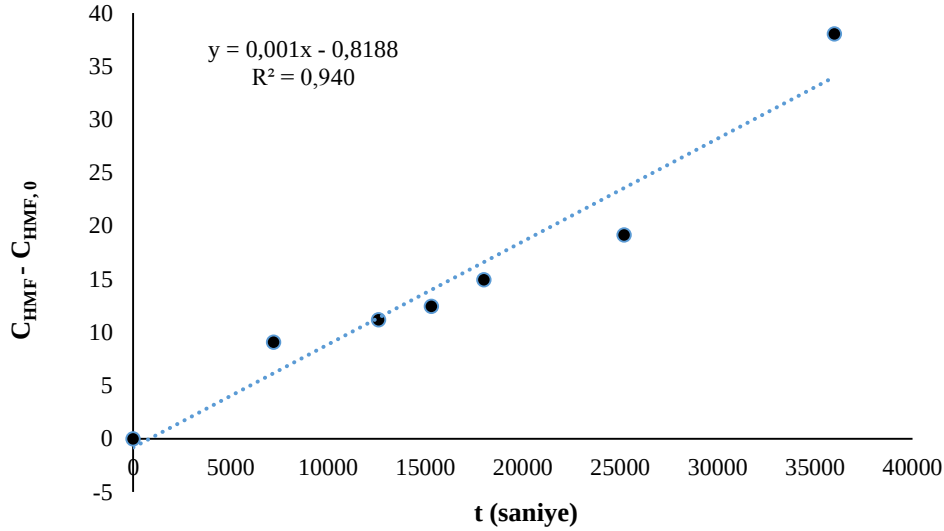
Eşitlik 18 den elde edilen verilere göre çizilen grafikte eğrilerin daha doğrusal olduğu ve  $R^2$  değerlerinin 1’ e yakın olduğu (0.981) tespit edilerek vakum altında 80 °C’ de kurutma yönteminin zamana bağlı olarak oluşan HMF’ nin 1. Dereceden kinetik reaksiyona uygun olduğu tespit edildi (Şekil 52).



Şekil 53. 80 °C’ de vakum altında kurutma yönteminin 2. dereceden kinetik reaksiyon grafiği

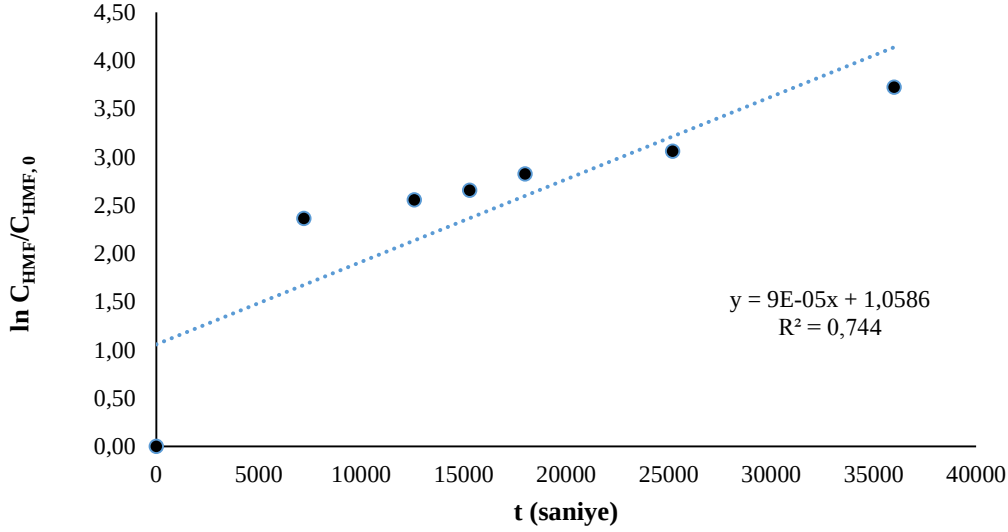
### 3.2.4.7. 80 °C‘ de Fanlı Kabin (Etüv) Kurutma Yönteminden Elde Edilen Analiz Sonuçlarına Göre HMF Oluşum Hızı

80 °C‘ de fanlı kabin (etüv) kurutma yönteminin hangi kinetik modele uyduğunu tespit edilmesi için Şekil 55 ve Şekil 56’ da 1. ve 2. dereceden kinetik modele uygunluk kontrolü yapıldı. Sırasıyla  $R^2$  değeri 0.744 ve 0.435 olduğundan 80 °C‘ de fanlı kabin (etüv) kurutma yönteminin 1. ve 2. dereceden kinetik modele uymadığı tespit edilmiştir.

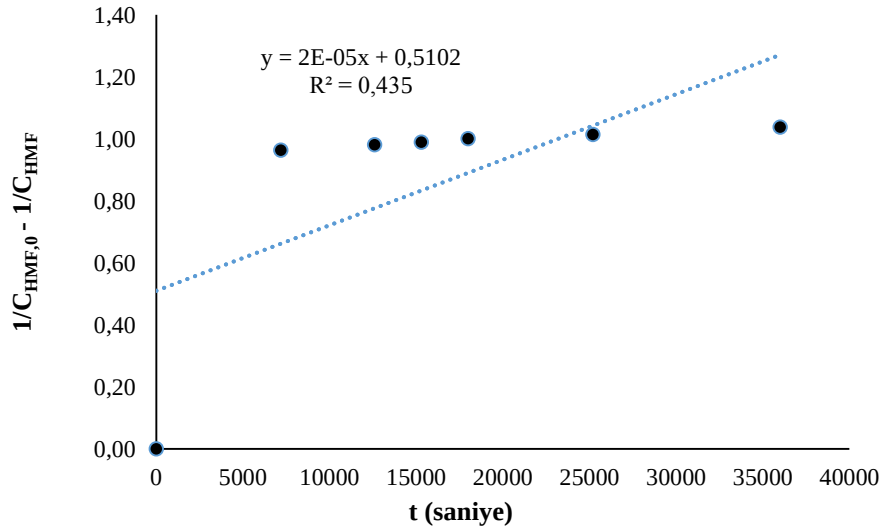


Şekil 54. 80 °C‘ de fanlı kabin (etüv) kurutma yönteminin 0. dereceden kinetik reaksiyon grafiği

Eşitlik 17 den elde edilen verilere göre çizilen grafikte eğrilerin daha doğrusal olduğu ve  $R^2$  değerlerinin 1’ e yakın olduğu (0.940) tespit edilerek 80 °C‘ de fanlı kabin (etüv) kurutma yönteminin zamana bağlı olarak oluşan HMF’ nin 0. Dereceden kinetik reaksiyona uygun olduğu tespit edildi (Şekil 54).



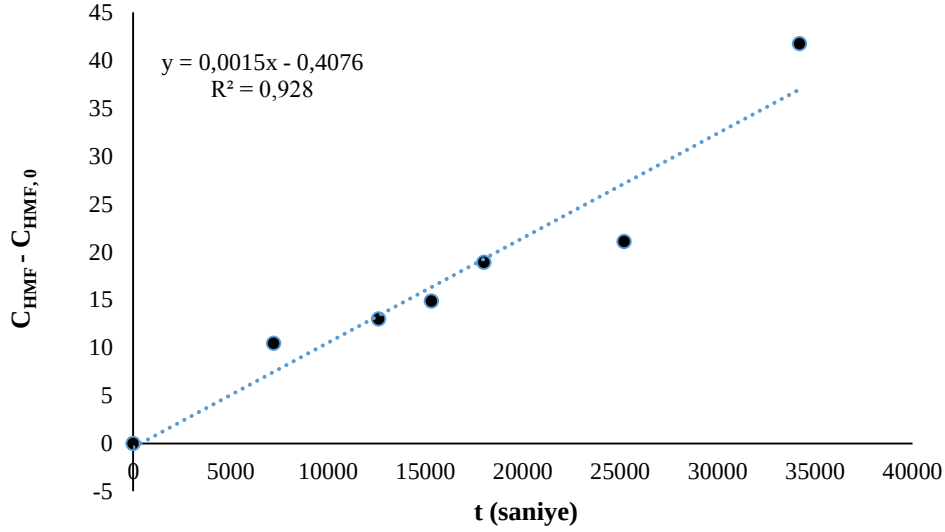
Şekil 55. 80 °C'de fanlı kabin (etüv) kurutma yönteminin 1. dereceden kinetik reaksiyon grafiği



Şekil 56. 80 °C'de fanlı kabin (etüv) kurutma yönteminin 2. dereceden kinetik reaksiyon grafiği

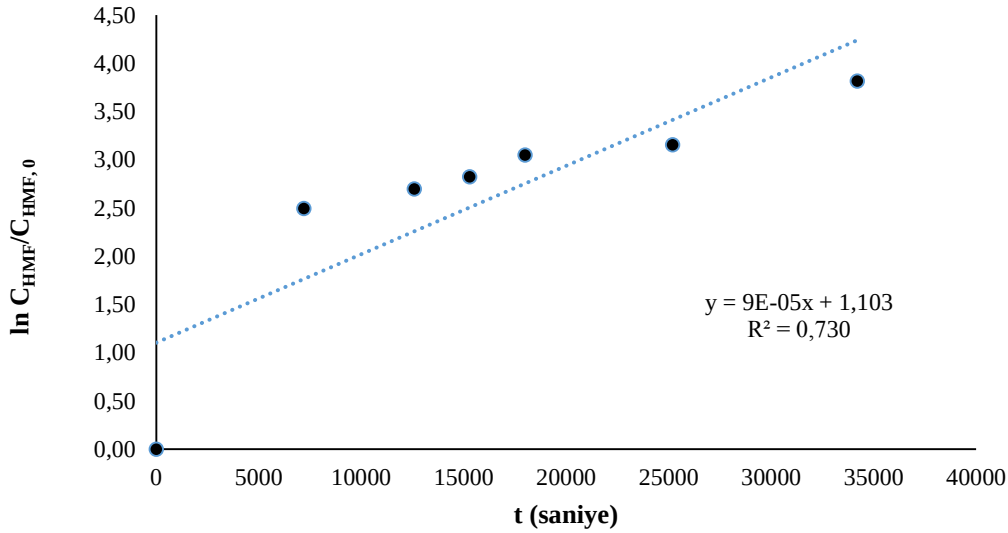
### 3.2.4.8. 90 °C'de Fanlı Kabin (Etüv) Kurutma Yönteminden Elde Edilen Analiz Sonuçlarına Göre HMF Oluşum Hızı

90 °C'de fanlı kabin (etüv) kurutma yönteminin hangi kinetik modele uyduğunu tespit edilmesi için Şekil 58 ve Şekil 59'da 1. ve 2. dereceden kinetik modele uygunluk kontrolü yapıldı. Sırasıyla  $R^2$  değeri 0.730 ve 0.445 olduğundan 90 °C'de fanlı kabin (etüv) kurutma yönteminin 1. ve 2. dereceden kinetik modele uymadığı tespit edilmiştir.

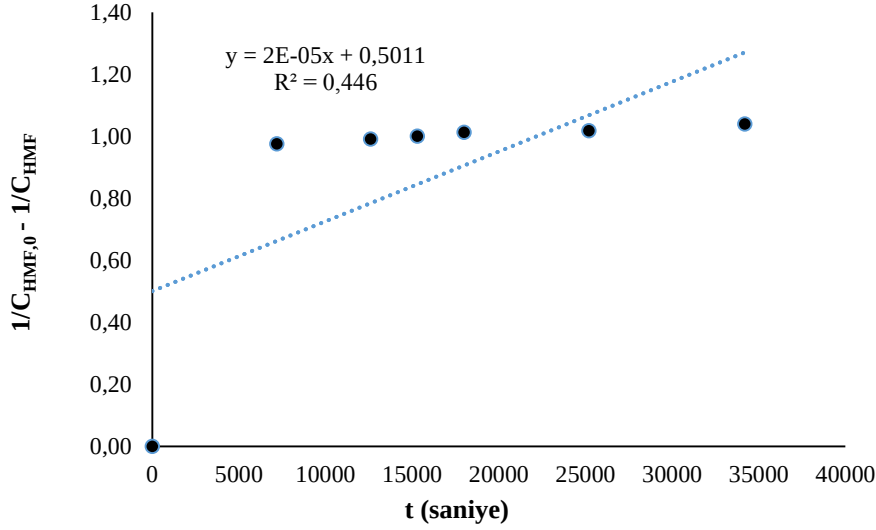


Şekil 57. 90 °C' de fanlı kabin (etüv) kurutma yönteminin 0. dereceden kinetik reaksiyon grafiği

Eşitlik 17 den elde edilen verilere göre çizilen grafikte eğrilerin daha doğrusal olduğu ve  $R^2$  değerlerinin 1' e yakın olduğu (0.928) tespit edilerek 90 °C' de fanlı kabin (etüv) kurutma yönteminin zamana bağlı olarak oluşan HMF' nin 0. Dereceden kinetik reaksiyona uygun olduğu tespit edildi (Şekil 57).



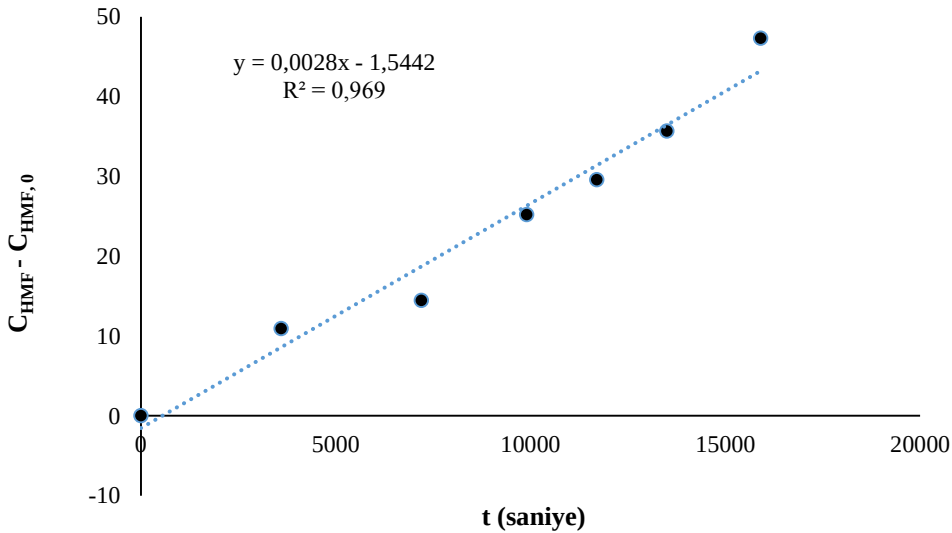
Şekil 58. 90 °C' de fanlı kabin (etüv) kurutma yönteminin 1. dereceden kinetik reaksiyon grafiği



Şekil 59. 90 °C‘ de fanlı kabin (etüv) kurutma yönteminin 2. dereceden kinetik reaksiyon grafiği

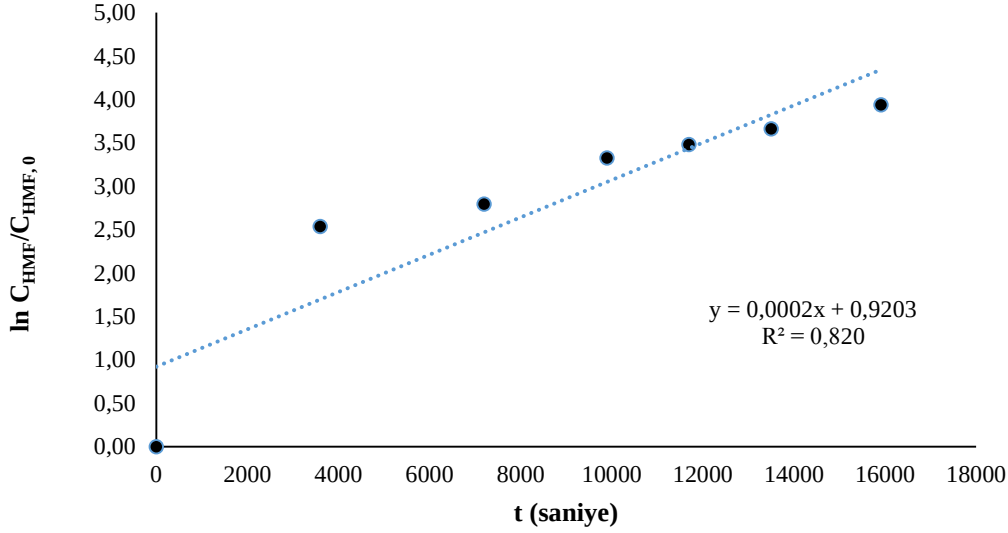
### 3.2.4.9. 100 °C‘ de Fanlı Kabin (Etüv) Kurutma Yönteminden Elde Edilen Analiz Sonuçlarına Göre HMF Oluşum Hızı

100 °C‘ de fanlı kabin (etüv) kurutma yönteminin hangi kinetik modele uyduğunu tespit edilmesi için Şekil 61 ve Şekil 62’ de 1. ve 2. dereceden kinetik modele uygunluk kontrolü yapılmıştır. Sırasıyla  $R^2$  değeri 0.730 ve 0.445 olduğundan 100 °C‘ de fanlı kabin (etüv) kurutma yönteminin 1. ve 2. dereceden kinetik modele uymadığı tespit edilmiştir.

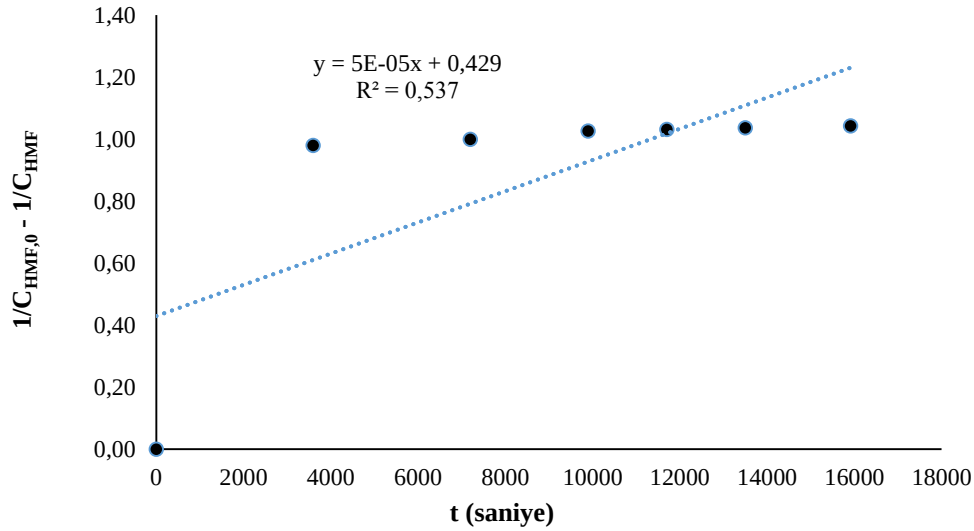


Şekil 60. 100 °C‘ de fanlı kabin (etüv) kurutma yönteminin 0. dereceden kinetik reaksiyon grafiği

Eşitlik 17 den elde edilen verilere göre çizilen grafikte eğrilerin daha doğrusal olduğu ve  $R^2$  değerlerinin 0' e yakın olduğu (0.928) tespit edilerek 100 °C' de fanlı kabin (etüv) kurutma yönteminin zamana bağlı olarak oluşan HMF' nin 0. Dereceden kinetik reaksiyona uygun olduğu tespit edildi (Şekil 60).



Şekil 61. 100 °C' de fanlı kabin (etüv) kurutma yönteminin 1. dereceden kinetik reaksiyon grafiği



Şekil 62. 100 °C' de fanlı kabin (etüv) kurutma yönteminin 2. dereceden kinetik reaksiyon grafiği

### 3.3. Reaksiyon Hızı, Aktivasyon Enerjileri ve Q<sub>10</sub> Değerleri

HMF bileşiğinin birikiminin değerlendirilebilmesi için farklı yöntemler kullanılarak yapılan kurutma işlemleri sırasında elde edilen veriler ile kinetik denklemler hesaplandı. Farklı ısıtma işlemleri sırasında HMF oluşumunun sıcaklığa bağlılığını saptamak üzere, vakum altında ve fanlı kabin (etüv) kurutma işlemlerine ait reaksiyon hız sabiti bilgileri Tablo 15’ te verilmiştir. Deneyde elde edilen veriler Arrhenius grafiğine işlenerek Şekil 63-64’te gösterilmiş ve buradan aktivasyon enerjisi değerleri hesaplanmıştır. Arrhenius grafiğinin oluşumuna ilişkin veriler Tablo 16’da, bu değerler kullanılarak hesaplanan aktivasyon enerjileri ve Q<sub>10</sub> değerlerine ait veriler Tablo 17’de verilmiştir. Aktivasyon enerjileri dışında, sıcaklık artışının HMF oluşumunu ne oranda arttırdığını ifade eden Q<sub>10</sub> değerleri de verilmiştir.

Tablo 15. Reaksiyon hızı, aktivasyon enerjileri ve reaksiyon mertebesi değerleri

|                       | Reaksiyon Hızı (k)(mol/s) | Aktivasyon Enerjisi E <sub>a</sub> (kJ mol <sup>-1</sup> ) | Reaksiyon Mertebesi |
|-----------------------|---------------------------|------------------------------------------------------------|---------------------|
| OB                    | 1.60 X 10 <sup>-3</sup>   | 119.93                                                     | 1. Derece           |
| DB                    | 6.00 X 10 <sup>-5</sup>   | 72.56                                                      | 0. Derece           |
| GB                    | 4.00 X 10 <sup>-4</sup>   | 99.25                                                      | 0. Derece           |
| 60 <sup>0</sup> C VB  | 5.00 X 10 <sup>-4</sup>   | 110.29                                                     | 1. Derece           |
| 70 <sup>0</sup> C VB  | 6.00 X 10 <sup>-4</sup>   | 113.08                                                     | 1. Derece           |
| 80 <sup>0</sup> C VB  | 1.10 X 10 <sup>-3</sup>   | 114.60                                                     | 1. Derece           |
| 80 <sup>0</sup> C EB  | 9.00 X 10 <sup>-5</sup>   | 121.95                                                     | 0. Derece           |
| 90 <sup>0</sup> C EB  | 9.00 X 10 <sup>-5</sup>   | 125.40                                                     | 0. Derece           |
| 100 <sup>0</sup> C EB | 2.00 X 10 <sup>-4</sup>   | 126.38                                                     | 0. Derece           |

Toplam HMF oluşumu; açık kazanda (ocak) kurutma, dondurarak (freeze dryer) kurutma, açık havada (güneşte) kurutma, vakum altında kurutma (60, 70 ve 80 ° C’de) ve fanlı kabin (etüv) kurutma (80, 90 ve 100 ° C’de) yöntemleri için ayrı ayrı incelenmiştir. Beş farklı kurutma yönteminde ve vakum altında ile fanlı kabin (etüv) kurutmada 3 farklı sıcaklık parametresi kullanılarak HMF oluşumunun hangi reaksiyon mertebesine girdiği analiz edilmiştir. Bu analizlere ait grafikler Şekil 36-62’ de verilmiştir. Bu şekiller incelendiğinde doğrusal ilişki olan grafikler hangi mertebeden reaksiyon kinetiğini takip ettiğini göstermektedir. Ayrıca farklı kurutma yöntemlerine ait reaksiyon mertebeleri Tablo 15’ te verilmiştir.

Armut püreleri üzerine yapılan bir araştırma da ürünler 80° ve 98° C’de ısıtılarak HMF oluşumu incelenmiştir. E<sub>a</sub> değerleri 113.49-26.25 kJ mol<sup>-1</sup> olarak tespit edilmiştir (Aslanova,

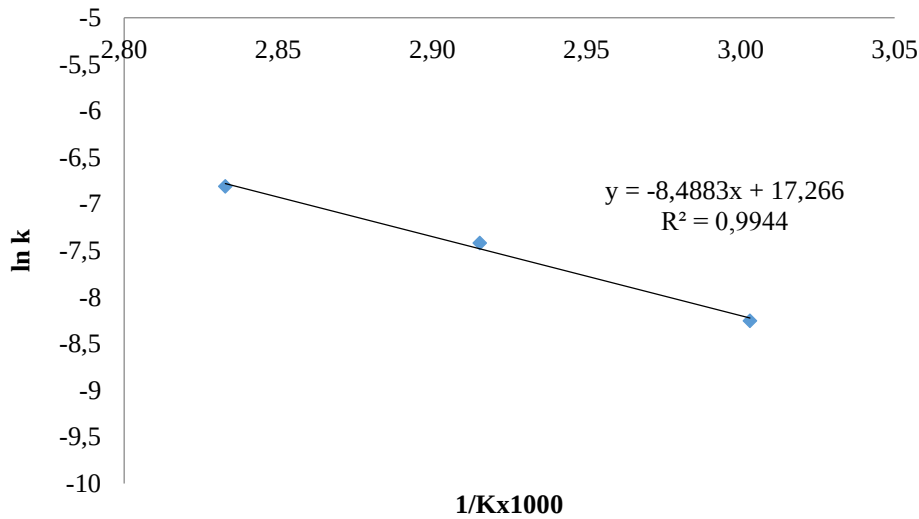
2005). Bal üzerine yapılan bir çalışmada HMF değerlerine ilişkin  $E_a$  değerleri 135.98-182.42 kJ mol<sup>-1</sup> şeklinde hesaplanmıştır (Fallico vd., 2003).

Tablo 16. Vakum ve fanlı kabin (etüv) kurutma yöntemlerinde reaksiyon denklemleri ve hız sabitleri

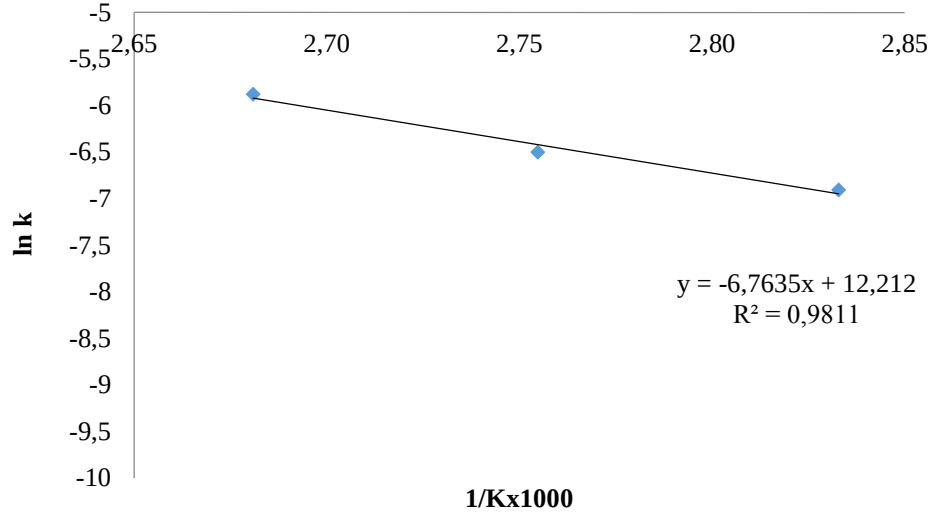
| Çalışılan Yöntem | Çalışılan Sıcaklık (°C) | Reaksiyon Denkliği      | Hız Sabiti mol/ s |
|------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------|
| VB               | 60                      | $y = 0.00026x - 3.5244$ | 0.00026           |
|                  | 70                      | $y = 0.0006x + 0.0816$  | 0.0006            |
|                  | 80                      | $y = 0.0011x - 0.0336$  | 0.0011            |
| EB               | 80                      | $y = 0.001x - 0.8188$   | 0.0010            |
|                  | 90                      | $y = 0.0015x - 0.4076$  | 0.0011            |
|                  | 100                     | $y = 0.0028x - 1.5442$  | 0.0028            |

Aslanova (2005), reçeller üzerine 3 farklı sıcaklıkta yaptığı çalışmasında sıcaklık arttıkça hız sabiri değerlerinin de arttığını tespit etmiştir. Çalışmada örneklerin geneli 0. dereceden kinetik modele uygunluk göstermiş ve yapılan hesaplamalar 0. dereceden kinetik modele göre yapılmıştır.

Vakum altında kurutma ve fanlı kabin (etüv) kurutma yönteminde  $Q_{10}$  değerlerinin hesaplanmasında kullanılan denklemler Tablo 15’ de ve grafikler Şekil 63-64’ te verilmiştir.



Şekil 63. Vakum altında kurutma (60-70-80 °C) yönteminden elde edilen verilerin Arrhenius grafiği



Şekil 64. Fanlı kabin (etüv) kurutma (80-90-100 °C) yönteminden elde edilen verilerin Arrhenius grafiği

Tablo 17. Farklı sıcaklıklarda ve sürelerde işleme tabii tutulması sırasında oluşan HMF'ye ilişkin Arrhenius grafiğinden hesaplanan  $E_a$  ve  $Q_{10}$  değerleri

|                   | $E_a$                |                      | $Q_{10}$ |          |          |           |
|-------------------|----------------------|----------------------|----------|----------|----------|-----------|
|                   | VB                   | EB                   | 60-70 °C | 70-80 °C | 80-90 °C | 90-100 °C |
|                   | $\text{kJ mol}^{-1}$ | $\text{kJ mol}^{-1}$ |          |          |          |           |
| <b>Nar ekşisi</b> | 72.09                | 56.23                | 1.0008   | 1.0007   | 1.0005   | 1.0004    |

HPLC ile belirlenen HMF verileri esas alınarak hesaplanan Tablo 17' deki  $E_a$  değerlerine göre vakum altında kurutma yöntemi kullanılarak üretilen nar ekşisi sıcaklık değişimine daha duyarlıdır.

### 3.3. Kurutma Yöntemlerindeki Sıcaklık Süreçlerinde HMF Oluşumu Kinetik

#### Değerlendirmesi

Farklı sıcaklıklarda ve zamanlarda ısıtma süresince alınan örneklerde belirlenen HMF değerleri sıcaklık ve süreye bağlı grafiğe geçirilmiştir. Her bir grafiğe ait regresyon katsayılarının hesaplanması ve determinasyon katsayıları ( $R^2$ ) değerlerinin karşılaştırılması yapılarak nar ekşisi örneklerinin hepsinde HMF oluşumunun hangi dereceden kinetik modele uyduğu Tablo 15' de belirtilmiştir. Buradan da görüldüğü gibi, sıcaklığın artmasıyla birlikte reaksiyon hız sabiti değerleri de artmaktadır.

Yapılan çalışmada farklı yöntemler kullanılarak bu yöntemlerdeki sıcaklığın HMF oluşumu üzerindeki etkisi değerlendirilmiştir. Sıcaklık, HMF oluşumunu etkileyen faktörlerden biridir. HMF içeriği nar ekşisi örneklerinde, sıcaklığın artmasıyla birlikte artan

bir eğilim göstermiştir. Nar ekşisinin HMF değerinin, işlem süresinin artmasıyla birlikte arttığı görülmüştür. Yapılan çalışmadaki bulgular literatürle karşılaştırıldığında uyumludur. Baltacı vd. (2016)'nin ısıtma işleminin herlede (pestil üretimi için hazırlanan harç) HMF oluşumuna etkisini inceledikleri çalışmada, uygulanan ısıtma işlemi artan süre ve sıcaklığın HMF oluşumunu arttırdığını gözlemlemişlerdir. Üzüm, dut ve keçiyoynuzundan yapılan pekmez örneklerinde depolama sıcaklığının ve zamanının HMF oluşumu üzerinde önemli etkisi olduğu bildirilmiştir (Toker vd., 2013; Tosun, 2004). Nar ekşisi standartında HMF için maksimum seviye 50 mg/kg olarak verilmiştir (TS 12720, 2016).

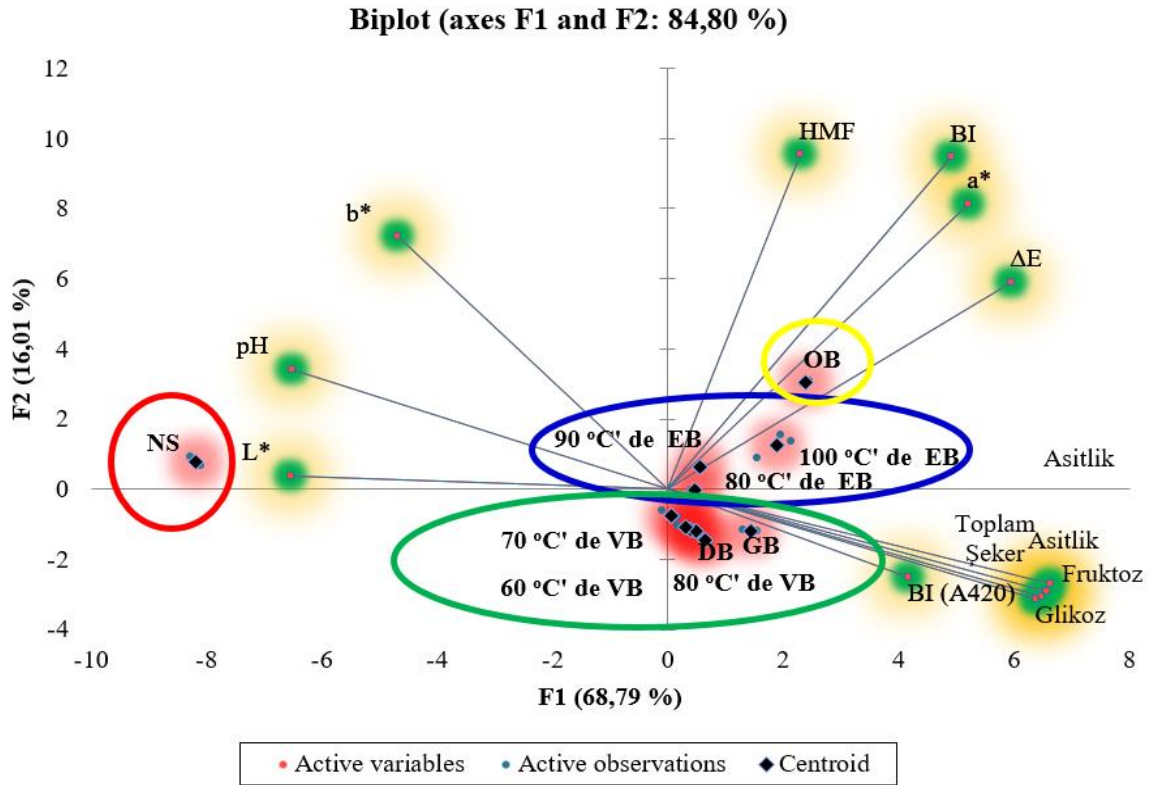
Furanik aldehytlerin ve şeker içeren gıdaların ısıyla muamelesi esnasında kontrolü, gıdalarda esmerleşme oluşumunda, tağşışın tespitinde, ısıtma neticesinde, uygun olmayan duyuşal özelliklerin değerlendirilmesinde önemli bir parametredir. Ortamda bulunan asitlerin katalizlendirmesiyle şekerlerin hidrolizinin temel parçalanma ürünü olarak 5-(hidroksimetil)-2-furaldehit (HMF) ortaya çıkmaktadır (Esteve vd., 2005). HMF'nin oluşumu sıcaklık ile doğru orantılıdır.

$Q_{10}$  değeri, bir reaksiyonda sıcaklığın  $10^{\circ}\text{C}$  artırılması halinde reaksiyon hızının kaç kat arttığını göstermektedir.  $Q_{10}$  değerleri (Tablo 17), bir reaksiyonun sıcaklık değişiminden etkilenme düzeyini göstermektedir. Bir reaksiyonun  $Q_{10}$  değeri yüksek olması o reaksiyonun sıcaklık değişiminden fazlaca etkilendiğı biçiminde yorumlanabilmektedir. Yapılan çalışmaya ait  $Q_{10}$  değerleri Tablo 17 'de verilmiştir. Tabloya bakıldığında ortalama 1.0006 civarlarında bulunmuştur. Dolayısıyla vakum altında ve fanlı kabin (etüv) kurutma yöntemlerinde 3 farklı sıcaklık için  $Q_{10}$  değerlerinin çok düşük olduğu görülmektedir. Bu durum sıcaklıkta  $10^{\circ}\text{C}$ 'lik bir artış ile reaksiyon hızında dikkat çeken bir değişiklik olmadığını belirtmektedir. Farklı reçel çeşitleri üzerine yapılan bir çalışmada  $Q_{10}$  değerlerinin çeşitlere göre farklılık göstermekle beraber 2.86-14.24 değerleri arasında değiştiğı rapor edilmiştir (Aslanova, 2005).

### 3.4. Fizikokimyasal Özelliklerin PCA Analizi

PCA, hem değişkenler hem de gözlemler arasındaki ilişkileri araştırmak için en popüler yöntemdir. Bu yöntemle ile veriler ve tüm değişkenler aynı anda dikkate alınarak grafiksel olarak analiz edilebilmektedir. Nar ekşisi örneklerinin PCA analizinde, PCA1 ve PCA2 diyagramı kümülatif varyansını % 84.80 açıklamıştır. PCA5' de yaklaşık % 99.58 açıklanmaktadır (Şekil 65). Şekil 65' e baktığımızda, kırmızı daire içindeki (NS) bir grup, yeşil (DB, GB, 80,90 ve  $100^{\circ}\text{C}$ 'de fanlı kabin kurutma) bir grup, sarı (OB) bir grup, mavi (60, 70 ve  $80^{\circ}\text{C}$  vakum altında kurutma) bir grup olmak üzere farklı yöntemlere göre üretilen nar ekşisi örnekleri 4 grup oluşturmuştur. Puanlar yapılan fizikokimyasal analizler

bakımından üç alanda düzenlenmiştir. Örnekler arasındaki ayrım, araştırılan fizikokimyasal parametrelerdeki farklılıklara işaret etmektedir. Kırmızı grupta yer alan üretimde kullanılan nar suyu örneğidir. Şekil 65'e baktığımızda kullanılan nar suyu  $L^*$ ,  $b^*$  ve pH değerleri bakımında diğer örneklerden farklıdır. Aynı biçimde nar suyu düşük HMF içeriği, düşük şeker, asitlik,  $a^*$ ,  $\Delta E$ , BI ve BI( $A_{420}$ ) analizleri yönünden de diğer örneklerden ayrı bir grup oluşturmuştur.



Şekil 65. Farklı kurutma yöntemlerine göre elde edilen nar ekşilerinin düzenlenmiş PCA skor grafiği

Sarı grupta yer alan OB örneği yüksek HMF ve düşük  $L^*$  ve  $b^*$  değerleri yönünden de diğer örneklerden ayrı bir grup oluşturmuştur. Ayrıca asitlik, pH, fruktoz, glukoz ve toplam şeker bakımından nar suyu hariç farklı kurutma yöntemlerinden elde edilen örneklerin analiz sonuçları birbirlerine yakındır.

Yeşil grupta yer alan vakumda kurutma, GB ve DB yöntemlerinde HMF değeri diğer yöntemlere göre nispeten daha düşük çıkmıştır. Mavi grupta yer alan etüvde kurutma yöntemlerinde HMF miktarı sınır olan 50 mg/kg değerine yakın çıkmıştır.

$L^*$  değeri;  $a^*$ ,  $\Delta E$ , BI ve BI( $A_{420}$ ) değerleri ile güçlü negatif korelasyon gösterirken,  $b^*$  değeri ile güçlü pozitif korelasyon göstermiştir. Asitlik miktarı pH değeri arasında güçlü

negatif korelasyon bulunmaktadır. HMF değeri;  $a^*$ ,  $\Delta E$ , BI ve  $BI(A_{420})$  analizleri ile güçlü pozitif gösterirken  $L^*$  ve  $b^*$  değerleri ile zayıf negatif korelasyon göstermiştir.

PCA analizine göre yeşil grupta yer alan vakum altında kurutma ile dondurarak kurutma ve güneşte kurutma yöntemleri nar ekşisi üretiminde ön plana çıkmaktadır. Tüm yöntemlerde asitlik, pH, glukoz, fruktoz ve toplam şeker analizleri bir birine yakın çıkarken renk analizleri ( $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ,  $\Delta E$ , BI ve  $BI(A_{420})$ ) ve HMF analizleri ısıtma işlemi yüksek olan yöntemlerde yüksek çıkmıştır.



#### 4. SONUÇ ve DEĞERLENDİRME

Kurutma yöntemlerinde; açık kazanda (ocak) kurutma yönteminin 1. derece, dondurarak kurutma yönteminin 0. derece, açık havada (güneşte) kurutma yönteminin 0. derece, 60°C’de vakum altında kurutma yönteminin 1. derece, 70°C’ de vakum altında kurutma yönteminin 1. derece, 80°C’ de vakum altında kurutma yönteminin 1. derece, 80 ° C’de fanlı kabin (etüv) kurutma yönteminin 0. derece, 90 ° C’de fanlı kabin (etüv) kurutma yönteminin 0. derece ve 100 ° C’de fanlı kabin (etüv) kurutma yönteminin 0. derece reaksiyon mertebesine sahip oldukları tespit edilmiştir.

Aktivasyon enerjisi  $E_a$  (kJ mol<sup>-1</sup>) kullanılan beş farklı yöntem için 72.56-126.38 kJ mol<sup>-1</sup> aralığında değişiklik gösterdiği belirlenmiştir. Bir reaksiyonun  $Q_{10}$  değeri yüksek olması o reaksiyonun sıcaklık değişiminden fazlaca etkilendiği biçiminde yorumlanabilmektedir. Yapılan çalışmaya ait  $Q_{10}$  değerleri ortalama 1.0006 olarak bulunmuştur.

Nar ekşisinin farklı teknik, sıcaklık ve sürelerde işlenmesi esnasında meydana gelen enzimatik olmayan esmerleşme reaksiyonları sonucunda oluşan HMF ve esmerleşmenin çok önemli olduğu, bu reaksiyonlara ait reaksiyon hızının sıcaklık arttıkça arttığı ve açık kazanda (ocak) kurutma işleminde ise en yüksek düzeyde gerçekleştiği belirlenmiştir.

Tüm yöntemlerde asitlik, pH, glukoz, fruktoz ve toplam şeker analizleri bir birine yakın çıkarken renk analizleri  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ,  $\Delta E$ , BI ve BI( $A_{420}$ ) ve HMF analizleri işleme sıcaklığı yüksek olan yöntemlerde yüksek çıkmıştır. Renk değerleri CIELAB;  $L^*a^*b^*$  renk sistemi ile belirlenmiş olup farklı sıcaklık ve kurutma tekniklerinde  $L^*$  değerinde sayısal olarak azalma,  $a^*$  değerinde sayısal olarak artma,  $b^*$  değerinde sayısal olarak azalma ve  $\Delta E$  değerinde sayısal olarak artma tespit edilmiştir.

Nar ekşisinin üretiminde dikkat edilmesi gereken noktalardan birisi de HMF oluşumunu TSE 12720’de belirtilmiş olan limit değerinin altında tutmak için en uygun sıcaklık/süre kombinasyonunun sağlanmasıdır. Yapılan bu çalışmada da kaliteli üretim modelinde hammadde, sıcaklık ve süre HMF oluşumunda etkili olan başlıca parametreleridir. Direkt açık kazanda yüksek ısı ile yapılan kurutma işlemlerinde HMF değerleri önemli derecede artmaktadır. Dolayısıyla sıcaklık ve süre kontrol altında tutulmalı ve izlenmelidir. Açık kazanda (ocak) kurutma işlemi yapan işletmelerde üretim esnasında bu durum dikkate alınmalıdır.

Bu alışma sonuçlarına göre nar eksişi üretiminde sadece HMF açısından değerlendirme yapıldığında dondurarak kurutma yönteminin en uygun metot olarak değerlendirilebilir. Ancak diğer parametrelerde göz önüne alındığında vakum altında kurutma yönteminin hem düşük HMF oluşumuna sahip olması hem de diğer avantajları (maliyet, süre) dolayısıyla kullanımı en uygun yöntem olduğu söylenebilir. HMF oluşumunun yine düşük düzeylerde olduğu açık havada (güneşte) kurutma ve fanlı kabin (etüv) kurutma yöntemleri de alternatif yöntemler olarak HMF sorunu yaşayan tesislere, standartlara uygunluğu sağlama açısından önerilebilir.



## KAYNAKÇA

- Abuşka, M. ve Doğan, H. (2010). Endüstriyel tip ısı pompalı kurutucuda çekirdeksiz üzümün kurutulması. *Politeknik Dergisi*, 13(4), 271-279.
- Aktaş, M. ve Gonen, E. (2014). Bay leaves drying in a humidity controlled heat pump dryer. *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 29(2).
- Aktaş, M. ve Gönen, E. (2014). Isı pompalı nem kontrollü bir kurutucuda defne yaprağı kurutulması *Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 29(2).
- Albalá-Hurtado, S., Veciana-Nogués, M. T., Mariné-Font, A. ve Vidal-Carou, M. C. (1998). Changes in furfural compounds during storage of infant milks. *Journal of Agricultural and Food chemistry*, 46(8), 2998-3003.
- Albrecht, M., Jiang, W., Kumi-Diaka, J., Lansky, E. P., Gommersall, L. M., Patel, A., . . . Campbell, M. J. (2004). Pomegranate extracts potently suppress proliferation, xenograft growth, and invasion of human prostate cancer cells. *Journal of medicinal food*, 7(3), 274-283.
- Amakura, Y., Okada, M., Tsuji, S. ve Tonogai, Y. (2000). High-performance liquid chromatographic determination with photodiode array detection of ellagic acid in fresh and processed fruits. *Journal of Chromatography A*, 896(1-2), 87-93.
- Anonim, (2003). TSE 1880 EN 13188 Sirke standardı. Türk Standartları Enstitüsü, Necatibey Caddesi, 112, Bakanlıklar, Ankara.
- Armutak, Y. ve Bayındırlı, A. (1995). Gıdalarda raf ömrü belirleme yöntemleri. *Gıda*, 20(4).
- Aslanova, D. (2005). Reçel üretimi ve depolanması sürecinde HMF oluşum kinetiği. yüksek lisans tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda.
- Aslanova, D., Bakkalbasi, E. ve Artik, N. (2010). Effect of storage on 5-hydroxymethylfurfural (HMF) formation and color change in jams. *International Journal of Food Properties*, 13(4), 904-912.
- Aviram, M., Dornfeld, L., Rosenblat, M., Volkova, N., Kaplan, M., Coleman, R., . . . Fuhrman, B. (2000). Pomegranate juice consumption reduces oxidative stress, atherogenic modifications to LDL, and platelet aggregation: studies in humans and in atherosclerotic apolipoprotein E-deficient mice. *The American journal of clinical nutrition*, 71(5), 1062-1076.
- Baker, C. G. (1997). *Industrial drying of foods*: Springer Science & Business Media.

- Baltacı, C. ve Akşit, Z. (2016). Validation of HPLC Method for the Determination of 5-hydroxymethylfurfural in Pestil, Köme, Jam, Marmalade and Pekmez. *Hittite Journal of Science and Engineering*, 3(2), 91-97.
- Baltacı, C., Ilyasoglu, H., Gundogdu, A. ve Ucuncu, O. (2016). Investigation of hydroxymethylfurfural formation in herle. *International Journal of Food Properties*, 19(12), 2761-2768.
- Barzegar, M., Fadavi, A. ve Azizi, M. (2004). An investigation on the physico-chemical composition of various pomegranates (*Punica granatum* L.) grown in Yazd.
- Başaran, B. (2006). Mısırın akışkan yatakta kuruma karakteristiklerinin incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Zonguldak Karaelmas Üniversitesi Türkiye.
- Batu, A., Aydoymuş, R. E. ve Batu, H. S. (2014). Gıdalarda hidroksimetilfurfural (HMF) oluşumu ve insan sağlığı üzerine etkisi. *Electronic Journal of Food Technologies*, 9(1), 40-55.
- Baysal, Z. (2019). Nar ekşisi üretiminde durultma maddeleri dozajlarının kaliteye etkisi. Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Bchir, B., Besbes, S., Karoui, R., Attia, H., Paquot, M. ve Blecker, C. (2012). Effect of air-drying conditions on physico-chemical properties of osmotically pre-treated pomegranate seeds. *Food and bioprocess technology*, 5(5), 1840-1852.
- Beirão-da-Costa, S., Steiner, A., Correia, L., Leitão, E., Empis, J. ve Moldão-Martins, M. (2008). Influence of moderate heat pre-treatments on physical and chemical characteristics of kiwifruit slices. *European Food Research and Technology*, 226(4), 641-651.
- Ben Nasr, C., Ayed, N. ve Metche, M. (1996). Quantitative determination of the polyphenolic content of pomegranate peel. *Zeitschrift für Lebensmittel-Untersuchung und Forschung*, 203(4), 374-378.
- Bhat, R. ve Stamminger, R. (2015). Impact of ultraviolet radiation treatments on the physicochemical properties, antioxidants, enzyme activity and microbial load in freshly prepared hand pressed strawberry juice. *Food Science and Technology International*, 21(5), 354-363.
- Bogdanov, S., Martin, P. ve Lullmann, C. (2002). Harmonised methods of the international honey commission. *Swiss Bee Research Centre, FAM, Liebefeld*, 5, 1-62.
- Bozkurt, H., Göğüş, F. ve Eren, S. (1998). Pekmezde Maillard esmerleşme reaksiyonlarının kinetik modellenmesi. *Turkish Journal of Engineering and Environmental Sciences*, 22(6), 455-460.

- Bozkurt, H., Göğüş, F. ve Eren, S. (1999). Nonenzymic browning reactions in boiled grape juice and its models during storage. *Food Chemistry*, 64(1), 89-93.
- Caleb, O. J., Opara, U. L. ve Witthuhn, C. R. (2012). Modified atmosphere packaging of pomegranate fruit and arils: a review. *Food and bioprocess technology*, 5(1), 15-30.
- Capuano, E. ve Fogliano, V. (2011). Acrylamide and 5-hydroxymethylfurfural (HMF): A review on metabolism, toxicity, occurrence in food and mitigation strategies. *LWT-Food Science and Technology*, 44(4), 793-810.
- Cemeroğlu, B. (2018). Meyve ve sebze işleme teknolojisi, Bizim Grup Basımevi: Ankara.
- Cemeroğlu, B. ve Acar, J. (1986). Fruit and Vegetable Processing Technology (Meyve ve Sebze İşleme Teknolojisi),–Gıda Teknolojisi Derneği: Yayın.
- Cesur, Ö. (2013). Kurutma metodları ve şartlarının nar tanesinin kurutma kinetiği ve kalitesi üzerine etkisi. Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Clifford, M. N. ve Scalbert, A. (2000). Ellagitannins–nature, occurrence and dietary burden. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 80(7), 1118-1125.
- Cohen, J. S. ve Yang, T. C. (1995). Progress in food dehydration. *Trends in Food Science & Technology*, 6(1), 20-25.
- Çakmak, G. (2007). Çekirdekli üzüm kurutmada güneş enerjisi destekli dönel akışlı kurutucu tasarımı.
- Çam, M., Hışıl, Y. ve Durmaz, G. (2009). Classification of eight pomegranate juices based on antioxidant capacity measured by four methods. *Food Chemistry*, 112(3), 721-726.
- Dağhan, Ş. (2008). Farklı kurutma metodlarının pul biber kalitesi ve kurutma kinetiği üzerine etkisi. Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Demiray, E. ve Tülek, Y. (2016). Güneşte kurutulmuş bamyaların rehidrasyon kinetiği. *Akademik Gıda*, 14(4), 368-374.
- Demirdöven, A. ve Baysal, T. (2008). The use of ultrasound and combined technologies in food preservation. *Food Reviews International*, 25(1), 1-11.
- Doymaz, I. ve Pala, M. (2002). Hot-air drying characteristics of red pepper. *Journal of Food Engineering*, 55(4), 331-335.
- Dönmez, A. (2015). Denizli bölgesinde yetiştirilen bazı üzüm çeşitlerinin resveratrol ve suda çözünen vitaminlerinin kuruma kinetiği. Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Drouzas, A., Tsami, E. ve Saravacos, G. (1999). Microwave/vacuum drying of model fruit gels. *Journal of Food Engineering*, 39(2), 117-122.
- Du, C., PL, W. ve FJ, F. (1975). Anthocyanins of pomegranate, *Punica granatum*.

- Ekşi, A. ve Özhamamci, İ. (2009). Chemical composition and guide values of pomegranate juice. *Gıda/The Journal of Food*, 34(5).
- El Darra, N., Rajha, H. N., Saleh, F., Al-Oweini, R., Maroun, R. G. ve Louka, N. (2017). Food fraud detection in commercial pomegranate molasses syrups by UV–VIS spectroscopy, ATR-FTIR spectroscopy and HPLC methods. *Food Control*, 78, 132-137.
- El-Ghetany, H. H. (2006). Experimental investigation and empirical correlations of thin layer drying characteristics of seedless grapes. *Energy conversion and management*, 47(11-12), 1610-1620.
- El- Nemr, S., Ismail, I. ve Ragab, M. (1990). Chemical composition of juice and seeds of pomegranate fruit. *Food/Nahrung*, 34(7), 601-606.
- Erbay, B. ve Küçüköner, E. (2008). Gıda endüstrisinde kullanılan farklı kurutma sistemleri. *Türkiye*, 10, 21-23.
- Ergin, S. Ö. (2020). Investigation of the physicochemical, nutritional properties and antioxidant activities of commercial and traditional pomegranate molasses samples. *Food and Health*, 6(3), 177-185.
- Esteve, M., Frígola, A., Rodrigo, C. ve Rodrigo, D. (2005). Effect of storage period under variable conditions on the chemical and physical composition and colour of Spanish refrigerated orange juices. *Food and Chemical Toxicology*, 43(9), 1413-1422.
- European Commission. 1999. European Commission concerted action on functional food science in Europe: Scientific concepts of functional foods in Europe. Consensus document. *Br J Nutr* 81(1):1–27./Scientific Concepts of Functional Foods in Europe Consensus Document. *British Journal of Nutrition* (1999), 81, S1–S27
- Evranuz, Ö. ve Çataltaş, İ. (1989). Gıda işleme teknolojisi. Anka Ofset birinci baskı, 262.
- Eyigün, F. (2012). Hicaz nar çeşidine ait narlardan elde edilen nar ekşilerinin özelliklerinin belirlenmesi üzerine bir araştırma. Fen Bilimleri Enstitüsü, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, 112.
- Fadavi, A., Barzegar, M., Azizi, M. ve Bayat, M. (2005). Note. Physicochemical composition of ten pomegranate cultivars (*Punica granatum* L.) grown in Iran. *Food Science and Technology International*, 11(2), 113-119.
- Fallico, B., Arena, E. ve Zappala, M. (2003). Roasting of hazelnuts. Role of oil in colour development and hydroxymethylfurfural formation. *Food Chemistry*, 81(4), 569-573.

- Figiel, A., Szumny, A., Gutiérrez-Ortíz, A. ve Carbonell-Barrachina, Á. A. (2010). Composition of oregano essential oil (*Origanum vulgare*) as affected by drying method. *Journal of Food Engineering*, 98(2), 240-247.
- Filiz, U., Akyildiz, A., Ağçam, E. ve Polat, S. (2014). Limon ekşisi üretimi üzerine bir araştırma. *Gıda*, 39(5), 283-290.
- Fu, L., Xu, B.-T., Xu, X.-R., Gan, R.-Y., Zhang, Y., Xia, E.-Q. ve Li, H.-B. (2011). Antioxidant capacities and total phenolic contents of 62 fruits. *Food Chemistry*, 129(2), 345-350.
- Garba, U. ve Kaur, S. (2014). Effect of drying and pretreatment on anthocyanins, flavenoids and ascorbic acid content of black carrot (*Daucus Carrota* L.). *Journal of Global Biosciences*, 3(4), 772-777.
- García-Segovia, P., Andrés-Bello, A. ve Martínez-Monzó, J. (2007). Effect of cooking method on mechanical properties, color and structure of beef muscle (*M. pectoralis*). *Journal of Food Engineering*, 80(3), 813-821.
- Geankoplis, C. J. (1993). *Transport Process and Unit Operations*, 3rd edn. 921 p: New York: Prentice-Hall.
- Gil, M. I., Tomás-Barberán, F. A., Hess-Pierce, B., Holcroft, D. M. ve Kader, A. A. (2000). Antioxidant activity of pomegranate juice and its relationship with phenolic composition and processing. *Journal of Agricultural and Food chemistry*, 48(10), 4581-4589.
- Gil, M., Artes, F. ve Tomas- Barberan, F. (1996). Minimal processing and modified atmosphere packaging effects on pigmentation of pomegranate seeds. *Journal of food science*, 61(1), 161-164.
- Göğüş, F., Bozkurt, H. ve Eren, S. (1998). Kinetics of Maillard reactions between the major sugars and amino acids of boiled grape juice. *LWT-Food Science and Technology*, 31(2), 196-200.
- Gökmen, V., Açar, Ö. Ç., Serpen, A. ve Morales, F. J. (2008). Effect of leavening agents and sugars on the formation of hydroxymethylfurfural in cookies during baking. *European Food Research and Technology*, 226(5), 1031-1037.
- Günaydın, S., Sağlam, C. ve Çetin, N. (2022). Tarımsal ürünlerin kurutulmasında kullanılan kurutma yöntemleri. *Erciyes Tarım ve Hayvan Bilimleri Dergisi*, 5(1), 30-45.
- Hepsağ, F., Ferliaslan, M., Duran, O., Serra, O. ve Yıldız, Y. (2019). Osmaniye ilinde geleneksel ev yapımı üretilen nar ekşilerinin kalite özelliklerinin belirlenmesi üzerine bir araştırma. *Batman Üniversitesi Yaşam Bilimleri Dergisi*, 9(2), 95-107.

- Hertog, M. G., Poppel, G. v. ve Verhoeven, D. (1997). Potentially anticarcinogenic secondary metabolites from fruit and vegetables.
- Hidalgo, A. ve Pompei, C. (2000). Hydroxymethylfurfural and furosine reaction kinetics in tomato products. *Journal of Agricultural and Food chemistry*, 48(1), 78-82.
- Hii, C., Law, C. ve Cloke, M. (2009). Modeling using a new thin layer drying model and product quality of cocoa. *Journal of Food Engineering*, 90(2), 191-198.
- Hiramoto, K., Sekiguchi, K., Ayuha, K., Aso-o, R., Moriya, N., Kato, T. ve Kikugawa, K. (1996). DNA breaking activity and mutagenicity of soy sauce: characterization of the active components and identification of 4-hydroxy-5-methyl-3 (2H)-furanone. *Mutation Research/Environmental Mutagenesis and Related Subjects*, 359(2), 119-132.
- Huang, L.-l., Zhang, M., Yan, W.-q., Mujumdar, A. S. ve Sun, D.-f. (2009). Effect of coating on post-drying of freeze-dried strawberry pieces. *Journal of Food Engineering*, 92(1), 107-111.
- Huang, T. H. W., Peng, G., Kota, B. P., Li, G. Q., Yamahara, J., Roufogalis, B. D. ve Li, Y. (2005). Pomegranate flower improves cardiac lipid metabolism in a diabetic rat model: role of lowering circulating lipids. *British journal of pharmacology*, 145(6), 767-774.
- Husøy, T., Haugen, M., Murkovic, M., Jöbstl, D., Stølen, L., Bjellaas, T., . . . Alexander, J. (2008). Dietary exposure to 5-hydroxymethylfurfural from Norwegian food and correlations with urine metabolites of short-term exposure. *Food and Chemical Toxicology*, 46(12), 3697-3702.
- Institute of Food Technologists. (2009). Functional foods: opportunities and challenges. Institute of Food Technologists web site. Available from: [http://members.ift.org/IFT/Research/IFTExpertReports/functionalfoods\\_report.htm](http://members.ift.org/IFT/Research/IFTExpertReports/functionalfoods_report.htm). Accessed Oct 2009.
- International Food Information Council. (2009). Functional foods: attitudinal research. International Food Information Council web site. Available from: Microsoft PowerPoint - FINAL IFIC FF Opinion Leader Web cast 10.09.07.ppt (foodinsight.org)
- Ip, R. W. L. ve Wan, E. I. C. (2012). The New Use of Diffusion Theories for the design of heat setting process in fabric Drying. *Advances in Modeling of Fluid Dynamics*, 143-170.

- İncedayi, B., Tamer, C. E. ve Çopur, Ö. U. (2010). A research on the composition of pomegranate molasses. *Journal of Agricultural Faculty of Uludag University*, 24(2), 37-47.
- İpek, C. (2012). Türkiye'deki bal numunelerinde bulunan hidroksimetilfurfural miktarı, stabilitesi ve hidrosimetilfurfural miktar tayini analitik metod validasyonu. Marmara Üniversitesi.
- Jahfar, M., Vijayan, K. ve Azadi, P. (2003). Studies on a polysaccharide from the fruit rind of *Punica granatum*. *Research Journal of Chemistry and Environment*, 7(1), 43-50.
- Jiang, N., Liu, C., Li, D., Zhang, Z., Liu, C., Wang, D., . . . Zhang, M. (2017). Evaluation of freeze drying combined with microwave vacuum drying for functional okra snacks: Antioxidant properties, sensory quality, and energy consumption. *LWT-Food Science and Technology*, 82, 216-226.
- Johnston, C. S. ve Gaas, C. A. (2006). Vinegar: medicinal uses and antiglycemic effect. *Medscape General Medicine*, 8(2), 61.
- Kalaycıoğlu, Z. ve Erim, F. B. (2017). Total phenolic contents, antioxidant activities, and bioactive ingredients of juices from pomegranate cultivars worldwide. *Food Chemistry*, 221, 496-507.
- Kalet, A. ve Górnicki, K. (2010). Some remarks on evaluation of drying models of red beet particles. *Energy conversion and management*, 51(12), 2967-2978.
- Karaaslan, M., Vardin, H., Varlıklöz, S. ve Yılmaz, F. M. (2014). Antiproliferative and antioxidant activities of Turkish pomegranate (*Punica granatum* L.) accessions. *International journal of food science & technology*, 49(1), 82-90.
- Karabiyikli, S. ve Kışla, D. (2012). Inhibitory effect of sour pomegranate sauces on some green vegetables and kisir. *International Journal of Food Microbiology*, 155(3), 211-216.
- Karaca, E. (2011). Nar suyu konsantresi üretiminde uygulanan bazı işlemlerin fenolik bileşenler üzerine etkisi. Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi, Adana, 144.
- Kaya, A. ve Sözer, N. (2005). Rheological behaviour of sour pomegranate juice concentrates (*Punica granatum* L.). *International journal of food science & technology*, 40(2), 223-227.
- Kaynarcalıdan, S. (2022). Osmotik distilasyon yöntemi ile ısıl olmayan koşullarda nar ekşisi üretimi. Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

- Kelebek, H. ve Canbaş, A. (2010). Hicaz narı şırasının organik asit şeker ve fenol bileşikleri içeriği ve antioksidan kapasitesi. *Gıda*, 35(6), 439-444.
- Kılıç, F. ve Köse, A. Meyve-Sebze Kurutma Makineleri İçin Arduino Tabanlı Neme Duyarlı Fan Kontrol Tasarımı.
- Kılıçer, M. C. (2011). Geleneksel Yollarla Üretilen Reçel Örneklerindeki Hidroksimetilfurfural'ın Miktar Tayini. Erciyes Üniversitesi Eczacılık Fakültesi, Analitik Kimya Ana Bilim Dalı, Bitirme Ödevi, Mayıs.
- Kışla, D. ve Karabıyıklı, Ş. (2013). Antimicrobial effect of sour pomegranate sauce on *Escherichia coli* O157: H7 and *Staphylococcus aureus*. *Journal of food science*, 78(5), M715-M718.
- Kingsly, A., Singh, D., Manikantan, M. ve Jain, R. (2006). Moisture dependent physical properties of dried pomegranate seeds (Anardana). *Journal of Food Engineering*, 75(4), 492-496.
- Kus, S., Gogus, F. ve Eren, S. (2005). Hydroxymethyl furfural content of concentrated food products. *International Journal of Food Properties*, 8(2), 367-375.
- Labuza, T. (1982). Theory and application of Arrhenius kinetics to the predication of nutrient losses in foods.
- Labuza, T. P. ve Schmidl, M. K. (1985). Accelerated shelf-life testing of foods. *Food technology (USA)*.
- Lansky, E. P. ve Newman, R. A. (2007). *Punica granatum* (pomegranate) and its potential for prevention and treatment of inflammation and cancer. *Journal of ethnopharmacology*, 109(2), 177-206.
- Lansky, E., Shubert, S. ve Neeman, I. (2000). Pharmacological and therapeutic properties of pomegranate. *Production, processing and marketing of pomegranate in the Mediterranean region: Advances in research and technology*, 42, 231-235.
- Lantzouraki, D. Z., Sinanoglou, V. J., Tsiaka, T., Proestos, C. ve Zoumpoulakis, P. (2015). Total phenolic content, antioxidant capacity and phytochemical profiling of grape and pomegranate wines. *RSC advances*, 5(123), 101683-101692.
- Lee, C.-J., Chen, L.-G., Liang, W.-L. ve Wang, C.-C. (2010). Anti-inflammatory effects of *Punica granatum* Linne in vitro and in vivo. *Food Chemistry*, 118(2), 315-322.
- Lee, D. S., Chung, S. K., Kim, H. K. ve Yam, K. L. (1991). Nonenzymatic browning in dried red pepper products. *Journal of Food Quality*, 14(2), 153-163.
- Lee, Y.-C., Shlyankevich, M., Jeong, H.-K., Douglas, J. S. ve Surh, Y.-J. (1995). Bioactivation of 5-hydroxymethyl-2-furaldehyde to an electrophilic and mutagenic

- allylic sulfuric acid ester. *Biochemical and Biophysical Research Communications*, 209(3), 996-1002.
- Legua, P., Forner-Giner, M. Á., Nuncio-Jáuregui, N. ve Hernández, F. (2016). Polyphenolic compounds, anthocyanins and antioxidant activity of nineteen pomegranate fruits: A rich source of bioactive compounds. *Journal of Functional Foods*, 23, 628-636.
- Li, Y., Guo, C., Yang, J., Wei, J., Xu, J. ve Cheng, S. (2006). Evaluation of antioxidant properties of pomegranate peel extract in comparison with pomegranate pulp extract. *Food Chemistry*, 96(2), 254-260.
- LiJuan, H., SiLu, H., Fei, Z. ve Jie, W. (2016). Research and compare the antioxidant active ingredients of pomegranate vinegar, mulberry vinegar and blueberry vinegar. *China Condiment*, 41(9), 5-9.
- Loedolff, M. J. (2004). *Discolouring of grape juice concentrate: Causes and possible ways of inhibition*. Stellenbosch: University of Stellenbosch.
- Longtin, R. (2003). The pomegranate: nature's power fruit? *Journal of the National Cancer Institute*, 95(5), 346-346.
- Maldonado, S., Arnau, E. ve Bertuzzi, M. (2010). Effect of temperature and pretreatment on water diffusion during rehydration of dehydrated mangoes. *Journal of Food Engineering*, 96(3), 333-341.
- Malik, A., Afaq, F., Sarfaraz, S., Adhami, V. M., Syed, D. N. ve Mukhtar, H. (2005). Pomegranate fruit juice for chemoprevention and chemotherapy of prostate cancer. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 102(41), 14813-14818.
- Maskan, A., Kaya, S. ve Maskan, M. (2002). Effect of concentration and drying processes on color change of grape juice and leather (pestil). *Journal of Food Engineering*, 54(1), 75-80.
- Maskan, M. (2006). Production of pomegranate (*Punica granatum* L.) juice concentrate by various heating methods: colour degradation and kinetics. *Journal of Food Engineering*, 72(3), 218-224.
- McMinn, W. (2006). Thin-layer modelling of the convective, microwave, microwave-convective and microwave-vacuum drying of lactose powder. *Journal of Food Engineering*, 72(2), 113-123.
- Metin, Z. E. (2014). Ankara piyasasında satışa sunulan nar ekşisi, nar ekşisi sosu ve üzüm pekmezlerinin hidrokسيمetilfurfural düzeyinin saptanması.

- Miguel, M., Dandlen, S. ve Neves, M. (2006). Antioxidant activities of flower extract and pomegranate juice. Paper presented at the I International Symposium on Pomegranate and Minor Mediterranean Fruits 818.
- Mirdehghan, S. H. ve Rahemi, M. (2007). Seasonal changes of mineral nutrients and phenolics in pomegranate (*Punica granatum* L.) fruit. *Scientia Horticulturae*, 111(2), 120-127.
- Mohapatra, D. ve Rao, P. S. (2005). A thin layer drying model of parboiled wheat. *Journal of Food Engineering*, 66(4), 513-518.
- Mokrzycki, W. ve Tatol, M. (2011). Colour difference  $\Delta E$ -A survey. *Mach. Graph. Vis*, 20(4), 383-411.
- Motevali, A., Minaei, S. ve Khoshtagaza, M. H. (2011). Evaluation of energy consumption in different drying methods. *Energy conversion and management*, 52(2), 1192-1199.
- Mousavinejad, G., Emam-Djomeh, Z., Rezaei, K. ve Khodaparast, M. H. H. (2009). Identification and quantification of phenolic compounds and their effects on antioxidant activity in pomegranate juices of eight Iranian cultivars. *Food Chemistry*, 115(4), 1274-1278.
- Mphahlele, R., Fawole, O., Mokwena, L. ve Opara, U. L. (2016). Effect of extraction method on chemical, volatile composition and antioxidant properties of pomegranate juice. *South African Journal of Botany*, 103, 135-144.
- Noda, Y., Kaneyuki, T., Mori, A. ve Packer, L. (2002). Antioxidant activities of pomegranate fruit extract and its anthocyanidins: delphinidin, cyanidin, and pelargonidin. *Journal of Agricultural and Food chemistry*, 50(1), 166-171.
- Oancea, S., Moiseenco, F., Ketney, O. ve Traldi, P. (2014). Effects of freezing and oven drying of Romanian wild and cultivated red raspberries on total anthocyanins and total antioxidant capacity. *Romanian Biotechnological Letters*, 19(2), 9241.
- Oğuz, M. (2021). Geleneksel yöntemle üretilen nar (*Punica granatum* L.) ekşilerinin fizikokimyasal analizlerinin ilgili mevzuata uygunluğu ve antioksidan özelliklerinin incelenmesi. Gümüşhane Üniversitesi.
- Orak, H. H. (2009). Evaluation of antioxidant activity, colour and some nutritional characteristics of pomegranate (*Punica granatum* L.) juice and its sour concentrate processed by conventional evaporation. *International journal of food sciences and nutrition*, 60(1), 1-11.
- Orak, H. H., Aktas, T., Yagar, H., Isbilir, S. S., Ekinci, N. ve Sahin, F. H. (2012). Effects of hot air and freeze drying methods on antioxidant activity, colour and some nutritional

- characteristics of strawberry tree (*Arbutus unedo* L) fruit. *Food Science and Technology International*, 18(4), 391-402.
- Özdemir, M. ve Devres, Y. O. (1999). The thin layer drying characteristics of hazelnuts during roasting. *Journal of Food Engineering*, 42(4), 225-233.
- Özgül-Yücel, S. (2005). Determination of conjugated linolenic acid content of selected oil seeds grown in Turkey. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 82(12), 893-897.
- Özkan, M. (2001). Kuru kayısılardan kükürt dioksitin uzaklaştırılma yöntemleri üzerinde araştırma. Doktora Tezi, Ankara.
- Palou, A., Serra, F. ve Pico, C. (2003). General aspects on the assessment of functional foods in the European Union. *European journal of clinical nutrition*, 57(1), S12-S17.
- Pérez-Alvarez, J., Sayas-Barberá, E. ve Fernández-López, J. (2003). Aspectos generales de los alimentos funcionales. *Alimentos funcionales y dieta Mediterránea. Elche: Univ. Miguel Hernández*, 31-38.
- Poyrazoğlu, E., Gökmen, V. ve Artık, N. (2002). Organic acids and phenolic compounds in pomegranates (*Punica granatum* L.) grown in Turkey. *Journal of food composition and analysis*, 15(5), 567-575.
- Przemysław J. Szychowskia, K. L., Esther Sendra-Nadala, Francisca Hernándezc, Adam Figielb, Aneta Wojdyłód, Ángel A. Carbonell-Barrachinaa,. (2018). Kinetics, biocompounds, antioxidant activity, and sensory attributes of quinces as affected by drying method. *Food Chemistry*.
- Quek, S. Y., Chok, N. K. ve Swedlund, P. (2007). The physicochemical properties of spray-dried watermelon powders. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 46(5), 386-392.
- Rada-Mendoza, M., Sanz, M. a. L., Olano, A. n. ve Villamiel, M. (2004). Formation of hydroxymethylfurfural and furosine during the storage of jams and fruit-based infant foods. *Food Chemistry*, 85(4), 605-609.
- Rahman, S., Islam, M. ve Mujumdar, A. (2007). A study of coupled heat and mass transfer in composite food products during convective drying. *Drying Technology*, 25(7-8), 1359-1368.
- Ratti, C. (2001). Hot air and freeze-drying of high-value foods: a review. *Journal of Food Engineering*, 49(4), 311-319.

- Rufián-Henares, J. A., García-Villanova, B. ve Guerra-Hernández, E. (2008). Occurrence of furosine and hydroxymethylfurfural as markers of thermal damage in dehydrated vegetables. *European Food Research and Technology*, 228(2), 249-256.
- Sadeghi, N., Janat, B., Oveysi, M., Haji, M. M. ve Fotovat, M. (2009). Antioxidant activity of Iranian pomegranate (*Punica granatum* L.) seed extracts.
- Sarkhosh, A., Zamani, Z., Fatahi, R. ve Ebadi, A. (2006). RAPD markers reveal polymorphism among some Iranian pomegranate (*Punica granatum* L.) genotypes. *Scientia Horticulturae*, 111(1), 24-29.
- Sarpong, F., Yu, X., Zhou, C., Hongpeng, Y., Uzoejinwa, B. B., Bai, J., . . . Ma, H. (2018). Influence of anti-browning agent pretreatment on drying kinetics, enzymes inactivation and other qualities of dried banana (*Musa ssp.*) under relative humidity-convective air dryer. *Journal of Food Measurement and Characterization*, 12(2), 1229-1241.
- Schubert, S. Y., Lansky, E. P. ve Neeman, I. (1999). Antioxidant and eicosanoid enzyme inhibition properties of pomegranate seed oil and fermented juice flavonoids. *Journal of ethnopharmacology*, 66(1), 11-17.
- Seeram, N. P., Adams, L. S., Henning, S. M., Niu, Y., Zhang, Y., Nair, M. G. ve Heber, D. (2005). In vitro antiproliferative, apoptotic and antioxidant activities of punicalagin, ellagic acid and a total pomegranate tannin extract are enhanced in combination with other polyphenols as found in pomegranate juice. *The Journal of nutritional biochemistry*, 16(6), 360-367.
- Seeram, N. P., Aviram, M., Zhang, Y., Henning, S. M., Feng, L., Dreher, M. ve Heber, D. (2008). Comparison of antioxidant potency of commonly consumed polyphenol-rich beverages in the United States. *Journal of Agricultural and Food chemistry*, 56(4), 1415-1422.
- Seeram, N., Lee, R., Hardy, M. ve Heber, D. (2005). Rapid large scale purification of ellagitannins from pomegranate husk, a by-product of the commercial juice industry. *Separation and purification technology*, 41(1), 49-55.
- Sharma, S. R., Arora, S. ve Chand, T. (2011). Air drying kinetics of pomegranate seeds. *International journal of food engineering*, 7(2).
- Shirode, A. B., Kovvuru, P., Chittur, S. V., Henning, S. M., Heber, D. ve Reliene, R. (2014). Antiproliferative effects of pomegranate extract in MCF- 7 breast cancer cells are associated with reduced DNA repair gene expression and induction of double strand breaks. *Molecular carcinogenesis*, 53(6), 458-470.

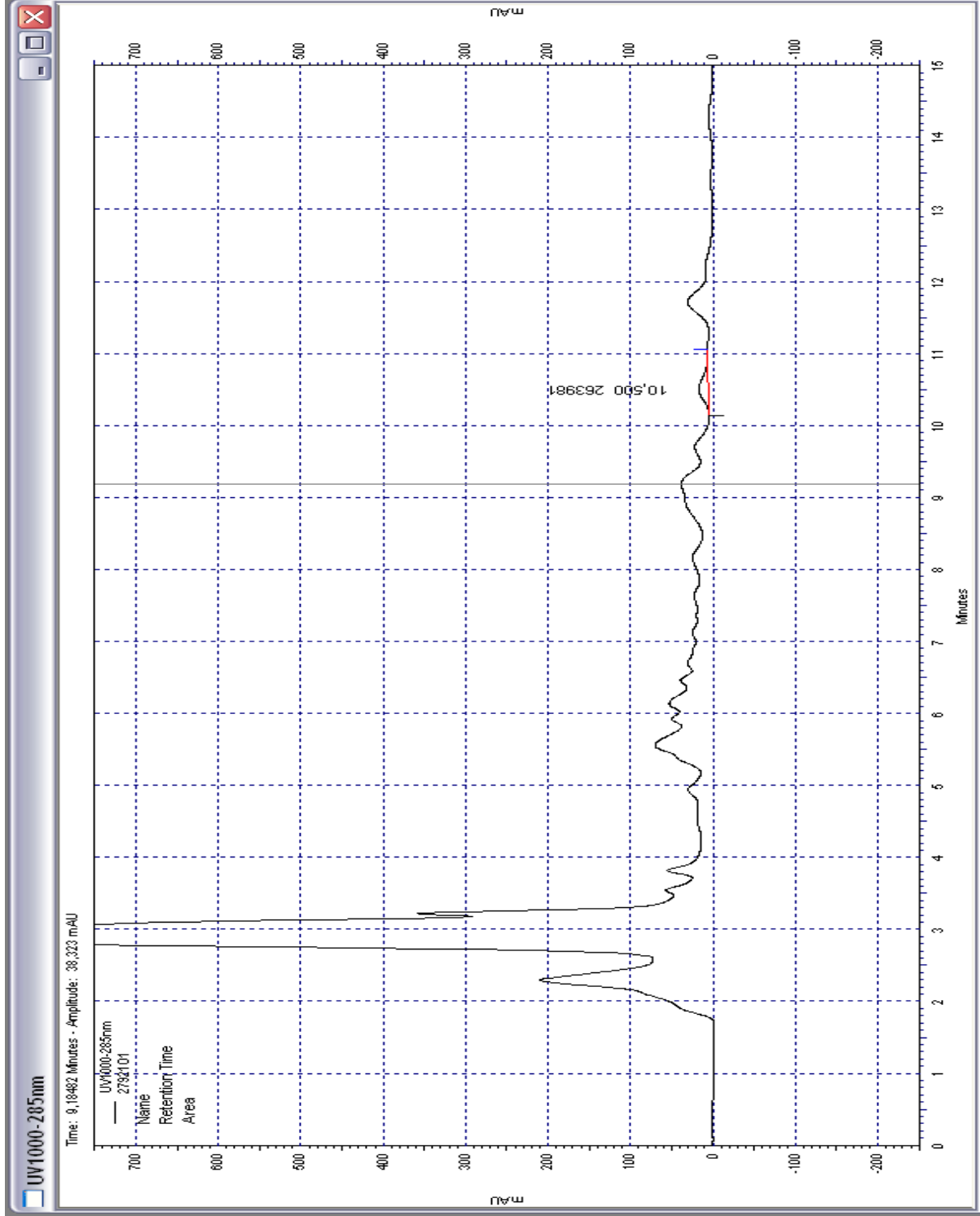
- Stover, E. ve Mercure, E. W. (2007). The pomegranate: a new look at the fruit of paradise. *HortScience*, 42(5), 1088-1092.
- Sumner, M. D., Elliott-eller, M., Weidner, G., Daubenmier, J. J., Chew, M. H., Marlin, R., . . . Ornish, D. (2005). Effects of pomegranate juice consumption on myocardial perfusion in patients with coronary heart disease. *The American journal of cardiology*, 96(6), 810-814.
- Surveswaran, S., Cai, Y.-Z., Corke, H. ve Sun, M. (2007). Systematic evaluation of natural phenolic antioxidants from 133 Indian medicinal plants. *Food Chemistry*, 102(3), 938-953.
- Syed, D. N., Afaq, F. ve Mukhtar, H. (2007). *Pomegranate derived products for cancer chemoprevention*. Paper presented at the Seminars in cancer biology.
- Şahin, F. H., Ülger, P., Aktaş, T. ve Orak, H. (2012). Farklı Önışemlerin ve Vakum Kurutma Yöteminin Domatesin Kuruma Karakteristikleri ve Kalite Kriterleri Üzerine Etkisi. *Journal of Tekirdag Agricultural Faculty*, 9(1).
- Tezcan, F., Gültekin-Özgüven, M., Diken, T., Özçelik, B. ve Erim, F. B. (2009). Antioxidant activity and total phenolic, organic acid and sugar content in commercial pomegranate juices. *Food Chemistry*, 115(3), 873-877.
- Toğrul, İ. T. ve Pehlivan, D. (2004). Modelling of thin layer drying kinetics of some fruits under open-air sun drying process. *Journal of Food Engineering*, 65(3), 413-425.
- Toker, O. S., Dogan, M., Ersöz, N. B. ve Yilmaz, M. T. (2013). Optimization of the content of 5-hydroxymethylfurfural (HMF) formed in some molasses types: HPLC-DAD analysis to determine effect of different storage time and temperature levels. *Industrial Crops and Products*, 50, 137-144.
- Tosun, I. (2004). olor changes and 5-hydroxymethyl furfural formation in zile pekmezi during storage. *Grasas y Aceites*, 55(3), 259-263.
- TS 1125 ISO 750, 2002. Meyve Ve Sebze Ürünleri- Titrasyon Asitliği Tayini, Türk Standardları Enstitüsü, Necatibey Caddesi No.112 Bakanlıklar/Ankara
- TS 12720, 2016. Nar Ekşisi, Türk Standardları Enstitüsü Necatibey Caddesi No.112 Bakanlıklar/Ankara
- TS 1466/T2, 2011. Domates salçası ve püresi, Türk Standardları Enstitüsü, Necatibey Caddesi No.112 Bakanlıklar/Ankara

- TS 1728 ISO 1842, 2001. Meyve Ve Sebze Ürünleri- Ph Tayini, Türk Standardları Enstitüsü, Necatibey Caddesi No.112 Bakanlıklar/Ankara
- TS 2104, 1975. Belirteçler-Belirteç Çözeltileri Hazırlama Yöntemleri, Türk Standardları Enstitüsü, Necatibey Caddesi No.112 Bakanlıklar/Ankara
- TS 545, 1967. Ayarlı Çözeltilerin Hazırlanması, Türk Standardları Enstitüsü, Necatibey Caddesi No.112 Bakanlıklar/Ankara
- TS EN ISO 3696, 1996. Su-Analitik Laboratuvarında Kullanılan-Özellikler Ve Deney Metotları, Türk Standardları Enstitüsü, Necatibey Caddesi No.112 Bakanlıklar/Ankara
- Tsuda, T., Watanabe, M., Ohshima, K., Norinobu, S., Choi, S.-W., Kawakishi, S. ve Osawa, T. (1994). Antioxidative activity of the anthocyanin pigments cyanidin 3-O-. beta.-D-glucoside and cyanidin. *Journal of Agricultural and Food chemistry*, 42(11), 2407-2410.
- Turfan, Ö., Türkyilmaz, M., Yemiş, O. ve Özkan, M. (2012). Effects of clarification and storage on anthocyanins and color of pomegranate juice concentrates. *Journal of Food Quality*, 35(4), 272-282.
- Turgut, D. Y. ve Seydim, A. C. (2013). Akdeniz Bölgesi'nde yetiştirilen bazı Nar (*Punica granatum* L.) çeşit ve genotiplerinin organik asit ve şeker kompozisyonu. *Akademik Ziraat Dergisi*, 2(1), 35-42.
- Turkmen, F. U., Takci, H. M., Sağlam, H. ve Sekeroglu, N. (2019). Investigation of some quality parameters of pomegranate, sumac and unripe grape sour products from Kilis markets. *Quality Assurance and Safety of Crops & Foods*, 11(1), 61-71.
- Van Elswijk, D. A., Schobel, U. P., Lansky, E. P., Irth, H. ve van der Greef, J. (2004). Rapid dereplication of estrogenic compounds in pomegranate (*Punica granatum*) using on-line biochemical detection coupled to mass spectrometry. *Phytochemistry*, 65(2), 233-241.
- Vardin, H. (2000). Harran ovasında yetişen değişik nar çeşitlerinin gıda sanayiinde kullanım olanakları üzerine bir çalışma.
- Vardin, H. ve Abbasoğlu, M. (2004). Nar ekşisi ve narın diğer değerlendirme olanakları. *Geleneksel Gıdalar Sempozyumu*, 23(24), 165-169.
- Vardin, H., Tay, A., Ozen, B. ve Mauer, L. (2008). Authentication of pomegranate juice concentrate using FTIR spectroscopy and chemometrics. *Food Chemistry*, 108(2), 742-748.

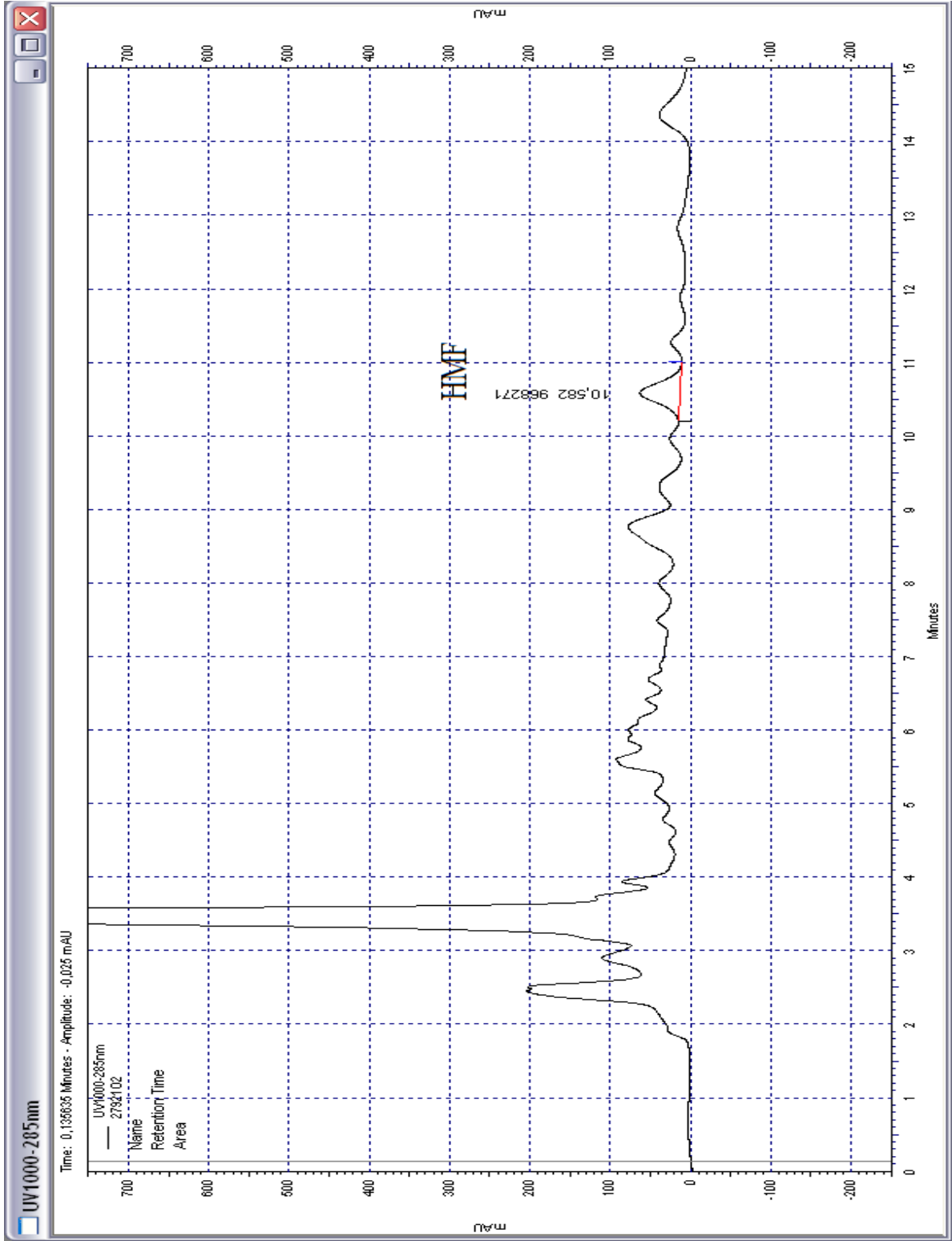
- Villota, R. ve Hawkes, J. (1992). in *Handbook of Food Engineering*, edited by DR Heldman, and DB Lund: Marcel Dekker, Inc., New York.
- Villota, R. ve Hawkes, J. G. (2018). Reaction kinetics in food systems *Handbook of food engineering* (225-484): CRC Press.
- Viuda- Martos, M., Fernández- López, J. ve Pérez- Álvarez, J. (2010). Pomegranate and its many functional components as related to human health: a review. *Comprehensive reviews in food science and food safety*, 9(6), 635-654.
- Viuda-Martos, M., Ruiz-Navajas, Y., Fernández-López, J. ve Pérez-Álvarez, J. (2010). Spices as functional foods. *Critical reviews in food science and nutrition*, 51(1), 13-28.
- Wang, Z., Sun, J., Liao, X., Chen, F., Zhao, G., Wu, J. ve Hu, X. (2007). Mathematical modeling on hot air drying of thin layer apple pomace. *Food Research International*, 40(1), 39-46.
- Yaldiz, O., Ertekin, C. ve Uzun, H. I. (2001). Mathematical modeling of thin layer solar drying of sultana grapes. *Energy*, 26(5), 457-465.
- Yangilar, F. (2013). Süt ve Süt Ürünlerinde Hidroksimetilfurfural HMF. *Akademik Gıda*, 11(3-4), 70-76.
- Yildiz, H., Sengul, M., Cetin, B., Karatas, N., Ercisli, S., Okcu, Z., . . . Hadziabulic, S. (2014). Antioxidant and antimicrobial activities of pomegranate (*Punica granatum* L.) sour sauce extracts. *Comptes rendus de l'Académie bulgare des Sciences*, 67(1).
- Yilmaz, Y., Çelik, I. ve Isik, F. (2007). Mineral composition and total phenolic content of pomegranate molasses. *Journal of Food Agriculture and Environment*, 5(3/4), 102.
- Zhang, L., Yang, X., Zhang, Y., Wang, L. ve Zhang, R. (2011). In vitro antioxidant properties of different parts of pomegranate flowers. *Food and Bioproducts Processing*, 89(3), 234-240.

## EKLER

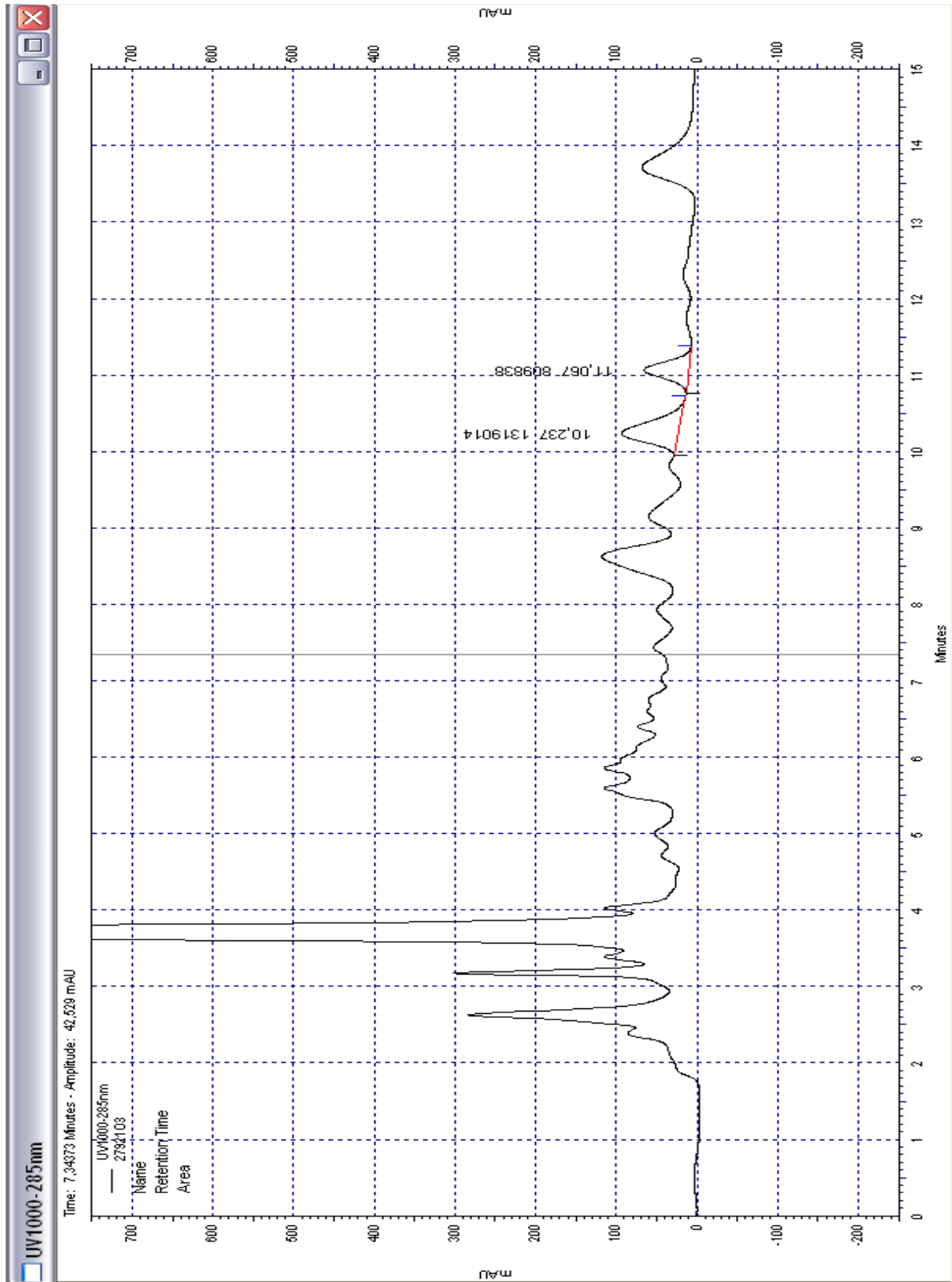
Ek 1. Açık Kazanda (Ocak) Kurutma Yöntemine Ait NA1 Örneği Piki



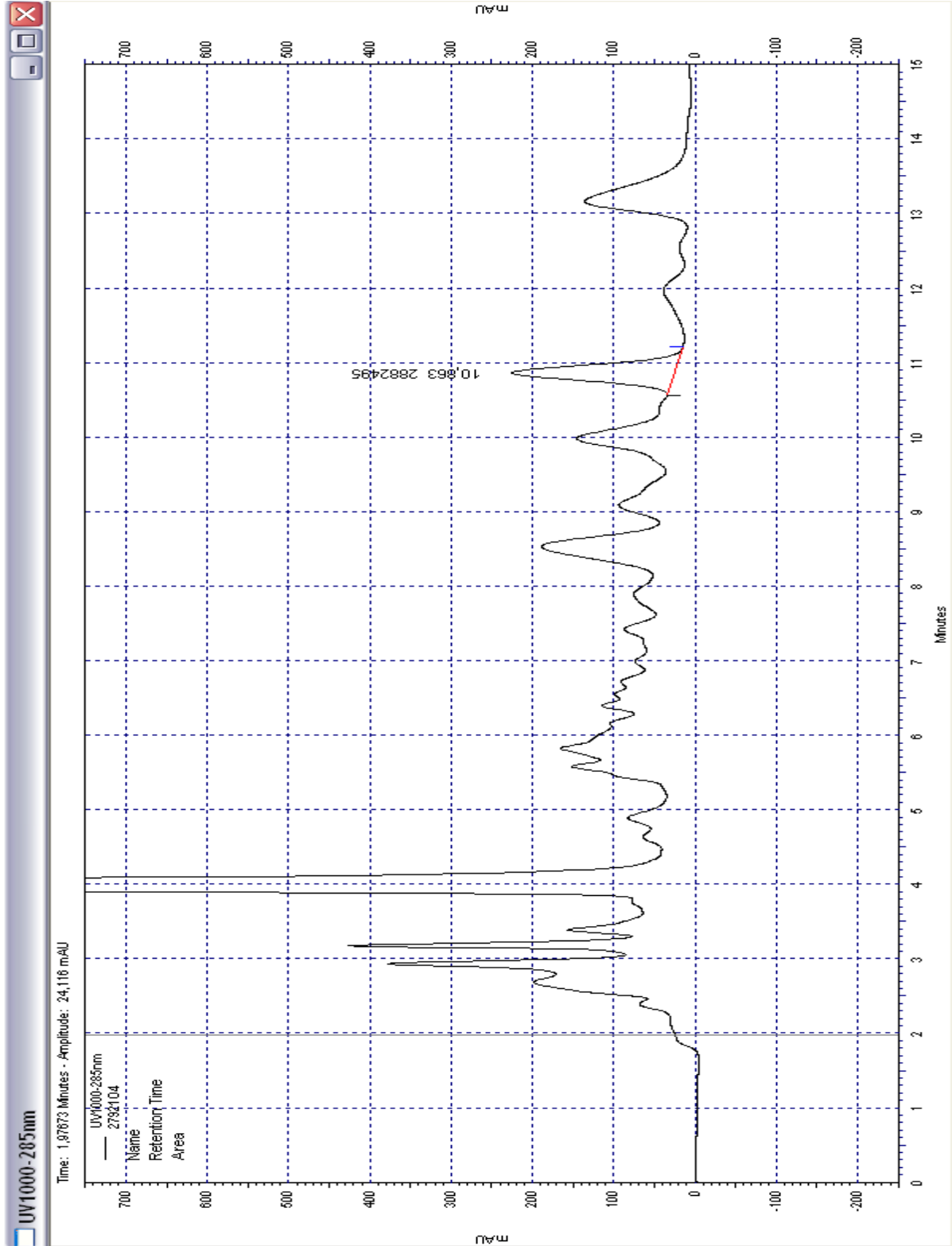
Ek 2. Açık Kazanda (Ocak) Kurutma Yöntemine Ait NA2 Örneği Piki



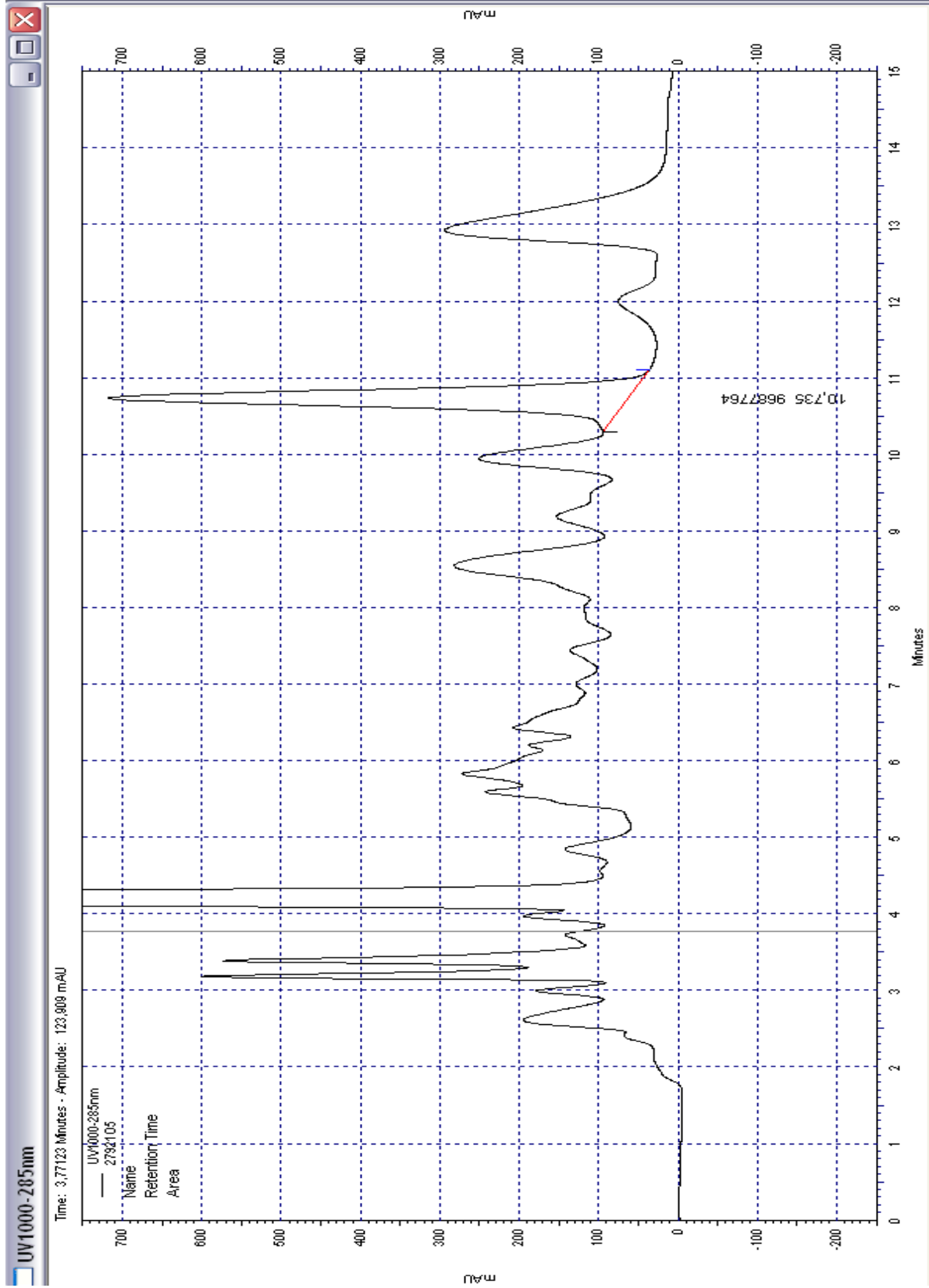
Ek 3. Açık Kazanda (Ocak) Kurutma Yöntemine Ait NA3 Örneği Piki



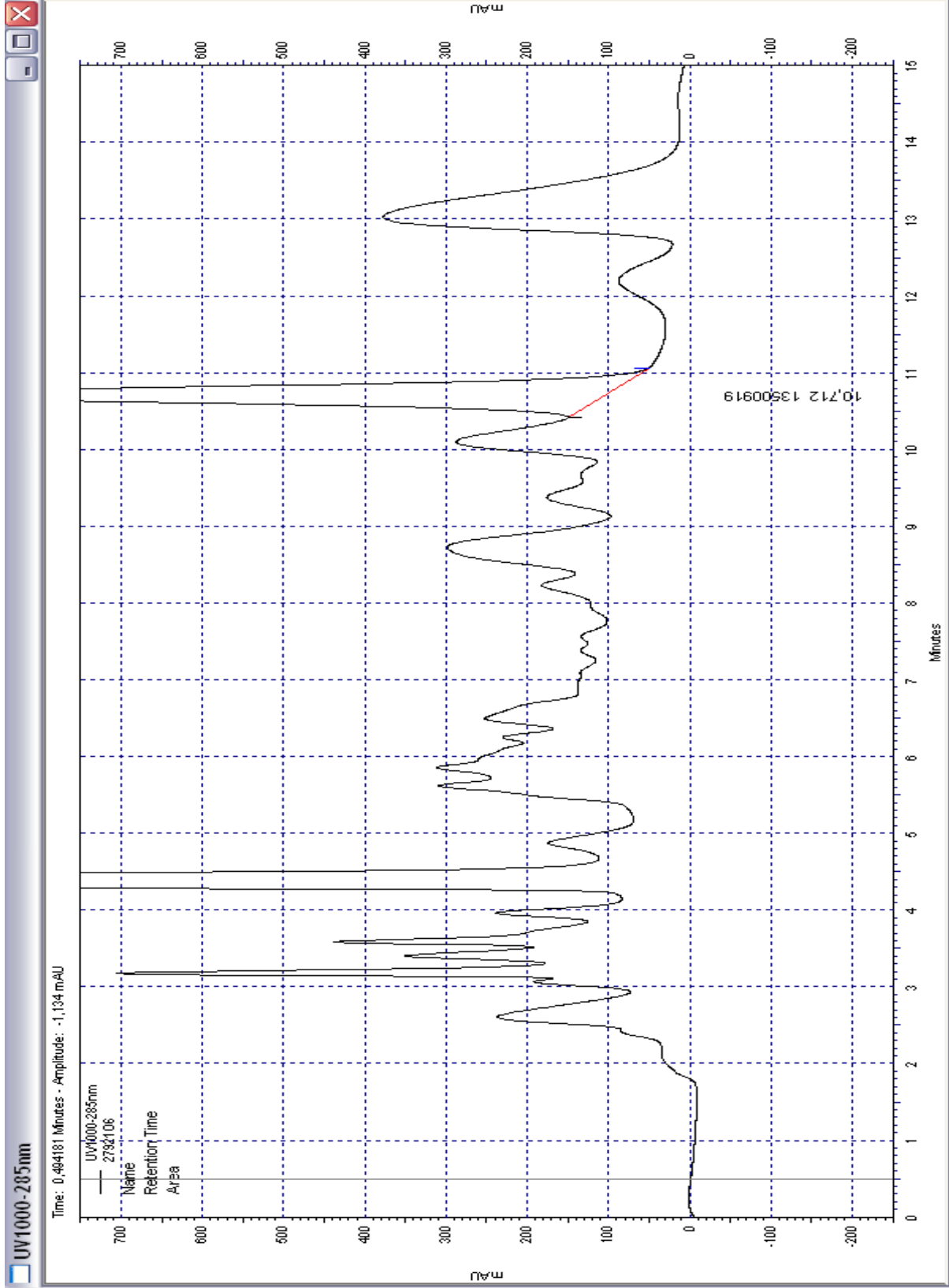
Ek 4. Açık Kazanda (Ocak) Kurutma Yöntemine Ait NA4 Örneği Piki



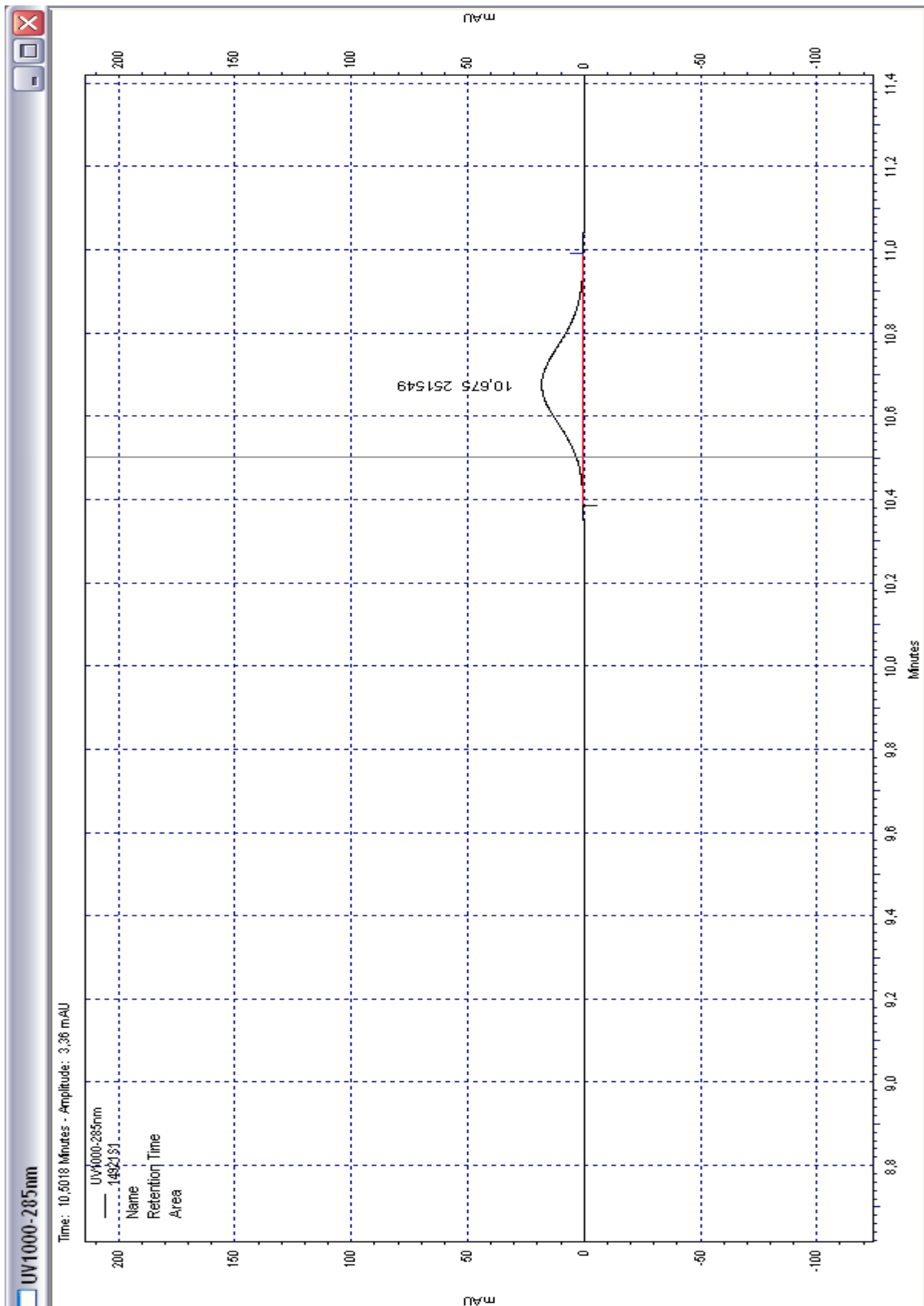
Ek 5. Açık Kazanda (Ocak) Kurutma Yöntemine Ait NA5 Örneği Piki



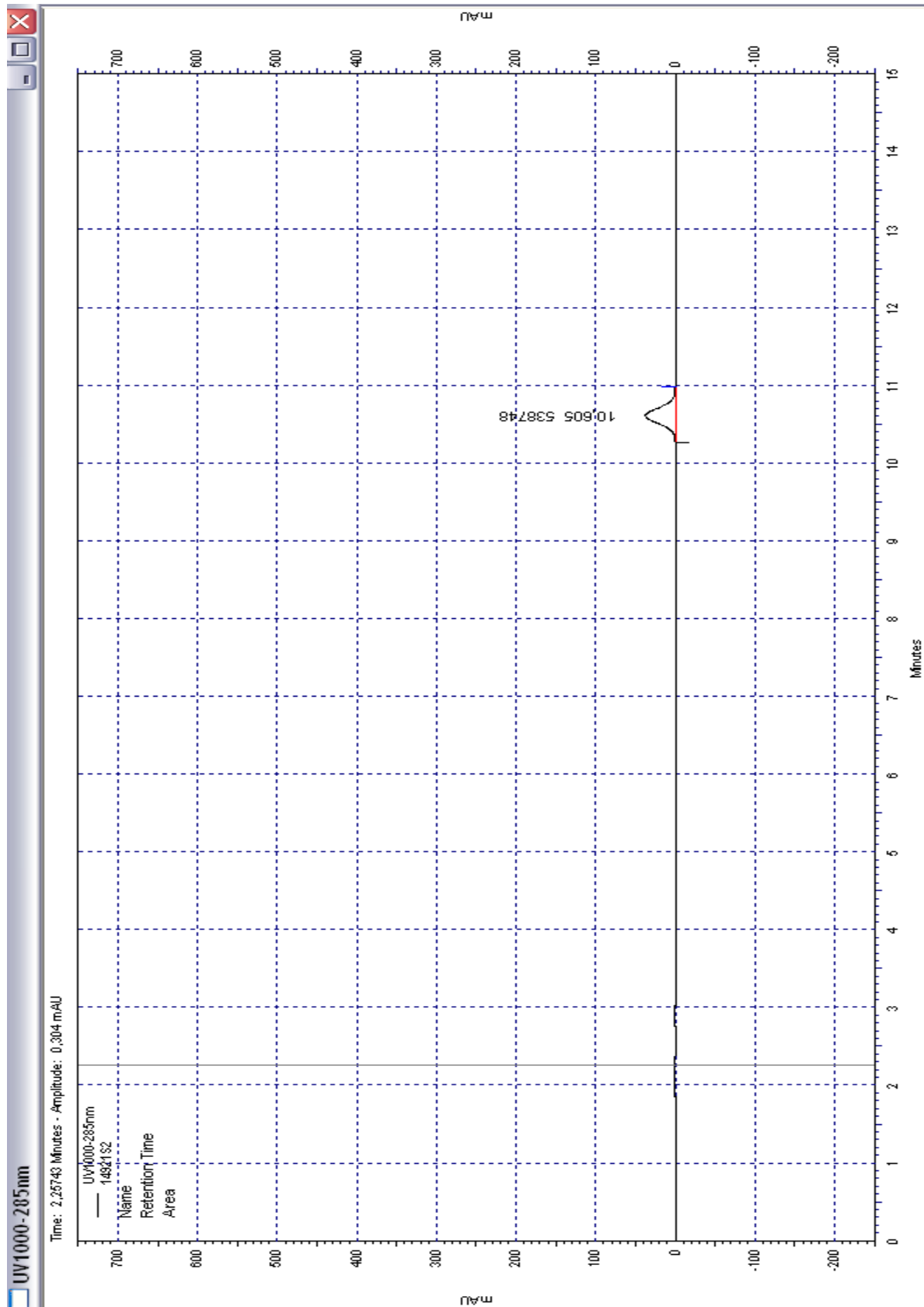
Ek 6. Açık Kazanda (Ocak) Kurutma Yöntemine Ait NA6 Örneği Piki



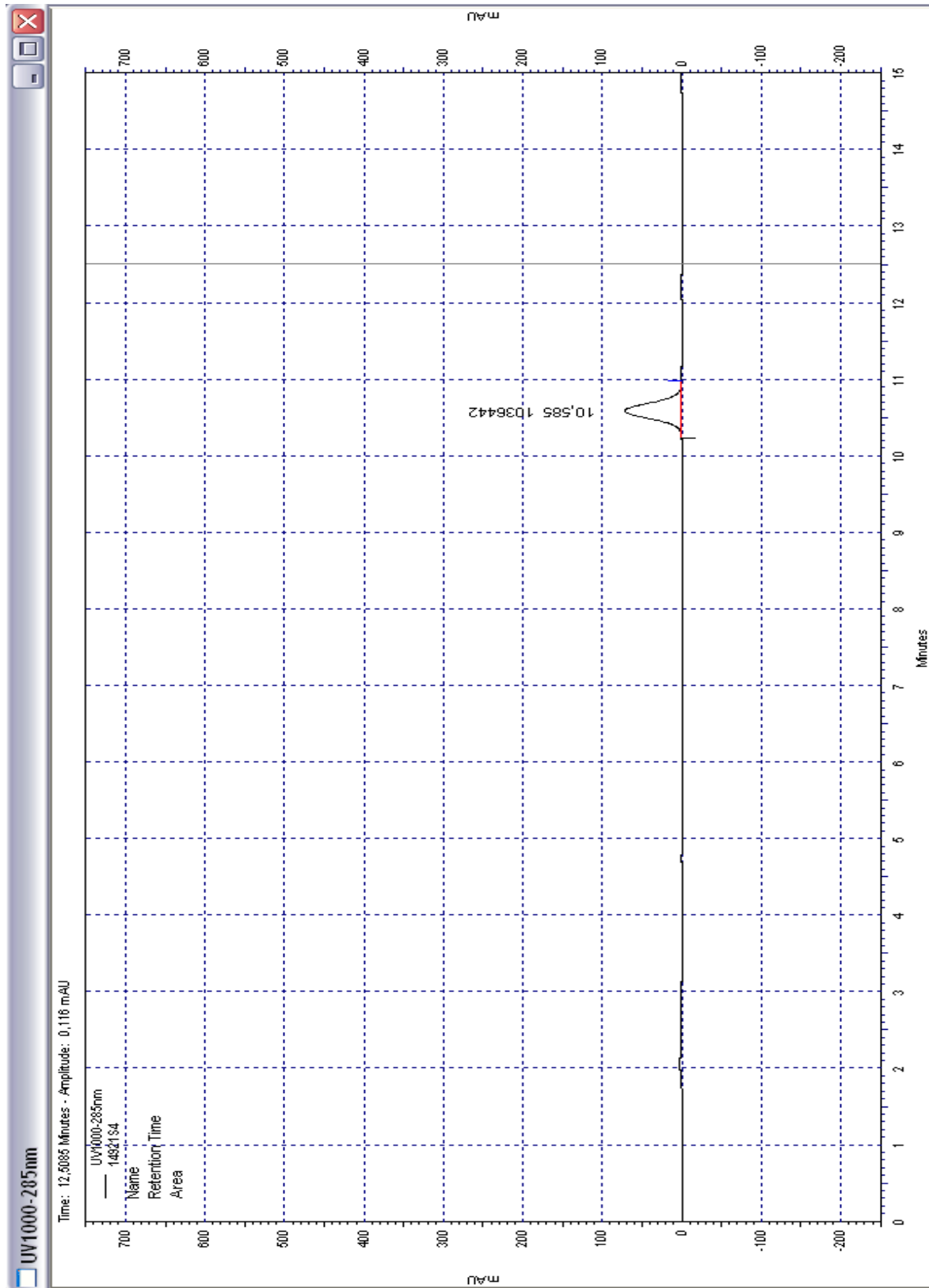
## Ek 7. HMF Kalibrasyon Standart Piki (1 Ppm)



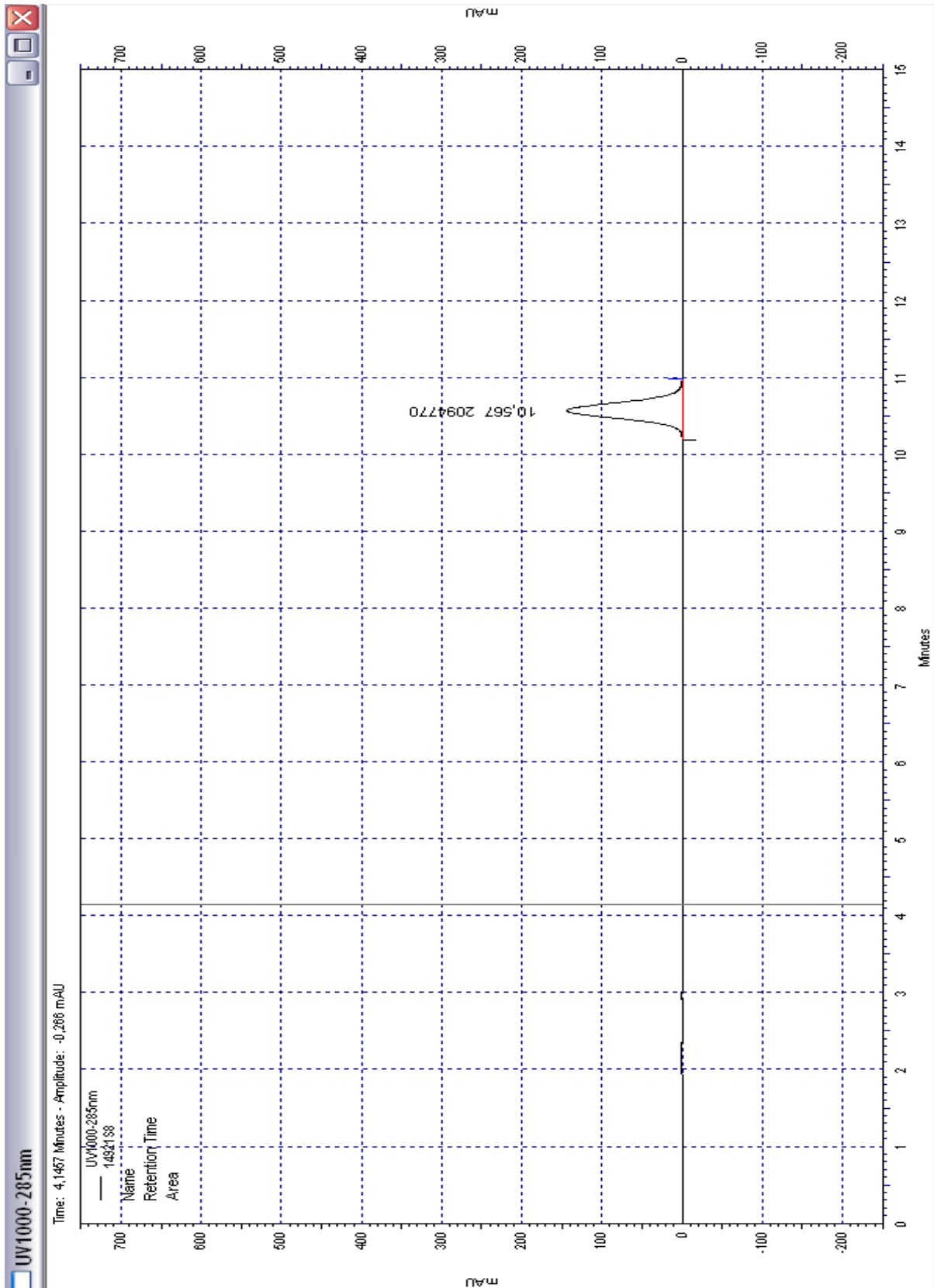
# Ek 8. HMF Kalibrasyon Standart Piki (2 Ppm)



### Ek 9. HMF Kalibrasyon Standart Piki (4 Ppm)



# Ek 10. HMF Kalibrasyon Standart Piki (8 Ppm)



## ÖZGEÇMİŞ

Lise öğrenimini 2009-2013 yılları arasında Bağcılar/İstanbul Dündar Uçar Lisesi'nde tamamladıktan sonra 2013 yılında Gümüşhane Üniversitesi Gıda Mühendisliği bölümünde Lisans öğrenimine başladı. Lisans eğitimini 2019 yılında tamamladı ve aynı yıl içerisinde Gümüşhane Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı'nda yüksek lisans öğrenimine başladı. Yüksek lisans öğrenimine halen devam etmektedir. 2019-2021 yılları arasında özel firmalarda gıda mühendisi olarak görev almıştır.

TUBİTAK Araştırma Projesi, Türkiye Örtü Turbalıklarının Alg Floralarının Belirlenmesi (2022) adlı projede araştırmacı olarak görev almıştır. Proje No: 120Z575.

'Farklı Yöntemlerle Üretilen Nar Ekşilerinde Hidroksimetil Furfural (HMF) Kinetiğinin İncelenmesi' adlı yüksek lisans tez çalışması Gümüşhane Üniversitesi Bilimsel Araştırma Proje Birimi (GÜBAP) tarafından desteklenmiştir. Proje no: 21.E0106.07.02 – GÜBAP2907.