



TÜRKİYE CUMHURİYETİ
ADANA ALPARSLAN TÜRKER BİLİM VE TEKNOLOJİ
ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

TAZE VE SİYAH SARIMSAKLARDAKİ KALİTE
PARAMETRELERİNİN BELİRLENMESİ VE BİYOAKTİF
BİLEŞİKLERİNİN KARAKTERİZASYONU

Hatice Kübra ŞAŞMAZ
YÜKSEK LİSANS



TÜRKİYE CUMHURİYETİ
ADANA ALPARSLAN TÜRKER BİLİM VE TEKNOLOJİ
ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

TAZE VE SİYAH SARIMSAKLARDAKİ KALİTE
PARAMETRELERİNİN BELİRLENMESİ VE BİYOAKTİF
BİLEŞİKLERİNİN KARAKTERİZASYONU

Hatice Kübra ŞAŞMAZ
YÜKSEK LİSANS

DANIŞMAN
Prof.Dr.Haşim KELEBEK

ADANA 2021

ÖZET

TAZE VE SİYAH SARIMSAKLARDAKİ KALİTE PARAMETRELERİNİN BELİRLENMESİ VE BİYOAKTİF BİLEŞİKLERİNİN KARAKTERİZASYONU

Hatice Kübra ŞAŞMAZ

Yüksek Lisans, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Haşim KELEBEK

Temmuz, 2021, 104 sayfa

Sarımsak, gastrointestinal sistemi ve sindirimi destekleyen bileşikleri içeren önemli bir gıdadır. Yaygın olan sarımsak türü *Allium sativum L.* 'dir. Son araştırmalar sarımsağın kolesterolü ve lipiti düşürücü, kardiyoprotektif, antitrombotik, antiinflamatuvar, antioksidan, antitümör, antihiperlipidemik, kardiyovasküler hastalıkları önleyici, antikanser ve kanser üzerinde iyileştirici etkilerinin olduğunu ortaya koymuştur. Sarımsağın kokusu nedeniyle tüketilmekten çekinilen besinler arasında yer alması sebebiyle alternatif bir ürün olan siyah sarımsak üretimini gündeme gelmiştir. Siyah sarımsak, taze sarımsağın belirli bir süre kontrollü şartlar altında, yüksek sıcaklıkta (60-90° C) ve yüksek nemde (% 70-90) gerçekleştirilen fermentasyon yoluyla üretilmektedir. Siyah sarımsak oluşumunda bir dizi kimyasal reaksiyonda etkilidir. Bunlar içerisinde en önemlisi Maillard reaksiyonudur. Siyah sarımsakta fenolik, organik kükürt bileşikleri, β -karbolin alkaloidleri ve melanoidin gibi biyoaktif bileşenler bulunmaktadır. Bu çalışmada ülkemizin yetiştiricilikte önemli potansiyelini oluşturan Kastamonu ve Antep taze sarımsakları ile piyasada bulunan 5 farklı ticari siyah sarımsağın genel bileşim özellikleri (titrasyon asitliği, protein, şeker, kuru madde vb.) antioksidan kapasitesi (DPPH ve ABTS), toplam fenolik madde miktarı, HMF miktarı belirlenmiştir. Amino asit içeriği, organik asit bileşimi ve fenolik bileşiklerin HPLC ile karakterizasyonu yapılmıştır. Siyah sarımsakların antioksidan kapasite potansiyeli taze sarımsaklara göre 4-7 kat arasında artış gösterdiği belirlenmiştir. Taze sarımsaklarda gallik asit, p-hidroksibenzoik asit, kateşin, vanilik asit, kaffeik asit epikateşin, p-kumarik asit, ferulik asit, morin, kuersetin, resveratrol ve apigenin olmak üzere 13 adet fenolik bileşik tanımlanmış ve taze sarımsaklara ek olarak siyah sarımsaklarda kuersetin-3-O-ramnozid bileşiği belirlenmiştir. Siyah sarımsakların taze sarımsaklara göre resveratrol, vanilik asit, kateşin, ferulik asit, apigenin, kaffeik asit, epikateşin, morin miktarında artış meydana geldiği saptanmıştır. Siyah sarımsağın taze sarımsağa göre

daha yüksek miktarlarda fenolik bileşik içerdđi ve daha yüksek antioksidan potansiyele sahip olduğu saptanmıştır. Amino asit miktarı bakımından siyah sarımsak örnekleri genel olarak değerlendirildiğinde siyah sarımsakların taze sarımsaklara göre daha fazla miktarda amino asit içerdđi belirlenmiştir.

Keywords: Siyah sarımsak, *Allium sativum L.*, antioksidan kapasite, LC-DAD-ESI-MS/MS



ABSTRACT

DETERMINATION OF FRESH AND BLACK GARLIC QUALITY PARAMETERS AND CHARACTERIZATION OF BIOACTIVE COMPOUNDS

Hatice Kübra ŞAŞMAZ

M.Sc., Department of Food Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Haşim KELEBEK

July, 2021, 104 pages

Garlic is an important food that contains compounds that support the gastrointestinal tract and digestion. The most common type of garlic is *Allium sativum* L. Recent studies have shown that garlic has cholesterol-lowering, lipid-lowering, cardioprotective, antithrombotic, anti-inflammatory, antioxidant, antitumor, antihyperglycemic, cardiovascular disease prevention, anticancer and curative effects on cancer. Because garlic is among the foods that are avoided to be consumed due to its smell, the production of black garlic, which is an alternative product, has come to the fore. Black garlic is produced by fermentation of fresh garlic under controlled conditions for a certain period of time, at high temperature (60-90°C) and high humidity (70-90%), it is effective in a series of chemical reactions in the formation of black garlic. There are bioactive components such as phenolic, organic sulfur compounds, β -carboline alkaloids and melanoidin in black garlic. In this study, Kastamonu and Antep fresh garlics, which constitute the important potential in our country in grown, and 5 different commercial black garlics in the market the general composition characteristics (titration acidity, protein, sugar, dry matter, etc.), antioxidant capacity (DPPH and ABTS), total phenolic content, HMF, of amount has been determined. Amino acid content, organic acid composition and phenolic compounds were characterized by HPLC. When compared to fresh garlic, the antioxidant capacity potential of black garlic increased 4-7 times. In fresh garlic, 13 phenolic compounds, including gallic acid, p-hydroxybenzoic acid, catechin, vanillic acid, caffeic acid epicatechin, p-coumaric acid, ferulic acid, morin, quercetin, resveratrol and apigenin, were identified and in addition to fresh garlic, the quercetin-3-O-rhamnoside compound was determined. It was determined that the amount of resveratrol, vanillic acid, catechin, ferulic acid, apigenin, caffeic acid, epicatechin and morin in black garlic increased compared to fresh garlic. It was determined that black garlic contains higher amount of phenolic compounds and higher antioxidant potential than fresh

garlic. When the black garlic samples were evaluated in terms of amino acid content, it was determined that black garlic contains more amino acids than fresh garlic.

Keywords:Black garlic, *Allium sativum* L., antioxidant capacity, LC-DAD-ESI-MS/MS



Bu tez geleceğine dair yeni umutlar taşıyan ve kendini dünyayı güzelleştirmeye adayın çocuklara ithaf edilmiştir.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam sırasında kıymetli bilgi, birikim ve tecrübeleri ile bana yol gösterici olan ve beni yönlendiren, manevi desteğini benden esirgemeyen şansım olarak gördüğüm değerli danışman hocam, değerli bilim insanı sayın Prof. Dr. Haşım KELEBEK’e, sonsuz teşekkür ve saygılarımı sunarım.

Tez jürimde bulunan sayın Prof.Dr. Serkan SELLİ ve sayın Dr. Öğr.Üyesi Eda ADAL hocalarıma teşekkürlerimi sunarım.

Bilgi ve tecrübeleri ile bana sürekli destek olan Doç. Dr. Pınar KADİROĞLU KELEBEK ‘e , Dr. Öğr. Üyesi Ali Emrah ÇETİN’ e ve Öğr. Gör. Nurten CENGİZ’e teşekkür ve saygılarımı sunarım. Bilgi ve tecrübeleri ile bana sürekli destek olan hayattımın her döneminde bana manevi desteğini esirgemeyen Doç. Dr. Hilal YILDIZ ‘a teşekkür ve saygılarımı sunarım. Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesinde Nanoteknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezinde görev alan desteğini benden esirgemeyen Arş.Gör. Elif DAMGACI hocama teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım boyunca yardımını hiç esirgemeyen değerli arkadaşlarım, iyi ki var dediklerim, Türkan UZLAŞIR’a , Özlem UĞURLU’ ya , Özge AKSAY’a , Erva PARILDI’a , teşekkürü bir borç bilirim. Beni her zaman destekleyen canım dosttum Melike İÇALAN SUNGUR’a ve teşekkür ederim. Çalışmalarım boyunca yardımını hiç esirgemeyen değerli arkadaşım Onur SEVİNDİK’e, teşekkürü bir borç bilirim. Çalışmalarım boyunca beni destekleyen canım arkadaşım Pınar CEVHERİBUCAK KASTAL’a , teşekkürü bir borç bilirim.

Çalışmalarım boyunca beni destekleyen her tökezlediğimde yanıbaşında olan beni hiçbir zaman yalnız bırakmayan babam Halil İbrahim ŞAŞMAZ ‘a annem Rukiye ŞAŞMAZ’a ablam ve kardeşlerime sonsuz teşekkür ederim, iyi ki varsınız ve iyi ki benim ailemsiniz.

Bu tez “219O174” proje numaralı 1001 projesi kapsamında TÜBİTAK (Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu) tarafından desteklenmiştir. TÜBİTAK’a teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iii
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR	viii
İÇİNDEKİLER.....	ix
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	xi
TABLolar LİSTESİ	xiii
KISALTMALAR	xiv
1. GİRİŞ	1
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	21
2.1. Taze ve Siyah Sarımsağın Genel Bileşimi.....	21
2.1.1. Taze ve Siyah Sarımsakların Nem ve Kuru Madde İçerikleri.....	21
2.1.2. Taze ve Siyah Sarımsakların Protein Miktarı.....	28
2.1.3. Taze ve Siyah Sarımsakların Şeker Miktarı	28
2.1.4 Taze ve Siyah Sarımsakların pH ve Titrasyon Asitliği	28
2.1.5. Taze ve Siyah Sarımsakların Organik Asit Miktarları	29
2.1.6. Taze ve Siyah Sarımsakların HMF Miktarı	31
2.2. Taze ve Siyah Sarımsakların Amino Asit Miktarları	31
2.3. Taze ve Siyah Sarımsakların Antioksidant Aktivitesi	33
2.4. Taze ve Siyah Sarımsakların Toplam Fenolik Madde Miktarları	36
2.5. Taze ve Siyah Sarımsakların Fenolik Bileşik Profili.....	37
3. MALZEME VE YÖNTEM.....	39
3.1. Materyal.....	39
3.2. Kimyasallar.....	39
3.3. Yöntem	40
3.3.1. Örneklerin Genel Bileşim Analizleri.....	40
3.3.2. Kuru Madde Tayini	40
3.3.3. Protein Tayini	40
3.3.4. Fenolik Bileşiklerin Analizi	41
3.3.5. Şeker Tayini	42
3.3.6. Organik Asit Tayini.....	42
3.3.6. Renk Ölçümü.....	43
3.3.7. Antioksidan Kapasitenin Belirlenmesi	43

3.3.8. Toplam Fenolik Madde Analizi	45
3.3.9. Amino Asitlerin Analizi	46
3.3.10. HMF Miktarı	48
3.4. Sonuçların Değerlendirilmesi ve İstatistiksel Analizler	48
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	49
4.1. Taze ve Siyah Sarımsakların Genel Bileşimler	49
4.1.1. Taze ve Siyah sarımsağın pH ve titrasyon asitliği	49
4.1.2. Taze ve Siyah Sarımsağın Renk Analiz Sonuçları	53
4.1.3. Taze ve Siyah Sarımsağın Nem İçeriği ve Kuru Madde İçeriği.....	54
4.1.4. Taze ve Siyah Sarımsakta Protein Miktarı Analiz Sonuçları	55
4.1.5. Taze ve Siyah Sarımsakta Şeker Miktarı	55
4.1.6. Taze ve Siyah Sarımsakta HMF Miktarı.....	57
4.2. Taze ve Siyah Sarımsakta Amino Asit Miktarı	59
4.3. Taze ve Siyah Sarımsakta Toplam Fenolik Madde Miktarı	64
4.4. Taze ve Siyah Sarımsağın Antioksidant Aktivitesi	65
4.5 Taze ve Siyah Sarımsakların Organik Asit İçeriği	71
4.6 Taze ve Siyah Sarımsakların Fenolik Bileşik Kompozisyonu	73
5. SONUÇLAR	81
KAYNAKLAR.....	83

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1.	<i>Allium sativum</i> L. taksonomik sınıflandırması	1
Şekil 1.2.	Sarımsak (<i>Allium sativum</i> L.)	2
Şekil 1.3.	Sarımsaktaki biyoaktif bileşenlerin sınıflandırması	4
Şekil 1.4.	Sarımsağın (<i>Allium sativum</i> L.) insan sağlığı üzerine etkileri.....	5
Şekil 1.5.	Allisinin oluşum mekanizması (Wallock-Richards ve ark., 2014).....	7
Şekil 1.6.	Siyah sarımsak.....	8
Şekil 1.7.	Siyah sarımsakta fermentasyon süresine bağlı olarak renkte görülen değişim	9
Şekil 1.8.	Maillard reaksiyon mekanizması.....	10
Şekil 1.9.	Fruktan yapısı	12
Şekil 1.10.	Fruktanın hidolizi	13
Şekil 1.11.	Siyah sarımsaktaki biyoaktif bileşenlerin sınıflandırması.....	14
Şekil 1.12.	Siyah sarımsakta bulunan bazı bileşikler	15
Şekil 1.13.	S-allil sistein (SAC) bileşiği.....	16
Şekil 1.14.	Siyah sarımsakta bulunan fenolik bileşikler.....	17
Şekil 1.15.	Siyah sarımsağın insan sağlığı üzerine etkileri	18
Şekil 2.1.	(1R,3S) 1-metil-1,2,3,4-tetrahidro- β -karbolin-3-karboksilik asit, B). ve (1S, 3S) 1-metil-1,2,3,4-tetrahidro- β -karbolin-3-karboksilik asit	35
Şekil 3.1.	Analizde kullanılan taze sarımsak örnekleri.....	39
Şekil 3.3.	Analizde kullanılan protein cihazının titrasyon ünitesi	40
Şekil 3.4.	Fenolik bileşiklerin analizinde kullanılan sarımsak örneklerinin ekstratları	42
Şekil 3.5.	Renk analizinde kullanılan cihaz.....	43
Şekil 3.6.	DPPH yöntemlerinde ölçüm yapılan örnekler.....	44
Şekil 3.7.	DPPH yönteminde Trolox ile elde edilen kalibrasyon eğrisi	44
Şekil 3.8.	ABTS yöntemlerinde ölçüm yapılan örnekler.....	45
Şekil 3.9.	ABTS yönteminde Trolox ile elde edilen kalibrasyon eğrisi	45
Şekil 3.10.	Toplam fenolik madde analizinde ölçüm yapılan örnekler	46
Şekil 3.11.	Toplam fenolik madde yönteminde Gallik asit ile elde edilen kalibrasyon eğrisi	46
Şekil 3.12.	Örneklerdeki amino asit analizi.....	47

Şekil 4.1.	Pozitif modda HMF analizlerine yönelik elde edilen kromatogram ve spektrum	59
Şekil 4.2.	Taze sarımsaklarda belirlenen amino asitlere ait kromatogram	64
Şekil 4.3.	Siyah sarımsak üretimi sırasında oluşan 1,2,3,4-tetrahidro- β -karbolin türevlerinin oluşumu için potansiyel yollar	69
Şekil 4.4.	Taze sarımsak ekstraktına ve bazı standartlara ait HPLC kromatogramı.....	77



TABLÖLAR LİSTESİ

Tablo 2.1. Taze ve Siyah Sarımsağa ait veriler	22
Tablo 4.1. Taze sarımsakların genel bileşimleri	50
Tablo 4.2. Siyah sarımsakların genel bileşimleri	51
Tablo 4.3. Taze sarımsağın amino asit içeriği (mg/100g)	61
Tablo 4.4. Siyah sarımsağın aminoasit içeriği (mg/100g)	62
Tablo 4.5. Taze sarımsakların antioksidan kapasiteleri	66
Tablo 4.6. Siyah sarımsakların antioksidan kapasiteleri	67
Tablo 4.7. Taze sarımsakların organik asit içeriği	72
Tablo 4.8 Siyah sarımsakların organik asit içeriği	72

KISALTMALAR

ABTS	: 2,2'-azino-bis (3-ethylbenzothiazoline-6-sulphonic acid)
DAD	: Diyot Array Detektör
DPPH	: 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl
FRAP	: Ferrik iyon indirgeme antioksidan parametresi
G	Gram
HPLC	: Yüksek performanslı sıvı kromatografisi
LC-DAD-ESI-MS/MS	: Triple Quadrupole kütle spektroskopili yüksek performanslı sıvı kromatografisi
RID	: Refraktif İndeks Detektörü (Kırma İndisi Detektörü)
HPLC	High-performance liquid chromatography (Yüksek performanslı sıvı kromatografisi)
Trolox	: (+/-) 6-hidroksi-2,5,7,8-tetrametil-kroman-2-karboksilik asit
SAC	: S-allil sistein
NCI	: Ulusal Kanser Enstitüsü
AICR	: Amerikan Kanser Araştırma Enstitüsü
WHO	: Dünya Sağlık Örgütü
Se	: Selenyum
HMF	: 5-hidroksimetil furfural
3-MPA	: 3-merkaptopropionik asit
FMOAC	: 9-Florenilmetoksikarbonil
OPA	: o-fitalaldehit
DAS	: Diallyl sülfid
DADS	: Diallyl diallyl disülfid
DATS	: Diallyl trisülfid

1. GİRİŞ

Doğada bulunan fitoterapötik ajanı bazı bitkiler son zamanlarda bilim dünyasında bir hayli ilgi görmüş ve üzerinde pek çok bilimsel araştırma yapılmıştır. Bunlardan birisi de sarımsaktır. Sarımsak, gastrointestinal sistemi düzenleyen ve sindirimi destekleyen uzun süre dayanıklı bir besin kaynağıdır (Miron ve ark., 2003; Seki ve ark., 2008). Sarımsak, Liliaceae ailesinin bir üyesidir ve yaklaşık 15 cins ve 700'den fazla türü mevcuttur. Yaygın olan sarımsak türü ise *Allium sativum* L. 'dir. Sarımsağın taksonomik sınıflandırması aşağıdaki gibidir: (Habtemariam, 2019)

Alem: Plantae
Altalem: Tracheobionta
Bölüm: Magnoliophyta
Sınıf: Liliopsida
Altsınıf: Liliidae
Takım: Liliales
Aile: Liliaceae
Cins : Allium
Tür: Allium sativum L.

Şekil 1. 1. *Allium sativum* L. taksonomik sınıflandırması

Sarımsağın Orta Asya'da ortaya çıktığı ve sonra Çin'e, Yakın Doğu'ya ve Akdeniz'e yayıldığı bilinmektedir. Sarımsak, bilinen en eski bahçe bitkileri arasındadır, yaklaşık 5000 yıl önce sarımsağı kullanan kültürler olduğuna dair tarihsel kanıtlar mevcuttur. Babilde 4500 yıl önce ve Çin'de 2000 yıl önce bazı yazılarda sarımsağın kullanımının önerildiğine dair kanıtlar mevcuttur (USDA, 2006). Sarımsağın potansiyel faydalarına olan ilgi uzun zamandır mevcuttur. Pek çok eski kültür, insan sağlığı için sarımsak kullanımını önermiştir (Block 1985 , Kahn 1996). Sarımsağın tıbbi kullanımı, M.Ö 3000 yıllarına kadar uzanmaktadır (Agarwal, 1996). Babilliler, Mısırlılar, Fenikeliler, Vikingler, Çinliler, Yunanlılar, Romalılar ve Hindular sıkça sarımsağı kullanmışlardır (Krishnaswamy, 2008; Rahman, 2001; Rivlin, 2001; Block 1985).

Antik Mısırda piramitlerin inşası sırasında özellikle ağır iş yapan işçi sınıfına güç ve dayanıklılık sağlaması için sarımsak verildiğine dair bulgular mevcuttur (Moyers 1996). Mısırda 1922’de Kral Tutankhamen’in MÖ 1500’lerden kalma mezarında sarımsak dişlerinin varlığı belirlenmiştir (Green ve Polydoris 1993, Kahn 1996). Yunanistan’daki ilk Olimpiyatlar sırasında, sporcuların dayanıklılığı artırmak için, Roma’da askerlere ve denizcilere güç ve dayanıklılık sağlaması için sarımsak verildiğine dair bilgiler mevcuttur (Lawson ve Bauer, 1998 ; Green ve Polydris 1993). Çin’de sarımsak çayı ateş, baş ağrısı, kolera ve dizanteri için uzun süredir tavsiye edilmektedir (Corzomartinez ve ark., 2007). Eski Hint tıbbında sarımsak, iştahsızlık, kronik halsizlik, öksürük, cilt hastalıkları ve romatizmanın tedavisinde kullanıldığı bilinmektedir (Tucakov, 1971). 1858’de Pasteur, sarımsağın antibakteriyel etkinliğini ortaya çıkarmasıyla birlikte sarımsak I.ve II. Dünya Savaşlarında kangreni önlemek için antiseptik olarak kullanılmıştır (Kock ve Lawson, 1996).



Şekil 1. 2. Sarımsak (*Allium sativum* L.)

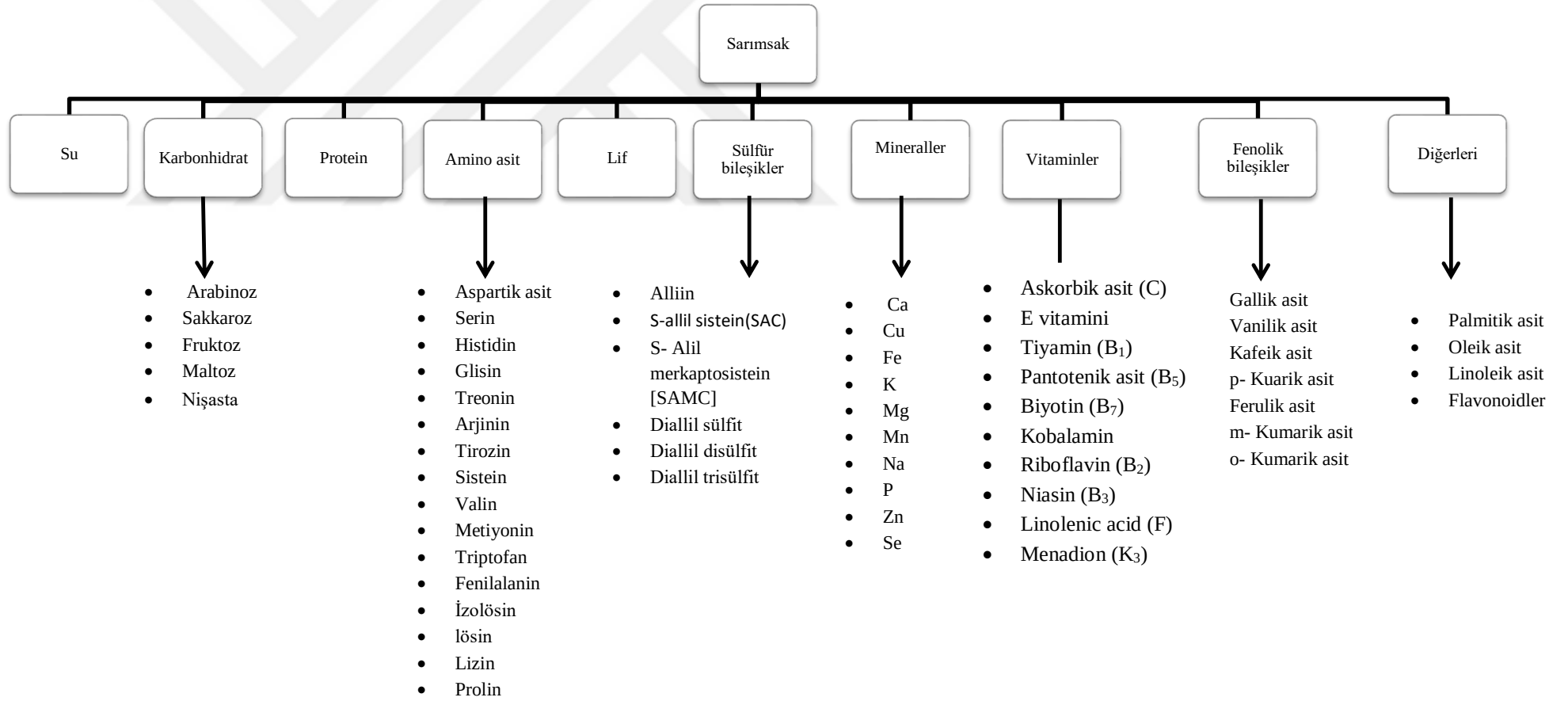
Sarımsak ülkemizin birçok bölgesinde yetiştirilen ve ülkemiz çevre koşullarına iyi adapte olabilen bir sebzedir (Vural ve ark., 2000). Günümüzde sarımsak, Batı, Güney ve Orta Asya ile Avrupa, Kuzey Afrika, Çin, Hindistan, Mısır, ABD, Meksika ve Türkiye’de yetiştirilmektedir. Dünyada, FAO 2017 verilerine göre 1.577.799 hektar alanda 28.164.055 ton sarımsak üretimi yapılmaktadır. Ülkemiz Dünya sarımsak üretiminin % 0,52’sini karşılayarak 18. sırada yer almaktadır ve 16.652 hektar alanda 148.133 ton sarımsak üretilmektedir (FAO, 2017). TÜİK 2018 verilerine göre, Türkiye’de 133.397 dekar alanda 117.688 ton sarımsak üretimi yapılmaktadır. Sarımsak üretimiyle Gaziantep 1.sırada yer alırken (20.726 ton), Kastamonu

ise 2. sırada (20.540 ton) yer almaktadır. Ülkemiz bu verilerle, sarımsakta hem üretici, hem ihracatçı hem de ithalatçı ülke konumundadır.

Kastamonu Taşköprü sarımsağı ülkemizde önemli sarımsak çeşidi olarak bilinmektedir. Taşköprü sarımsağının raf ömrü bir yıla yakın bir süredir. Taşköprü sarımsağı bileşiminde selenyum elementi bulunmaktadır ve bu element kanser riskini azaltmaktadır. Öte yandan bu çeşit mineral maddeler, vitaminler ve aminoasitler bakımından en zengin, kokusu ve aroması diğer sarımsaklara göre daha fazladır (Koyuncu, 2013).

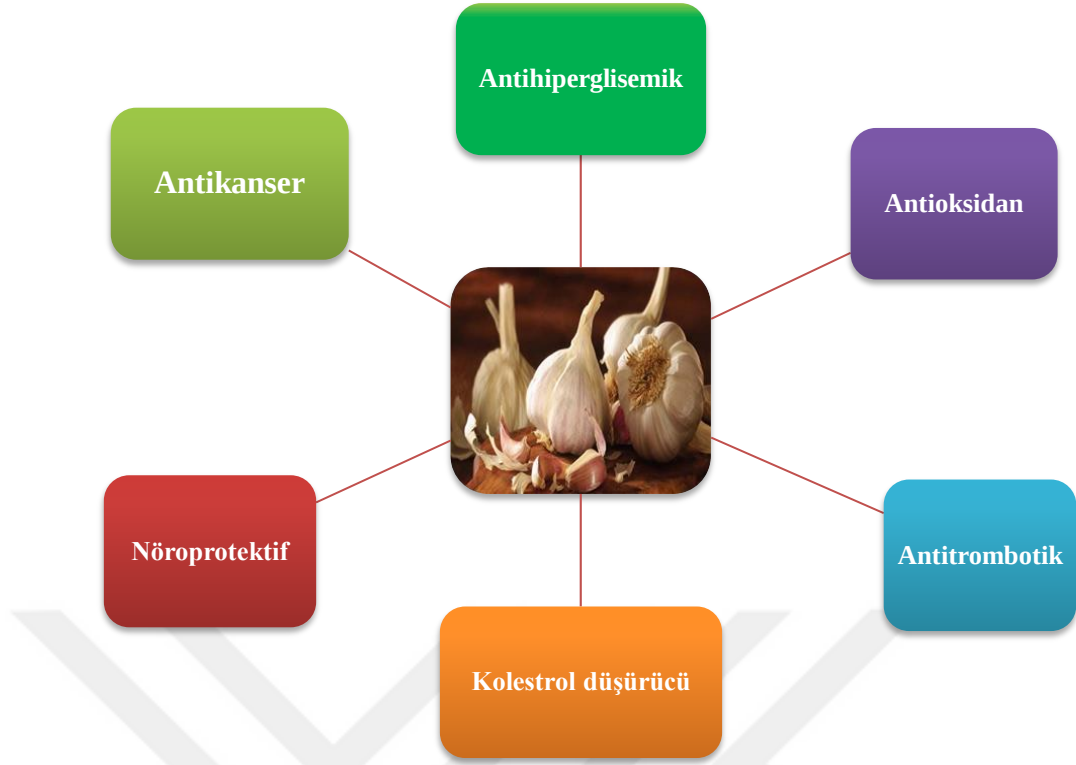
Gaziantep Araban sarımsağı iri, yapısı ile albenisi yüksek, baş kabuğu ve dış kabuk rengi beyaz, dış et rengi krem-sarı olan bir sarımsaktır. *Allium Sativum L.* türüne aittir. Selenyum elementi içermesi ve içerdği sarımsağa kokusunu veren allylpropylidisülfid miktarının yüksek olması sebebiyle Araban Sarımsağının aroması ve kokusu keskindir. Mineral madde ve vitamin açısından zengindir. Kuru madde içeriğinin yüksek olması durumunda uygun koşullarda uzun süre depolanabilir. (Türk Patent ve Marka Kurumu, 2020) .

Sarımsakta, 33 den fazla sülfürlü bileşik, çeşitli enzimler, 17 aminoasit ve selenyum gibi mineraller bulunmaktadır (Şekil 1.3). Sülfürlü bileşikler, sarımsağın keskin kokusu sarımsağın ve fonksiyonel etkilerinden sorumlu bileşiklerdir (Jangam ve ark., 2014). Sarımsakta bulunan önemli bileşenlerden bazıları allisin, alliin ve ajoen gibi kükürtlü bileşikler, kateşin, epikateşin, resveratrol, kumarik, klorojenik asit gibi antioksidan potansiyeli yüksek fenolik bileşikler, karbonhidratlar (sakkaroz ve glikoz), mineraller ve aminoasitlerdir (Raghu ve ark., 2012). Sarımsak ayrıca C vitamini, E vitamini, tiamin, riboflavin, niasin gibi bir dizi vitaminleri içerir (USDA, 2018). Sarımsakta en fazla bulunan amino asitler glutamin, asparagin ve glutamik asit, lizin, triptofan ve valindir (Lee ve Harnly, 2005).



Şekil 1. 3.Sarımsaktaki biyoaktif bileşenlerin sınıflandırması

Sarımsağın yaklaşık olarak %65'i sudur, karbonhidratlarda baskın olarak bulunan polisakkarit fruktandır ve baskın olarak bulunan monosakkarit ise sakkarozdur. Sarımsakta baskın olarak bulunan aminoasit arjinin' dir.Sarımsakta baskın olan vitamin askorbik asittir.



Şekil 1. 4. Sarımsağın (*Allium sativum L.*) insan sağlığı üzerine etkileri

Sarımsağın sağlığa faydaları sinerjik etkili çok çeşitli bileşenlerinden kaynaklanmaktadır (Amagase ve ark, 2001). Son araştırmalar sarımsağın kolesterolü ve lipiti düşürücü (Cicero ve ark., 2012; Ried ve ark., 2013; Zeng ve ark., 2013), kardiyoprotektif (Chan ve ark., 2013; Stabler ve ark., 2012), antitrombotik (Mousa, 2010), antiinflamatuvar (Kim ve ark., 2013; Schäfer ve Kaschula, 2013; Takechi ve ark., 2013), antioksidan (Chan ve ark. , 2013;Hasani-Ranjbar ve ark., 2009; Srinivasan, 2014), antitümör (Czepukojs ve ark., 2014; Ebrahimi ve ark., 2013; Schäfer ve Kaschula, 2013), antihiperglisemik (Cazzola ve ark., 2011; Ching ve ark., 2013; Kumar ve ark., 2013) ve nöroprotektif (Cemil ve ark., 2012; Chauhan, 2006; Chauhan ve Sandoval, 2007; Colín-González ve ark., 2012; Jeong ve ark.,2013; Mathew ve Biju, 2008; Ray ve ark.,2011a,b;) kardiyovasküler hastalıkları önleyici, antikanser ve kanser üzerinde iyileştirici etkilerinin olduğunu ortaya koymuştur (Jangam ve ark., 2014; Gorinstein ve ark., 2007 , Kopeć ve ark., 2013 , Nicastro, ve ark.,2015 , Schwingshackl ve ark.,2016).

Sarımsak tüketiminin kan basıncını düşürmede, aterosklerozun önlenmesinde, serum kolesterolünü azaltmada, trombosit agregasyonunda inhibisyonunda önemli etkileri mevcuttur (Chan ve ark., 2013). Birçok in vitro ve in vivo çalışmada sarımsak özütləri ve bunların bileşenlerinin olası kanser riskini önleyici etkilerinin olduğu bildirilmiştir. Sarımsağın büyük

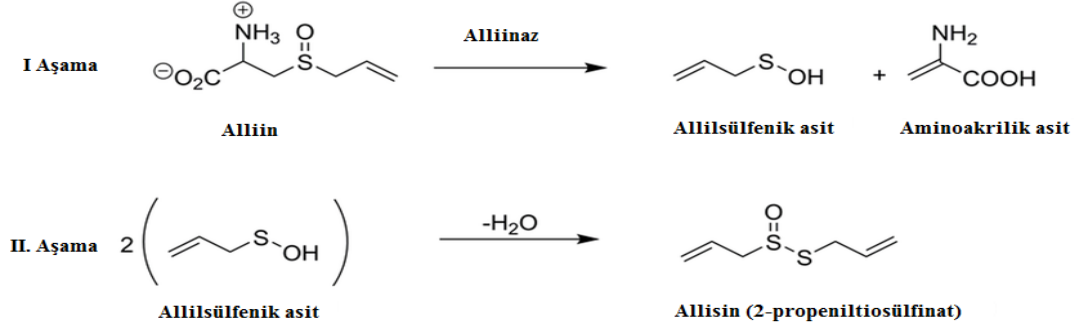
ölçüde alilsülfid türevlerinden oluşan ve antikanser özelliğe sahip çok sayıda güçlü biyoaktif bileşik içerdiği tespit edilmiştir. Jin ve ark., (2013), sarımsak tüketiminin akciğer kanserine karşı koruyucu bir etki gösterdiğini bildirmişlerdir. Huang ve ark., (2011a), sarımsak bileşeni olan diallil disülfid bileşiğinin kolon kanseri hücreleri üzerindeki antiproliferatif etkisinin olduğunu belirlemişlerdir. Mevcut deneysel veriler, sarımsağın kanser hücrelerinin oluşumunu ve gelişini engelleyici bileşiklere sahip olduğunu doğrulamaktadır. Ulusal Kanser Enstitüsü (NCI), Amerikan Kanser Araştırma Enstitüsü (AICR) ve Dünya Sağlık Örgütü (WHO) dahil olmak üzere birçok uluslararası kuruluş, diyetle sarımsak alımının kanser riskinin azalmasıyla bağlantılı olduğunu önermiştir (Surh, 2003). İnsan vücudu üzerindeki minimum yan etkileri nedeniyle, sebzeler ve meyveler mükemmel fitokimyasal kaynaklar olarak kabul edilir. Kanser kemoprevensiyonu için, meyve ve sebzelerden alınan anti-kanser fitokimyasalların kurkumin (zerdeçal), kapsaisin (acı biber), likopen (domates), resveratrol (üzüm, siyah sarımsak), sülforafan (brokoli) ve allisin (sarımsak) olduğu belirtilmektedir (Surh, 2003).

Yapılan çalışmalarda sarımsağın çok sayıda gram pozitif, gram negatif ve aside dirençli bakterilere karşı etkili olduğunu bildirilmiştir. Bunlar arasında *Salmonella*, *Escherichia coli* (Adler ve Beuchat, 2002), *Pseudomonas*, *Proteus*, *Staphylococcus aureus* (Cavallito, 1944), *Escherichia coli*, *Salmonella* (Johnson ve Vaughn, 1969), *Klebsiella* (Jezowa ve Rafinski, 1966) , *Micrococcus*, *Bacillus subtilis* (Sharma ve ark., 1977), *Clostridium* (De Witt ve ark., 1979), *Mycobacterium* (Delaha ve Garagusi, 1985) ve *Helicobacter* (O'Gara ve ark., 2000) çeşitli araştırmalarda ele alınmıştır.

Sarımsak, çok sayıda biyoaktif bileşen içerir. Sarımsak bileşenleri basitçe, kükürt içeren bileşikler ve kükürt içermeyen bileşikler olmak üzere iki gruba ayrılabilir. Sarımsağın tıbbi etkilerinin çoğu kükürlü bileşiklerden ve allisinden kaynaklanmaktadır. Sarımsağın temel aroma bileşenleri kükürt bileşikleridir bunlar diallil disülfür, alil sülfür ve diallil trisülfid gibi kükürlü bileşiklerdir (Anadón ve ark., 2016).

Sarımsaktaki en önemli biyoaktif bileşiklerden biri allisindir. Sarımsaktaki allisin varlığı ve biyolojik özellikleri ilk olarak 1944' te Chester John Cavallito ve John Hays Bailey tarafından bildirilmiş ve bundan sonra allisine “ sarımsak kalbi ” denilmiştir. Allisin üzerine çok sayıda kapsamlı araştırmalar yapılmıştır (Josling, 2007; Colín-González ve ark., 2017; Mollica ve ark.,2018). Zhu ve ark., (2012) sarımsakta bulunan ve insan sağlığı açısından son derece önemli olan allisin bileşiği, sarımsak dişlerinin mekanik zarara uğradığında ortaya çıkmaktadır. Bu

bileşik, kükürtlü bir aminoasit olan alliinin alliinaz enzimi ile parçalanması ile oluşmaktadır (Şekil 1.5). Allisin, sarımsağa özel koku ve lezzeti veren kükürtlü uçucu bir yağdır. Allisinin varlığı keskin kokusu nedeniyle kolayca anlaşılmaktadır. Allisin, aynı zamanda sarımsağın antimikrobiyel aktivite gösteren önemli bir bileşenidir.



Şekil 1. 5. Allisinin oluşum mekanizması (Wallock-Richards ve ark., 2014)

Sarımsağın yüksek besin öğeleri ve faydalı özelliklerine karşın birçok kişi keskin kokusu nedeniyle sarımsak tüketmekten kaçınması nedeniyle alternatif bir ürün olan siyah sarımsak üretimini gündeme gelmiştir. Siyah sarımsak, taze sarımsağın belirli bir süre kontrollü şartlar altında, yüksek sıcaklıkta (60-90° C) ve yüksek nemde (% 70-90) gerçekleştirilen fermentasyon yoluyla üretilmektedir. Siyah sarımsak oluşumunda bir dizi kimyasal reaksiyonlar etkilidir (Yuan ve ark., 2016; Kim ve ark., 2013a; Akan, 2014a,b; Li ve ark., 2015; Martínez-Casas, ve ark., 2017; Sato ve ark., 2006).

Siyah sarımsak uzun zamandır Uzakdoğu'da ve Tayland 'da tüketilmektedir. Son birkaç yılda, tavuk, balık, çorba ve risotto gibi yemeklerde siyah sarımsağın kullanılmasıyla birlikte, siyah sarımsağa gösterilen ilgi giderek artmaya başlamıştır (Bradley C., 2009) .



Şekil 1. 6. Siyah sarımsak

Siyah sarımsağın uzak doğu ülkelerinde, çok yaygın olarak tüketilmektedir ve dünya da gün geçtikçe siyah sarımsak ve ürünlerine olan talep artmaktadır. Siyah sarımsak, mutfaklarda, gıda endüstrisinde, alkollü içeceklerde, şekerlerde, dondurmalarda, reçellede, sosislerde, sirkelerde, ekmekte, jölede, ve yoğurtta çeşitli amaçlarla kullanılmaktadır (Kim ve ark., 2012a; Kim ve ark., 2008; Yoon ve ark., 2014; Sim ve ark., 2016; Wang ve ark., 2013; Kim ve Rho, 2011; Lee ve ark., 2010; Shin ve ark., 2008; Shin ve ark., 2010). Ayrıca, yüksek antioksidan kapasitesi nedeniyle siyah sarımsak, kozmetik endüstrisinde şampuanlarda, yüz kremlerinde, vücut sabunlarında ve cilt koruyucularında kullanılmaktadır (Kim ve ark., 2012a). Siyah sarımsağın Kore’de yaklaşık olarak yılda 94 milyon dolarlık ekonomik bir getiri sağlamaktadır. Son yıllarda Japonya ve Kore’de anti kanserojen özellikleri ve aroması ile yemeklerde aparatif gıda ve bitkisel ilaç olarak kullanılan siyah sarımsağın ABD ve İngiltere’de ticareti yapılmaya başlanmıştır (Zhang ve ark., 2014).

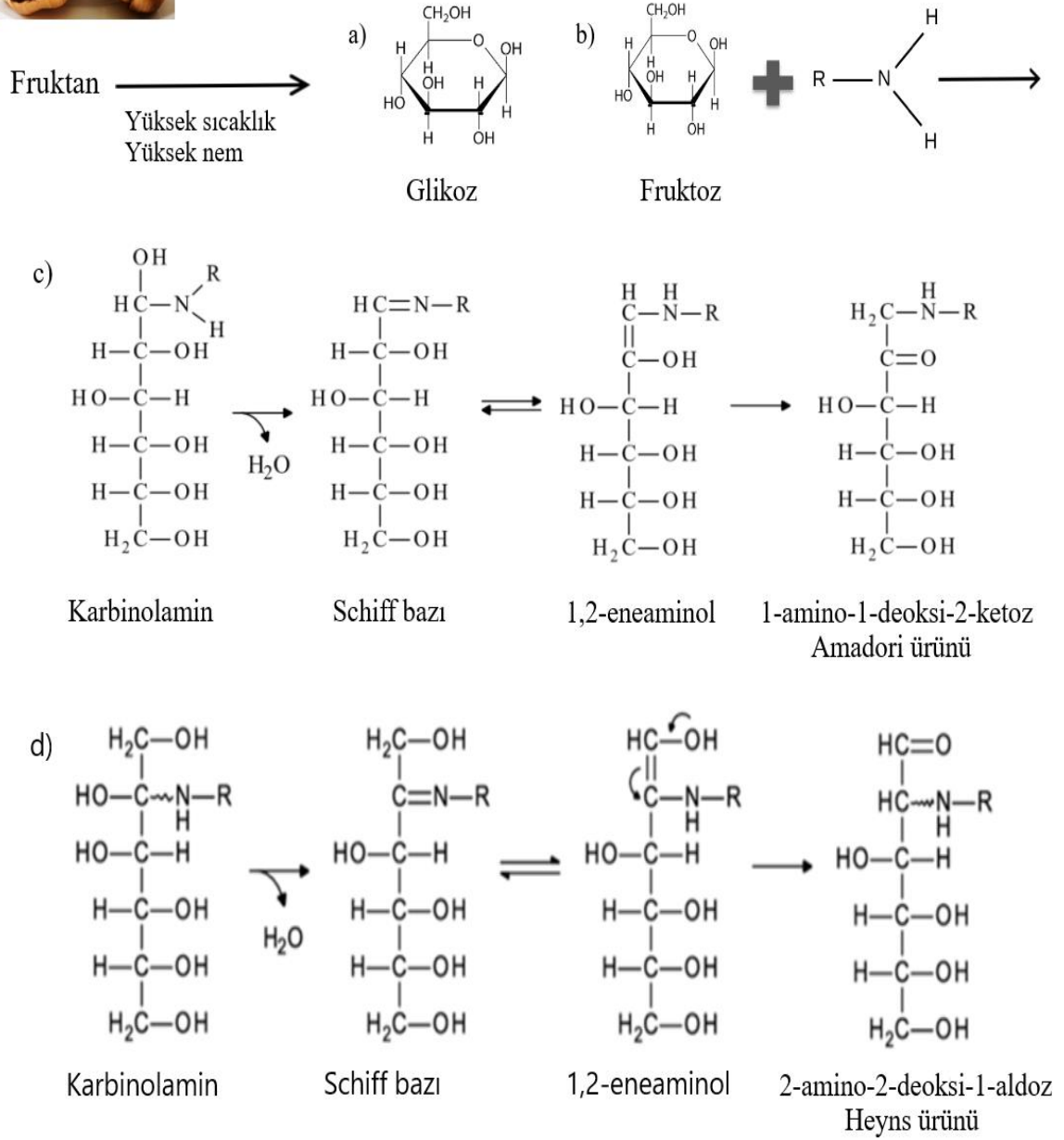
Siyah sarımsağın fermentasyon süresi sıcaklık ve neme bağlı olarak 60 güne kadar sürmekle birlikte, sarımsağın çeşidine, yetiştirilen bölgenin koşullarına, üreticilere ve üretim amacına göre bu süre farklılıklar göstermektedir. Siyah sarımsağın üretimi için standart bir üretim yöntemi mevcut değildir. Siyah sarımsağın ve ürünlerinin kalite faktörleri henüz belirlenmemiştir. Kalite endeksinin olmaması veya standartlaştırılmış siyah sarımsak üretim yönteminin olmaması siyah sarımsak endüstrisinin büyümesine engel teşkil etmektedir. Bu nedenle, siyah sarımsak endüstrisinin büyümesini sağlamak amacıyla siyah sarımsakta bulunan

yararlı bileşiklere ve fonksiyonel özelliklere dayanan siyah sarımsak için bir kalite faktörü oluşturmak gereklidir. Siyah sarımsak üretim sürecinde artan antioksidan aktivite, S-allil-sistein (SAC) ve kahverengileşmenin artması siyah sarımsakta kalite faktörleri olarak kullanılmaktadır (Manzocco ve ark., 2000, Bae ve ark., 2014). Bununla birlikte, esmerleşme ürünleriyle ilgili bilgi oldukça sınırlıdır ve birçok parametre siyah sarımsak kalitesine etki etmektedir (Manzocco ve ark., 2000).



Şekil 1. 7. Siyah sarımsakta fermentasyon süresine bağlı olarak renkte görülen değişim

Sarımsağa uygulanan ısı işlem sırasında maillard reaksiyonu olmak üzere birçok reaksiyon meydana gelmektedir. Maillard reaksiyonu sarımsağın besin içeriğini, rengini, dokusunu ve lezzetini değiştirmektedir (Yuan ve ark., 2016). Sarımsak renginin beyazdan siyaha değişim sürecinde maillard reaksiyonu önemli rol oynamaktadır. Maillard reaksiyonu, siyah sarımsak üretim sürecinde ısı işlemlerde meydana gelen bu indirgen şekerler ve aminoasitler arasında enzimatik olmayan bir esmerleşme reaksiyonudur (Wang ve ark., 2011).



Şekil 1. 8. Maillard reaksiyon mekanizması : a) glikoz, b) fruktoz, c) Amadori ürünü oluşumu, d) Heyns ürünleri oluşum mekanizması

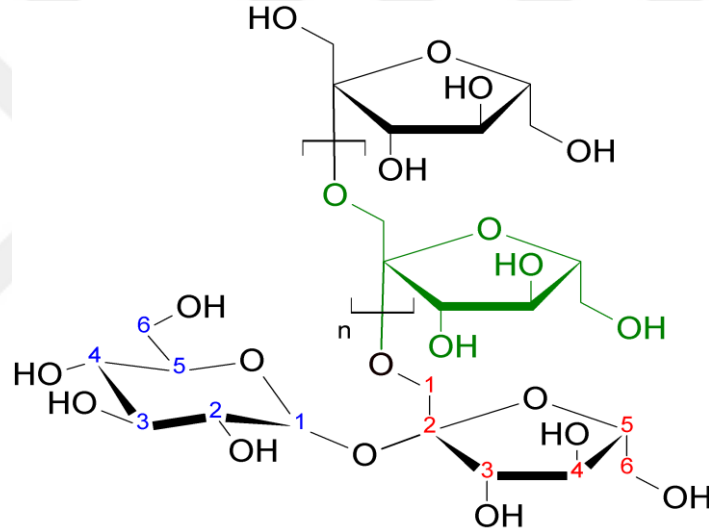
Maillard Reaksiyonları oldukça karmaşık olmakla birlikte genel olarak üç aşamada meydana gelmektedir. Maillard reaksiyonunun ilk aşamasında şeker ve aminoasitlerin kondensasyonu reaksiyonu ile birlikte yapıdan su uzaklaşmakta ve Schiff bazı oluşmaktadır (Jing ve ark., 2004; Hodge 1953; Martins ve ark., 2005; Edwards 2000; Çelebi 2006) Siyah sarımsak üretimi sırasında Amadori (1-amino-1-deoksi-2-ketoz) veya Heyns (2-amino-2-deoksi-1-aldoz)

ürünleri oluşur. 5-hidroksimetil furfural (HMF) ve 5- (hidroksimetil) -2-furoik asit (5-HMFA) gibi diğer furfural türevleri de, maillard reaksiyonun ara aşamasında oluşmaktadır. Bu bileşiklerin içeriği siyah sarımsak üretim sürecinde artmaktadır (Liang ve ark., 2015; Ríos-Ríos ve ark., 2019). Amadori ve Heyns bileşiklerinin her ikisi de Maillard reaksiyonunun ara ürünleridir; Amadori bileşikleri glikoz ve amino asitlerden oluşmaktadır, Heyns bileşikleri ise fruktoz ve amino asitlerden oluşmaktadırlar. Siyah sarımsaktaki Heyns bileşiklerinin belirlenmesi, Amadori bileşiklerinininkine kadar önemlidir, çünkü siyah sarımsaktaki glikozdan daha fazla fruktoz vardır. Ayrıca, fruktozun amino asitlerle reaksiyonu sonucunda oluşan bileşiklerin, daha fazla antioksidan kapasiteye sahip olduğu bildirilmiştir (Hwang ve ark., 2011).

HMF oluşumu siyah rengin yoğunluğu ile ilişkilidir ve yaklaşık olarak HMF 4 g/kg'a ulaştığında, sarımsak rengi siyahlaşmaktadır. Üretim işleminin sonunda siyah sarımsakta maksimum HMF miktarının yaklaşık 5 g/ kg olduğu yapılan bazı çalışmalarda tespit edilmiştir. (Zhang ve ark., 2016). HMF, gıdalarda doğal olarak bulunmayan, ancak ısıtma işlemleri sırasında şeker içeren gıdalarda oluşabilen, beş karbonlu bir halka aromatik aldehidtir. HMF, yüksek sıcaklıklarda Maillard reaksiyonu sırasında indirgen şekerler ve amino asitler arasında katalitik dehidrasyon veya asidik bir ortamda heksozun doğrudan parçalanması yoluyla oluşmaktadır. Gıdalarda HMF oluşumu büyük ölçüde sıcaklık ve pH gibi işleme ve depolanma koşullarına bağlıdır (Lansalot - Matras ve Moreau, 2003). Maillard reaksiyonu ara ürünlerinden olan HMF antioksidan özelliği olduğu yapılan çalışmalarda bildirilmektedir (Turkmen ve ark., 2006; Morales ve ark., 2001). Yapılan çalışmalarda HMF'nin antioksidan, antiskemik, kan reolojisini iyileştirme ve antityrosin enzimi etkileri, gibi farmakolojik etkileri olduğu bildirilmiştir (Li ve ark., 2010). HMF'nin antioksidan potansiyelinin yüksek olduğunu ve kanser kemopreventizasyonunda kullanılabileceğini bildirmişlerdir (Zhao ve ark., 2013) .

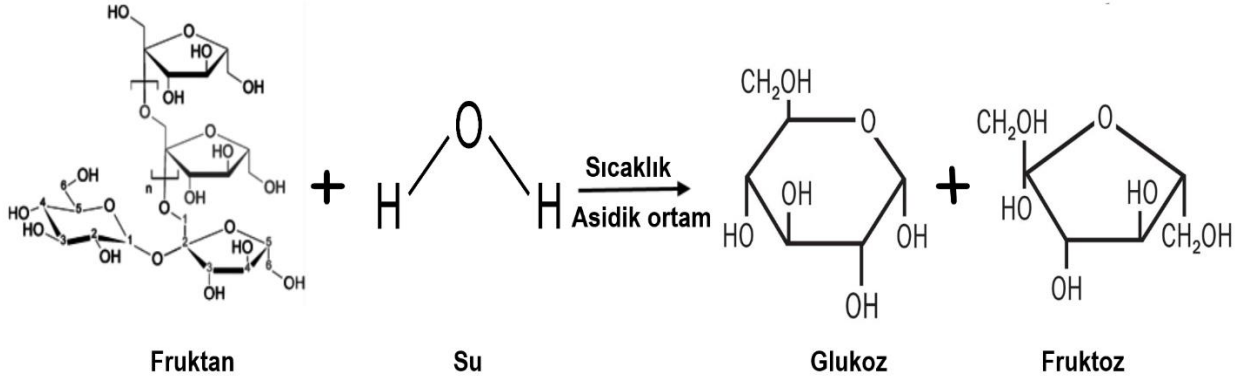
Kahverengi renkli bileşiklerin (melanoidin) oluşumu genellikle maillard reaksiyonun ileri aşamasında olmaktadır (Ríos-Ríos ve ark., 2019). Melanoidinler, kahverengi renkli, yüksek molekül ağırlığında, farklı polimerizasyon derecelerine sahip karbonhidrat bazlı ve azot içeren polimerlerdir ve genellikle gıdaların işlenmesi sırasında Maillard reaksiyonunun ileri aşamalarında olmaktadır (Borrelli ve ark., 2002). Melanoidinler, antioksidan, antimikrobiyal, prebiyotik ve antihipertansif etkiye sahiptirler (Vhangani ve Van Wyk, 2016 ; Wang ve ark., 2011).

Sarımsağın %26-30'unu karbonhidratlar oluşturmaktadır (Darbyshire ve Henry, 1981). Sarımsak polisakkariti, sarımsağın ana bileşenlerinden biridir ve son yıllarda, yapılan klinik çalışmalar, sarımsak polisakkaritinin antibakteriyel, antiinflamatuvar, antidiyabetik, anti-tümör ve anti-aging etkilerine sahip olduğunu göstermiştir (Li ve ark., 2017). Yapılan çalışmalarda sarımsaktaki polisakkaritlerin ısıtılmasının etkiyle kolayca oligosakkaritlere ve monosakkaritlere parçalandığı bildirilmiştir (Zhang ve ark., 2015). Taze sarımsak %23 oranında fruktan içermektedir. Sarımsakta bulunan fruktanlar, sarımsağın ve işlenmiş ürünlerinin kalitesini belirleyen önemli faktörlerden biridir. Fruktanlar, β -2,1 bağlarıyla bağlı fruktoz birimlerinden oluşan bir oligopolisakarit grubudur. Fruktanlar, sarımsağın kuru maddesinin % 70-80' ini oluşturan yapısal olmayan karbonhidratlardır ve asidik ortamda, yüksek sıcaklıklarda hidrolize olmaktadır (Huang, ve ark., 2011b ; Li ve ark., 2017).



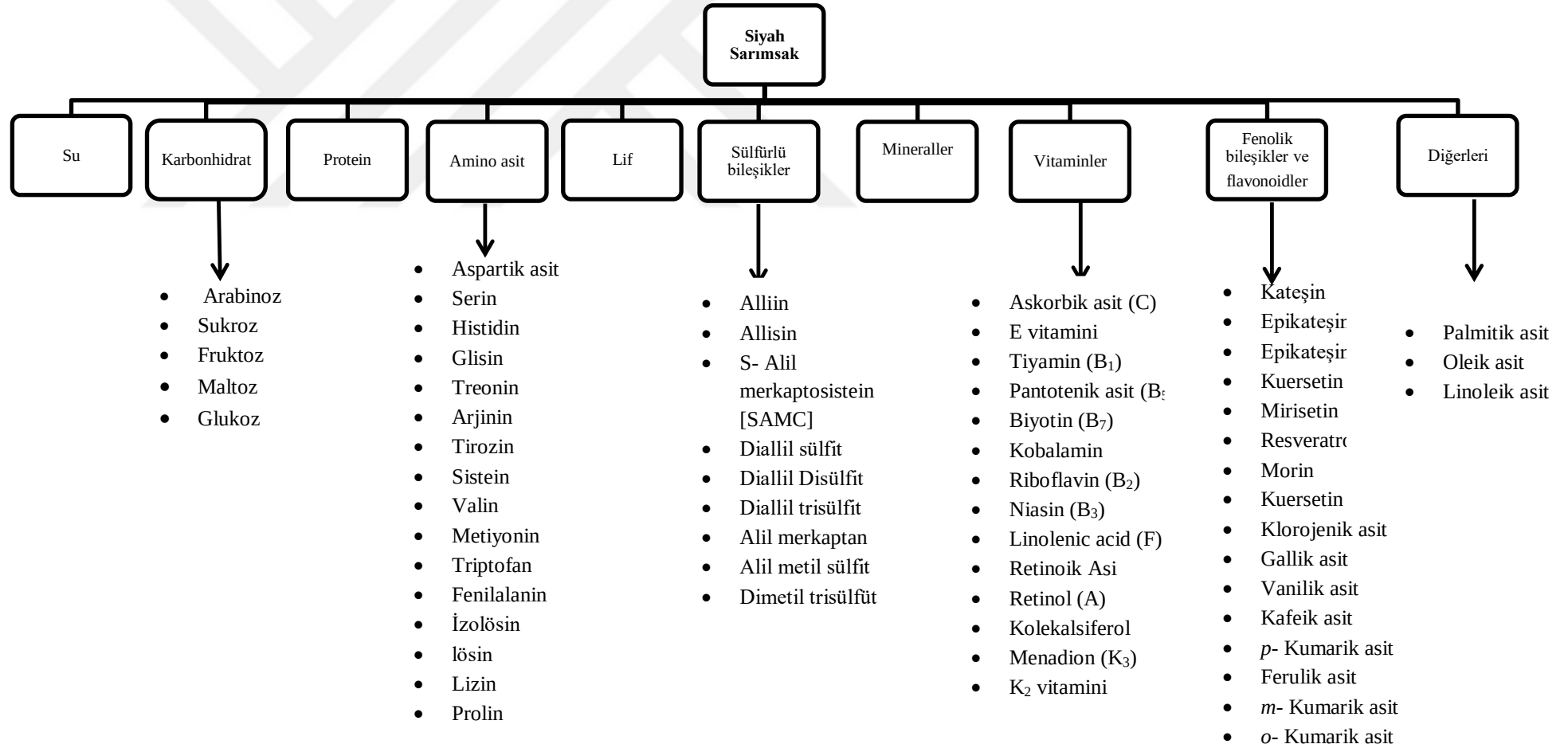
Şekil 1.9. Fruktan yapısı

Isıl işlem sırasında fruktan ve hidrolizatı etkileşime girer ve fruktanın, hemen hemen tamamı glikoz ve fruktoza hidroliz olur. Böylece siyah sarımsak daha tatlı hale gelmektedir ve doku yumuşamaktadır. Siyah sarımsaktaki sukroz içeriği taze sarımsaktakiyle neredeyse aynıdır. Bunun nedeni sukrozun fruktan'ın hidrolizinden oluşmaması ve maillard reaksiyonunda kullanılamamasıdır. Sarımsaktaki fruktandan elde edilen glikoz ve fruktoz, aminoasitler ile reaksiyona girmekte ve maillard reaksiyonu gerçekleşmektedir. Ürünün rengi taze sarımsak ile karşılaştırıldığında renk siyaha dönmekte ve siyah sarımsağın tadı taze sarımsaktan daha tatlı bir hale gelmektedir (Hofmann ve Schieberle 2000; Sanz ve ark., 2001;Yuan ve ark., 2016).



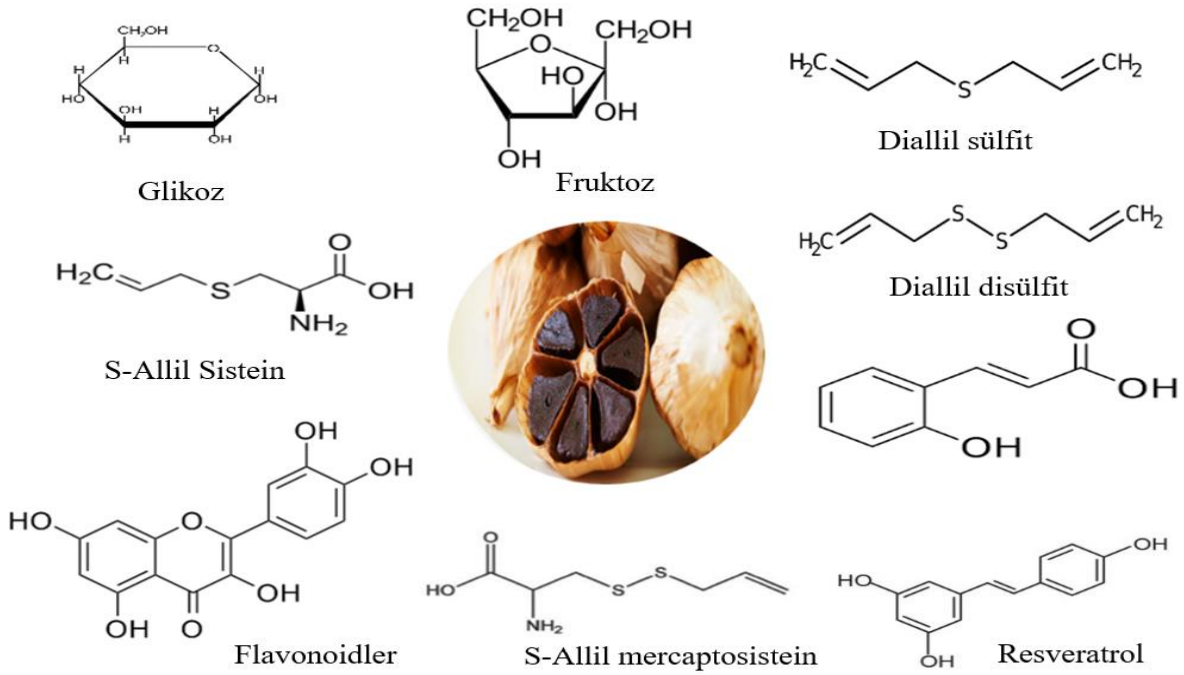
Şekil 1.10. Frukthanın hidolizi

Uygulanan fermantasyon işlemi sarımsağın karakteristik kokusunu veren alliin ve allisinin azalmasına yol açmakta böylelikle hem istenmeyen kokunun ve hem de tadındaki acılığın kaybolmasını sağlamaktadır. Siyah sarımsak, taze sarımsağa oranla yüksek oranda antioksidan aktivite göstermektedir (Zhang ve ark., 2014). Siyah sarımsakın antioksidan kapasitesi işleme sırasında artmaktadır (Nencini ve ark., 2011). Bu durum polifenoller ve flavonoidler, organosülfür bileşikleri ve hatta piruvatla ilişkilendirilmektedir (Jeong ve ark., 2016). Yalnızca koku ve lezzet olarak değil, antioksidan kapasitesi, besin içeriğiyle de beslenme takviyesinde kullanımını daha çekici hale getirmiştir (Zhang ve ark., 2014).



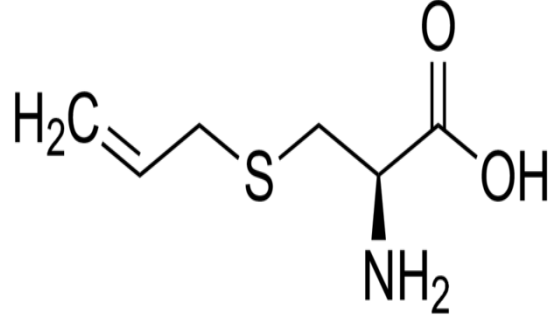
Şekil 1.11. Siyah sarımsaktaki biyoaktif bileşenlerin sınıflandırması

Siyah sarımsağın baskın olarak bulunan monosakkarit ise fruktozdur. Siyah sarımsakta baskın olarak bulunan aminoasitler arjinin, alanin dir.Sarımsakta baskın olan vitamin Pantotenik asittir (B5)



Şekil 1.12. Siyah sarımsakta bulunan bazı bileşikler

Sarımsağın da dahil olduğu, *Allium* türlerinin karakteristik bileşikler organosülfür bileşikleridir. Organosülfür bileşikler dört gruba ayrılmaktadır: sistein türevleri, sülfoksitler, tiyosülfatlar ve uçucu kükürtlü bileşikler (Molina-Calle ve ark., 2017). Sarımsağın karakteristik aromasında sorumlu olan dialil disülfür, ve dialil trisülfid bileşenleri kanser önleyici aktivite göstermektedir (Seki ve ark., 2008; Yang ve ark., 2006). Sarımsakların sağlık üzerine etkileri biyoaktif bileşiklere ve özellikle acılığa neden olan kükürtlü bileşiklere bağlanmaktadır. Siyah sarımsak üretimindeki fermantasyon aşamalarında çeşitli değişimler gerçekleşmektedir. Bu değişimlerden en önemlisi allininin fermantasyon işlemine bağlı olarak allisine değil antioksidan potansiye sahip S-allil sistein (SAC) bileşiğine dönüşmesidir (Haber ve ark., 1996; Atanasova-Goranova ve ark., 1997). SAC suda çözünebilen özellikte kükürtlü bir bileşiktir ve γ -glutamyl-S-alk(en)yl-L-sisteinin γ -glutamylin enzimatik dönüşümü sonrasında oluşmaktadır. Taze sarımsakta 20-30 mg/g dolayında olan bu bileşik fermente olmuş sarımsaklarda yaklaşık 5-6 kat artış göstermektedir (Sato ve ark., 2006; Wang ve ark., 2010). SAC oluşumunu düzenleyen γ -GTP'nin etkinliği, siyah sarımsak üretim sürecinde sıcaklıktan etkileyen en önemli faktörlerden biri olarak kabul edilir (Hanum ve ark., 1995).



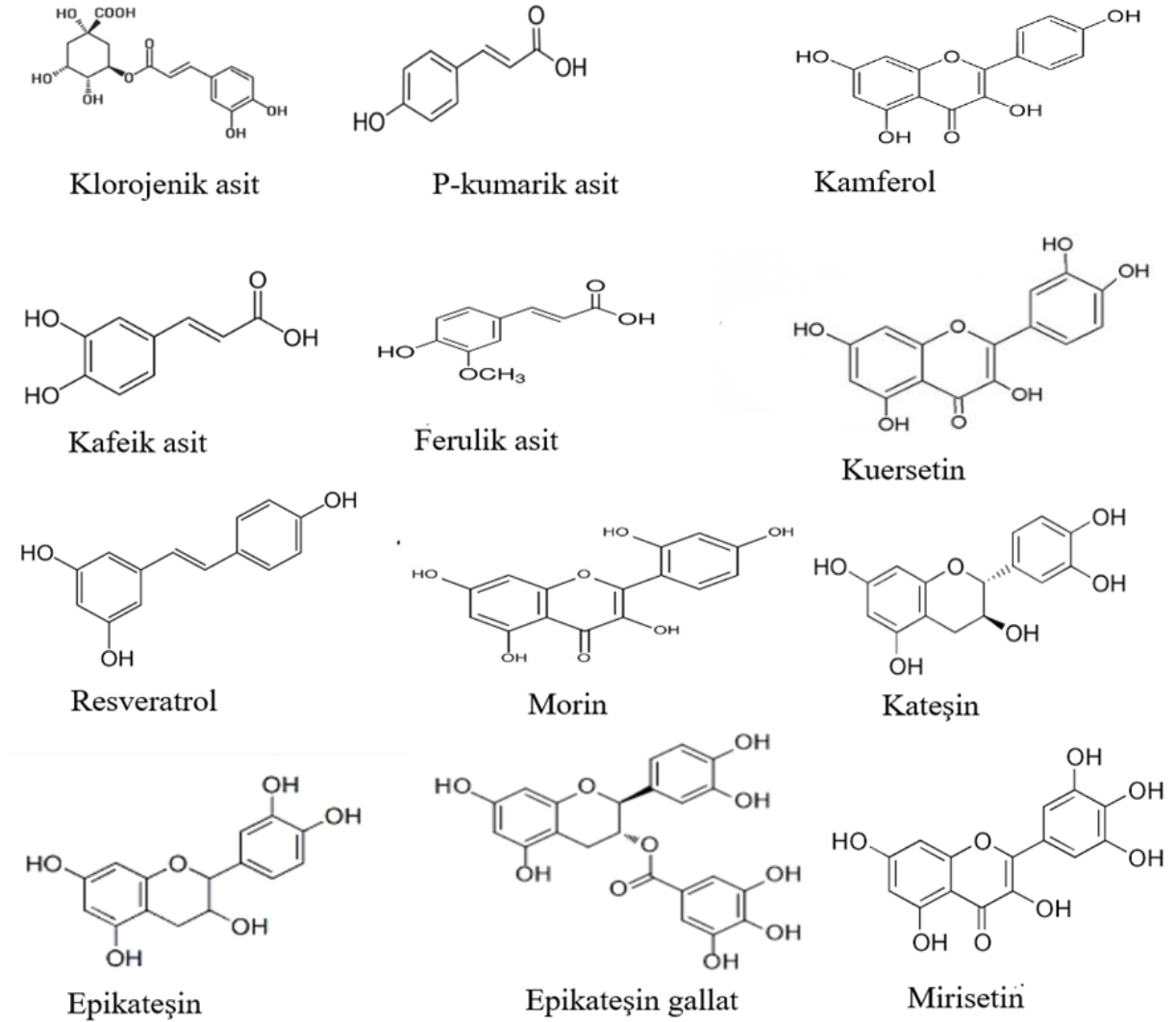
Şekil 1.13. S-allil sistein (SAC) bileşiği

SAC, antioksidan, antikanserojen aktivitesi ve karaciğer rahatsızlıklarında etkili olmasından dolayı tıbbi uygulamalarda kullanılan önemli bileşiktir (Sobenin ve ark., 2010). SAC, belirli pH ve sıcaklık koşulunda kararludur (Peng ve ark., 1996). SAC, siyah sarımsakta bulunan en önemli biyoaktif bileşiklerden biridir ve siyah sarımsağın farmakolojik etkilerinin oluşmasında önemli bir rol oynamaktadır (Bae ve ark., 2012; Wang ve ark., 2011). Oksidasyon, serbest radikaller, kanser, kardiyovasküler hastalıklar ve nöronal dejenerasyon hastalıklarına karşı koruyucu etkileri vardır (Kim ve ark., 2001 ; Amagase, 2006 ; Wang ve ark., 2010 ; Rojas ve ark., 2011).

Çiğ sarımsak 20-30 µg / g SAC içerirken siyah sarımsakta SAC miktarı yaklaşık 5-6 kat daha yüksektir (Bae ve ark., 2012; Wang ve ark., 2012). Fermantasyon sürecinde S-allil sistein ve diallil sülfid (DAS), diallil diallyl disülfid (DADS), diallil trisülfid (DATS), dithiins ve ajoene bileşiklerine dönüşmektedir (Amagase, 2006). Fermantasyondan sonra SAC artış göstermekte ve 40 günün sonunda miktarı 24µg/g'den 194µg/g dolayına yükselmektedir. Glutamil-S-allil-L-sistein (GSAC), SAC'ın öncül maddesi olduğu düşünülmekte, fermantasyon sürecinde GSAC azalmakta 748µg/g'den 247µg/g'ye düşmekte ve GSAC bileşiği SAC'a dönüşmektedir (Corzo ve ark., 2007; Imai ve ark., 1994).

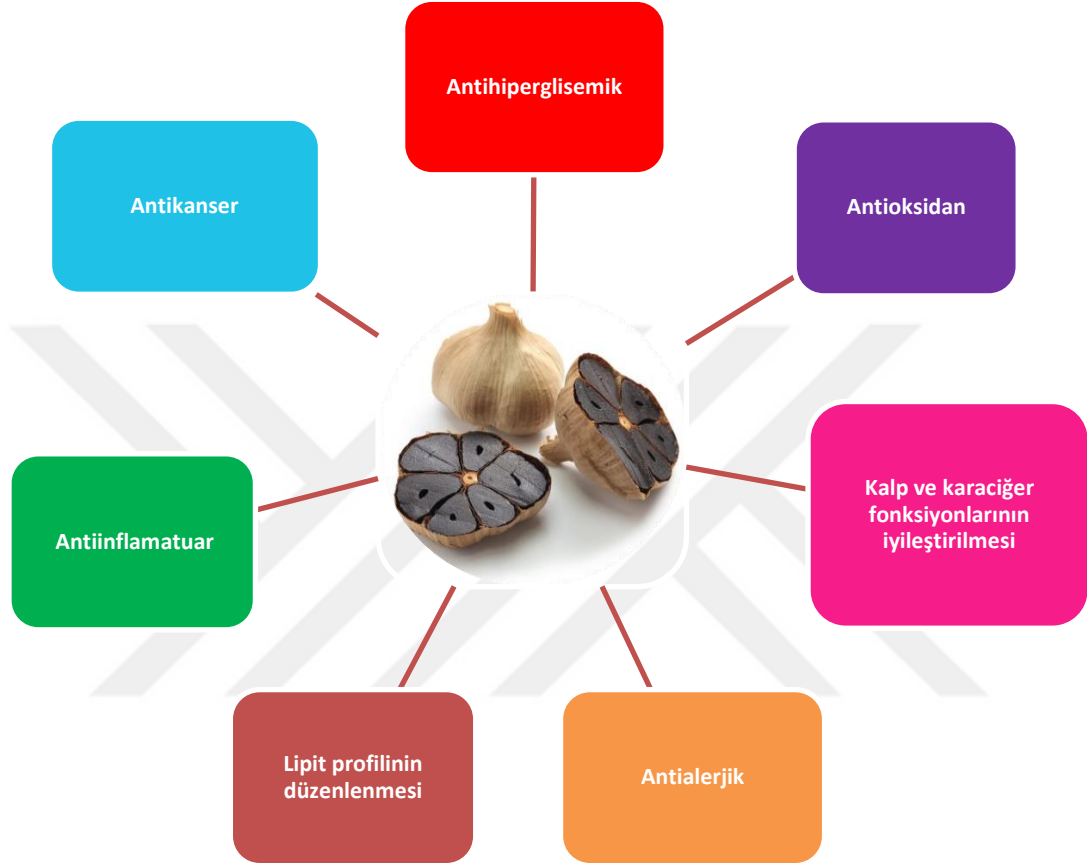
Siyah sarımsakta fenolik, organik kükürt bileşikleri, β-karbolin alkaloidleri ve melanoidin gibi biyoaktif bileşenler bulunmaktadır (Matsutomo ve ark., 2013). Sarımsakta bulunan ve önemli fonksiyonel özellikleri olan bir diğer bileşik grubu ise fenolik bileşiklerdir (Lanzotti, 2006; Kim ve ark., 2013). Bir aromatik halkaya doğrudan bağlı bir veya daha fazla hidroksil grubuna sahip olan bileşiklere fenolik bileşikler denir (Vermerris ve Nicholson, 2006). Fenolik bileşikler sekonder metabolitlerdir, bilinen birçok biyolojik özelliğe ve farmakolojik etkiye sahiptirler (Bourgaud ve ark., 2001; Dai ve Mumper, 2010; Kammerer ve ark., 2014;

Velderrain-Rodríguez ve ark., 2014). Gıda bileşeni olarak fenolik bileşikler; insan sağlığı açısından faydaları, tat koku ve renk oluşumunda etkileri, antimikrobiyel ve antioksidatif etki göstermesi gibi etkilerinden dolayı önemlidirler. Antioksidan etki fenol halkasında –OH grubu sayısı arttıkça artmaktadır ve aynı bileşiklerin meta-, orta-, ve para- sırası ile yükselmektedir (Acar ve ark., 2014). Fenolik asitler, öncelikle antioksidan ve antienflamatuar özellikleri nedeniyle insan sağlığının iyileşmesine katkıda bulunur kardiyovasküler hastalıkların ve çeşitli kanserlerin önlenmesinde yardımcı olur oksidatif hastalıklarına karşı koruma sağlar ve antimikrobiyal, antimutajenik, hipoglisemik ve anti-trombosit etki sergilerler (Saxena, ve ark., 2012; Tresserra-Rimbau ve ark., 2014; Goleniowski, ve ark., 2013). Taze sarımsağın başlıca polifenoller hidroksisinnamik asit türevleridir (Kim ve ark., 2013).



Şekil 1.14. Siyah sarımsakta bulunan fenolik bileşikler

Daha önce yapılan çalışmalarda siyah sarımsağın biyolojik etkileri tespit edilmiştir. Siyah sarımsak, antioksidan, antialerji, antidiyabet, anti-enflamasyon ve antikanser etkileri gibi fonksiyonları olduğu tespit edilmiştir (Banerjee ve ark., 2003; Jeong ve ark., 2016; Kimura ve ark., 2017).



Şekil 1.15. Siyah sarımsağın insan sağlığı üzerine etkileri

Siyah sarımsak sülfürlü bileşikler, polifenoller, alkaloidler, HMF, melanoidinler, polisakkaritler ve 2-linoleoilgliserol gibi anti-enflamatuar maddeler açısından zengin olmakla birlikte güçlü anti-enflamatuar aktivite göstermektedir. Siyah sarımsak taze sarımsaktan daha yüksek in vitro ve in vivo antioksidan ve anti-inflamatuar aktiviteler sergiler. Karaciğer ve kalp üzerinde koruyucu etki göstermektedir (Qiu ve ark., 2020). Siyah sarımsağın hafıza ve sinir sistemi üzerinde faydalı etkiler gösterdiği ve oksidatif stresi azalttığı belirlenmiştir (Hermawati, ve ark., 2015 ; Yang, 2011). Siyah sarımsaklar, antialerjik aktivite ve antidiyabetik etki göstermektedir (Kim ve ark., 2012b; Jung ve ark., 2011).

Jung ve ark., (2011) siyah sarımsağın hafif hiperkolesterolemi hastalarında kan lipit profillerini iyileştirebileceğini belirlemişlerdir. Altmış katılımcının yer aldığı çalışmada iki grup oluşturulmuş, bir gruba 6 g siyah sarımsak, diğer gruba ise her sabah ve akşam 12 hafta boyunca yemekten önce günde iki kez plasebo verilmiş. Siyah sarımsak grubu, trigliserit, LDL kolesterol, total kolesterol veya serbest yağ asidi düzeylerinde, plasebo grubuyla karşılaştırıldığında anlamlı bir farklılık göstermemiş ama çalışmanın sonunda plasebo grubuyla karşılaştırıldığında HDL kolesterol seviyesinin arttığı belirlenmiştir. Serum apo B (aterojenik lipoprotein), koroner arter hastalığı için bir öngörüdür ve risk faktörüdür. Siyah sarımsak takviyesi serum apo B'yi anlamlı derecede azalttığı belirlenmiştir (Jung ve ark., 2011; Davidson, 2009). Yapılan diğer çalışmalarda siyah sarımsak ekstraktının HDL'yi arttığı ve LDL'yi azalttığı saptanmıştır. Penn Eyalet Üniversitesi'nde yapılan çalışmaya göre, SAC'ın kolesterol sentezini inhibe ettiğini ortaya koymuştur (Liu ve ark., 2018). Siyah sarımsaklar, antialerjik aktivite ve antidiyabetik etki göstermektedir (Kim ve ark., 2012b; Jung ve ark., 2011). Yapılan diğer bir çalışmada sarımsak özütlerinin, insülin direncinin azaltılmasında etkili olduğu bildirilmiştir ve etki, alliin, allisin, dialil disülfid, dialil trisülfid, dialil sülfid, S-alil sistein, ajoen ve alil merkaptan bileşiklerine dayandırılmıştır (Padiya ve Banerjee, 2013). Siyah sarımsak aynı zamanda obeziteye karşı koruyucu etki göstermekle birlikte UV ışınlarının zararlı etkilerinden cildi korumaktadır (Kim ve ark., 2012a; Jung ve ark., 2011).

Yapılan çalışmalarda siyah sarımsağın anti-septik ve antialerjik etkilere sahip olduğu ve bazı siyah sarımsak fraksiyonunun, siyah sarımsağın ham ekstraktından daha fazla antialerjik aktiviteye sahip olduğu belirlenmiştir (Kim ve ark., 2014 ; Yoo ve ark., 2014). Daha önce yapılan çalışmalar, sarımsağın kanser hücrelerini üzerine etkili bileşenlere sahip olduğunu doğrulamaktadır (Jin ve ark., 2013). Ulusal Kanser Enstitüsü (NCI), Amerikan Kanser Araştırma Enstitüsü (AICR) ve Dünya Sağlık Örgütü (WHO) dahil olmak üzere birçok uluslararası kuruluş, diyetle sarımsak alımının kanser riskinin azalmasıyla bağlantılı olduğunu bildirmiştir (Surh, 2003).

Bu çalışmada ülkemizde en fazla yetiştirilen sarımsak çeşitleri olan Gaziantep Araban, Kastamonu Taşköprü taze sarımsakları ve piyasada ticari olarak satılan 5 farklı siyah sarımsağın;

- I. Genel bileşim özellikleri titrasyon asitliği, protein, şeker, nem miktarı, toplam fenolik madde miktarı, antioksidan potansiyelinin ve değişimlerin belirlenmesi ,

- II. Literatürde sınırlı çalışmanın olduğu organik asit bileşimi, şeker bileşimi, amino asit içeriği ve fenolik bileşiklerin HPLC ile karakterize edilmesi ve değişimlerin belirlenmesi,
- III. Sınırlı çalışmanın bulunduğu biyoaktif bileşiklerinin belirlenmesi, potansiyelinin saptanması,
- IV. Maillard reaksiyonunun önemli bir indikatörü olan HMF'nin miktarının LC-DAD-ESI-MS/MS ile belirlenmesi amaçlanmıştır.



2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

2.1. Taze ve Siyah Sarımsağın Genel Bileşimi

2.1.1. Taze ve Siyah Sarımsakların Nem ve Kuru Madde İçerikleri

Artık ve ark., (1994) yaptığı çalışmada Kastamonu sarımsağının kuru madde miktarının %37.30-41.10 arasında değişim gösterdiğini ve ortalama % 36.90 olduğunu bildirmişlerdir. Kutlu ve ark., (2018) Tunceli dağ sarımsağının özellikleri belirlediği çalışmada sarımsağın kuru madde miktarını %38.08 olarak belirlemişlerdir. Artık ve ark., (1994) yaptığı çalışmada Kastamonu sarımsağının nem miktarı %58.90-62.70 arasında değişim gösterdiğini ve ortalama nem miktarının %60.92 olduğunu bildirmişlerdir. Choi ve ark., (2014) taze ve siyah sarımsağın fizikokimyasal ve antioksidan özelliklerini araştırdığı çalışmada nem miktarını %64.21 olarak saptamıştır. Botas ve ark., (2009) taze ve siyah sarımsağın fiziksel, kimyasal özelliklerini inceledikleri çalışmada, siyah sarımsağın nem miktarının %54 olduğunu ve taze sarımsağın % 62 nem içeriğine sahip olduğu belirlemişlerdir.

Kang 'ın (2016), farklı ısı işlem basamaklarından sonra siyah sarımsağın fizikokimyasal özelliklerini belirlediği çalışmada, taze sarımsağın nem miktarı % 62.31 iken farklı ısı işlem basamaklarında siyah sarımsağın nem içeriğinin % 58.48 ile % 39.03 arasında değişim gösterdiğini belirlemiştir. Choi ve ark., (2008) siyah sarımsağın fizikokimyasal özelliklerini incelediği çalışmada taze sarımsağın nem içeriğini % 66.6 siyah sarımsağın nem içeriğini % 58.2 olarak belirlemişlerdir. Zhang, ve ark., (2016) nem içeriği % 45 ile % 54 aralığında bulunan siyah sarımsakların, uygun bir siyah sarımsağın esnek ve çiğnenebilir bir dokunun geliştirilmesine yarar sağladığını, nem içeriği % 35'in altına düştüğünde, siyah sarımsağı yemenin çok zor haline geldiğini bildirmişlerdir. 80 °C' de üretilen siyah sarımsağın çok kuru olduğunu ve kalitesinin iyi olmadığını bildirmişlerdir. 90 °C'de üretilen siyah sarımsakta bir yanık kokusunun olduğunu ve yapının çok sert olduğunu bildirmişlerdir.

Tablo 2.1. Taze ve Siyah Sarımsağa ait veriler

Taze Sarımsak				Siyah Sarımsak	
	Miktar	Referans	Miktar	Zaman	Referans
Nem miktarı (%)	64.21	Choi ve ark., 2014	29.88	70°C, % 90 nem, 35 gün	Choi ve ark., 2014
	72.42	Resende Nassur ve ark., 2018	79.42	67° C ve % 90 nem,22 gün	Resende Nassur ve ark., 2018
	65.31	Liu ve ark., 2018	37.12	60-80 ° C,% 70-95 nem 50 gün	Liu ve ark., 2018
	62.31	Kang 2016	58.48	90° C , % 100 nem 34 saat (1.adım)	Kang 2016
	64.37	Boonpeng ve ark., 2014	55.52	60° C , % 60 nem 6 saat (2.adım)	Kang 2016
			53.75	75° C , % 70 nem 48 saat (3.adım)	Kang 2016
			39.03	70° C , % 60 nem 60 saat (4.adım)	Kang 2016
			43.06	65° C , % 50 nem 192 saat (5.adım)	Kang 2016
Toplam asitlik	33.61 (g/kg)	Zhang ve ark., 2015	33.61(g/kg)	60°C, % 80 nem, 69 gün	Zhang ve ark., 2015
	0.40 (mg /kg)	Choi ve ark., 2014	37.50 (g/kg)	70°C, % 80 nem, 30 gün	Zhang ve ark., 2015
			30.96 (g/kg)	80°C, % 80 nem, 15 gün	Zhang ve ark., 2015
			36.37 (g/kg)	90°C, % 80 nem, 9 gün	Zhang ve ark., 2015
			1.30 (mg /kg)	70°C, % 90 nem, 7 gün	Choi ve ark., 2014
			1.50 (mg /kg)	70°C, % 90 nem, 14 gün	Choi ve ark., 2014
			1.70 (mg /kg)	70°C, % 90 nem, 21 gün	Choi ve ark., 2014
			2.30 (mg /kg)	70°C, % 90 nem, 28 gün	Choi ve ark., 2014
pH			2.60 (mg /kg)	70°C, % 90 nem, 35 gün	Choi ve ark., 2014
	6.33	Choi ve ark., 2014	5.49	70°C, % 90 nem, 7 gün	Choi ve ark., 2014
	6.29	Kang ve ark., 2016	4.41	70°C, % 90 nem, 14 gün	Choi ve ark ., 2014
	6.09	Boonpeng ve ark., 2014	4.22	70°C, % 90 nem, 21 gün	Choi ve ark ., 2014
	5.47	Artık ve ark., 1994	4.07	70°C, % 90 nem, 28 gün	Choi ve ark., 2014
	6.9	Artık ve ark., 1994	3.75	70°C, % 90 nem, 35 gün	Choi ve ark., 2014
			5.27	90° C , % 100 nem 34 saat (1.adım)	Kang ve ark., 2016
			4.93	60° C , % 60 nem 6 saat (2.adım)	Kang ve ark., 2016
			4.40	75° C , % 70 nem 48 saat (3.adım)	Kang ve ark., 2016
			4.01	70° C , % 60 nem 60 saat (4.adım)	Kang ve ark., 2016
			4.22	65° C , % 50 nem 192 saat (5.adım)	Kang ve ark., 2016

Taze Sarımsak			Siyah Sarımsak		
Miktar		Referans	Miktar	Zaman	Referans
Toplam asitlik	33.61 (g/kg) 0.40 (mg /kg)	Zhang ve ark., 2015 Choi ve ark., 2014	33.61(g/kg) 37.50 (g/kg) 30.96 (g/kg) 36.37 (g/kg) 1.30 (mg /kg) 1.50 (mg /kg) 1.70 (mg /kg) 2.30 (mg /kg) 2.60 (mg /kg)	60°C, % 80 nem, 69 gün 70°C, % 80 nem, 30 gün 80°C, % 80 nem, 15 gün 90°C, % 80 nem, 9 gün 70°C, % 90 nem, 7 gün 70°C, % 90 nem, 14 gün 70°C, % 90 nem, 21 gün 70°C, % 90 nem, 28 gün 70°C, % 90 nem, 35 gün	Zhang ve ark., 2015 Zhang ve ark., 2015 Zhang ve ark., 2015 Zhang ve ark., 2015 Choi ve ark., 2014 Choi ve ark., 2014 Choi ve ark., 2014 Choi ve ark., 2014 Choi ve ark., 2014
HMF	-	Li ve ark., 2015	0.23 g/kg 1.88g/kg 4.32 g/kg 4.82 g/kg 4.08 g/kg	60°C, % 80 nem, 69 gün 70°C, % 80 nem, 30 gün 80°C, % 80 nem, 15 gün 90°C, % 80 nem, 9 gün	Li ve ark., 2015 Zhang ve ark., 2015 Zhang ve ark., 2015 Zhang ve ark., 2015 Zhang ve ark., 2015
İndirgen Şeker	1.52 g/kg 5.9 g/kg kuru madde	Choi ve ark 2014 Martínez-Casas ve ark., 2017	2.73 g/kg 12.42 g/kg 15.96 g/kg 15.98 g/kg 16.07 g/kg 335.21 g/kg 357.96 g/kg 348.93 g/kg 154.91 g/kg 472.4 g/kg kuru madde	70°C, % 90 nem, 7 gün 70°C, % 90 nem, 14 gün 70°C, % 90 nem, 21 gün 70°C, % 90 nem, 28 gün 70°C, % 90 nem, 35 gün 60°C, % 80 nem, 69 gün 70°C, % 80 nem, 30 gün 80°C, % 80 nem, 15 gün 90°C, % 80 nem, 9 gün -	Choi ve ark 2014 Choi ve ark 2014 Choi ve ark 2014 Choi ve ark 2014 Choi ve ark 2014 Zhang ve ark., 2015 Zhang ve ark., 2015 Zhang ve ark., 2015 Zhang ve ark., 2015 Martínez-Casas ve ark, 2017
Arabinoz	51.11 mg\100g	Kang ve ark., 2016	18.45 mg\100g 33.04 mg\100g 73.13 mg\100g 148.36 mg\100g 114.46 mg\100g	90° C , % 100 nem 34 saat (1.adım) 60° C , % 60 nem 6 saat (2.adım) 75° C , % 70 nem 48 saat (3.adım) 70° C , % 60 nem 60 saat (4.adım) 65° C , % 50 nem 192 saat (5.adım)	Kang ve ark., 2016 Kang ve ark., 2016 Kang ve ark., 2016 Kang ve ark., 2016 Kang ve ark., 2016

Taze Sarımsak			Siyah Sarımsak		
Miktar	Referans		Miktar	Zaman	Referans
Fruktoz	31.40 mg\100g	Kang ve ark., 2016	486.75 mg\100g	90° C , % 100 nem 34 saat (1.adım)	Kang ve ark., 2016
			1181.31 mg\100g	60° C , % 60 nem 6 saat (2.adım)	Kang ve ark., 2016
			2751.34 mg\100g	75° C , % 70 nem 48 saat (3.adım)	Kang ve ark., 2016
			3873.98 mg\100g	70° C , % 60 nem 60 saat (4.adım)	Kang ve ark., 2016
			3383.23 mg\100g	65° C , % 50 nem 192 saat (5.adım)	Kang ve ark., 2016
Fruktoz	31.40 mg\100g	Kang ve ark., 2016	486.75 mg\100g	90° C , % 100 nem 34 saat (1.adım)	Kang ve ark., 2016
			1181.31 mg\100g	60° C , % 60 nem 6 saat (2.adım)	Kang ve ark., 2016
			2751.34 mg\100g	75° C , % 70 nem 48 saat (3.adım)	Kang ve ark., 2016
			3873.98 mg\100g	70° C , % 60 nem 60 saat (4.adım)	Kang ve ark., 2016
			3383.23 mg\100g	65° C , % 50 nem 192 saat (5.adım)	Kang ve ark., 2016
Glukoz	16.65 mg\100g	Kang ve ark., 2016	49.23 mg\100g	90° C , % 100 nem 34 saat (1.adım)	Kang ve ark., 2016
			53.94 mg\100g	60° C , % 60 nem 6 saat (2.adım)	Kang ve ark., 2016
			120.91 mg\100g	75° C , % 70 nem 48 saat (3.adım)	Kang ve ark., 2016
			492.06 mg\100g	70° C , % 60 nem 60 saat (4.adım)	Kang ve ark., 2016
			221.85 mg\100g	65° C , % 50 nem 192 saat (5.adım)	Kang ve ark., 2016
Sakkaroz	181.72 mg\100g	Kang ve ark., 2016	196.92 mg\100g	90° C , % 100 nem 34 saat (1.adım)	Kang ve ark., 2016
			289.08 mg\100g	60° C , % 60 nem 6 saat (2.adım)	Kang ve ark., 2016
			306.89 mg\100g	75° C , % 70 nem 48 saat (3.adım)	Kang ve ark., 2016
			120.63 mg\100g	70° C , % 60 nem 60 saat (4.adım)	Kang ve ark., 2016
			242.87 mg\100g	65° C , % 50 nem 192 saat (5.adım)	Kang ve ark., 2016
Maltoz	11.66 mg\100g	Kang ve ark., 2016	3.16 mg\100g	90° C , % 100 nem 34 saat (1.adım)	Kang ve ark., 2016
			19.60 mg\100g	60° C , % 60 nem 6 saat (2.adım)	Kang ve ark., 2016
			23.69 mg\100g	75° C , % 70 nem 48 saat (3.adım)	Kang ve ark., 2016
			91.01 mg\100g	70° C , % 60 nem 60 saat (4.adım)	Kang ve ark., 2016
			48.18 mg\100g	65° C , % 50 nem 192 saat (5.adım)	Kang ve ark., 2016

Taze Sarımsak			Siyah Sarımsak		
Miktar		Referans	Miktar	Zaman	Referans
Aspartik asit	14.66 mg / 100 g	Liu, Zhang ve ark., 2018 Choi ve ark., 2014	30.81 mg / 100 g	60–80 ° C, % 70–95 nem, 50 gün	Liu, Zhang ve ark., 2018 Choi ve ark., 2014 Choi ve ark., 2014 Choi ve ark., 2014 Choi ve ark., 2014 Choi ve ark., 2014
	90.12 mg / 100 g		117.50 mg / 100 g	70°C, % 90 nem, 7 gün	
			64.53 mg / 100 g	70°C, % 90 nem, 14 gün	
			62.43 mg / 100 g	70°C, % 90 nem, 21 gün	
			61.65 mg / 100 g	70°C, % 90 nem, 28 gün	
			60.19 mg / 100 g	70°C, % 90 nem, 35 gün	
Glutamik asit	60.5 mg / 100 g	Liu, Zhang ve ark., 2018 Choi ve ark., 2014	38.52 mg / 100 g	60–80 ° C, % 70–95 nem, 50 gün	Liu, Zhang ve ark., 2018 Choi ve ark., 2014 Choi ve ark., 2014 Choi ve ark., 2014 Choi ve ark., 2014 Choi ve ark., 2014
	286.60 mg / 100 g		128.87 mg / 100 g	70°C, % 90 nem, 7 gün	
			112.81 mg / 100 g	70°C, % 90 nem, 14 gün	
			108.11 mg / 100 g	70°C, % 90 nem, 21 gün	
			101.88 mg / 100 g	70°C, % 90 nem, 28 gün	
			100.11 mg / 100 g	70°C, % 90 nem, 35 gün	
Serin	75.06 mg / 100 g	Liu, Zhang ve ark., 2018 Choi ve ark., 2014	41.28 mg / 100 g	60–80 ° C, % 70–95 nem, 50 gün	Liu, Zhang ve ark., 2018 Choi ve ark., 2014 Choi ve ark., 2014 Choi ve ark., 2014 Choi ve ark., 2014 Choi ve ark., 2014
	38.53 mg / 100 g		25.72 mg / 100 g	70°C, % 90 nem, 7 gün	
			25.84 mg / 100 g	70°C, % 90 nem, 14 gün	
			24.78 mg / 100 g	70°C, % 90 nem, 21 gün	
			24.23 mg / 100 g	70°C, % 90 nem, 28 gün	
			23.71 mg / 100 g	70°C, % 90 nem, 35 gün	
Histidin	102.58 mg / 100 g	Liu, Zhang ve ark., 2018 Choi ve ark., 2014	13.17 mg / 100 g	60–80 ° C, % 70–95 nem, 50 gün	Liu, Zhang ve ark., 2018 Choi ve ark., 2014 Choi ve ark., 2014 Choi ve ark., 2014 Choi ve ark., 2014 Choi ve ark., 2014
	89.12 mg / 100 g		191.69 mg / 100 g	70°C, % 90 nem, 7 gün	
			58.76 mg / 100 g	70°C, % 90 nem, 14 gün	
			58.75 mg / 100 g	70°C, % 90 nem, 21 gün	
			57.62 mg / 100 g	70°C, % 90 nem, 28 gün	
			57.89 mg / 100 g	70°C, % 90 nem, 35 gün	
Glisin	73.42 mg / 100 g	Liu, Zhang ve ark., 2018 Choi ve ark., 2014	14.8 mg / 100 g	60–80 ° C, % 70–95 nem, 50 gün	Liu, Zhang ve ark., 2018 Choi ve ark., 2014 Choi ve ark., 2014 Choi ve ark., 2014 Choi ve ark., 2014 Choi ve ark., 2014
	21.50 mg / 100 g		37.41 mg / 100 g	70°C, % 90 nem, 7 gün	
			9.60 mg / 100 g	70°C, % 90 nem, 14 gün	
			8.63 mg / 100 g	70°C, % 90 nem, 21 gün	
			-	70°C, % 90 nem, 28 gün	
			-	70°C, % 90 nem, 35 gün	

Taze Sarımsak			Siyah Sarımsak		
	Miktar	Referans	Miktar	Zaman	Referans
Metiyonin	491.38 mg / 100 g	Liu, Zhang ve ark., 2018	3.48 mg / 100 g	60–80 ° C, % 70–95 nem, 50 gün	Liu, Zhang ve ark., 2018
	31.56 mg / 100 g	Choi ve ark., 2014	82.51 mg / 100 g	70°C, % 90 nem, 7 gün	Choi ve ark., 2014
			80.73 mg / 100 g	70°C, % 90 nem, 14 gün	Choi ve ark., 2014
			78.11 mg / 100 g	70°C, % 90 nem, 21 gün	Choi ve ark., 2014
			73.59 mg / 100 g	70°C, % 90 nem, 28 gün	Choi ve ark., 2014
			71.11 mg / 100 g	70°C, % 90 nem, 35 gün	Choi ve ark., 2014
Fenilalanin	30.55 mg / 100 g	Liu, Zhang ve ark., 2018	62.86 mg / 100 g	60–80 ° C, % 70–95 nem, 50 gün	Liu, Zhang ve ark., 2018
	55.64 mg / 100 g	Choi ve ark., 2014	82.38 mg / 100 g	70°C, % 90 nem, 7 gün	Choi ve ark., 2014
			70.20 mg / 100 g	70°C, % 90 nem, 14 gün	Choi ve ark., 2014
			135.16 mg / 100 g	70°C, % 90 nem, 21 gün	Choi ve ark., 2014
			136.25 mg / 100 g	70°C, % 90 nem, 28 gün	Choi ve ark., 2014
				70°C, % 90 nem, 35 gün	Choi ve ark., 2014
İzolösin	14.08 mg / 100 g	Liu, Zhang ve ark., 2018	21.93 mg / 100 g	60–80 ° C, % 70–95 nem, 50 gün	Liu, Zhang ve ark., 2018
	50.04 mg / 100 g	Choi ve ark., 2014	89.25 mg / 100 g	70°C, % 90 nem, 7 gün	Choi ve ark., 2014
			86.45 mg / 100 g	70°C, % 90 nem, 14 gün	Choi ve ark., 2014
			83.79 mg / 100 g	70°C, % 90 nem, 21 gün	Choi ve ark., 2014
			79.44 mg / 100 g	70°C, % 90 nem, 28 gün	Choi ve ark., 2014
			71.07 mg / 100 g	70°C, % 90 nem, 35 gün	Choi ve ark., 2014
Lösin	9.2 mg / 100 g	Liu, Zhang ve ark., 2018	28.72 mg / 100 g	60–80 ° C, % 70–95 nem, 50 gün	Liu, Zhang ve ark., 2018
	58.62 mg / 100 g	Choi ve ark., 2014	73.44 mg / 100 g	70°C, % 90 nem, 7 gün	Choi ve ark., 2014
			62.81 mg / 100 g	70°C, % 90 nem, 14 gün	Choi ve ark., 2014
			62.12 mg / 100 g	70°C, % 90 nem, 21 gün	Choi ve ark., 2014
			61.23 mg / 100 g	70°C, % 90 nem, 28 gün	Choi ve ark., 2014
			59.19 mg / 100 g	70°C, % 90 nem, 35 gün	Choi ve ark., 2014
Valin	40.89 mg / 100 g	Liu, Zhang ve ark., 2018	56.72 mg / 100 g	60–80 ° C, % 70–95 nem, 50 gün	Liu, Zhang ve ark., 2018
	47.74 mg / 100 g	Choi ve ark., 2014	47.68 mg / 100 g	70°C, % 90 nem, 7 gün	Choi ve ark., 2014
			36.71 mg / 100 g	70°C, % 90 nem, 14 gün	Choi ve ark., 2014
			35.23 mg / 100 g	70°C, % 90 nem, 21 gün	Choi ve ark., 2014
			34.73 mg / 100 g	70°C, % 90 nem, 28 gün	Choi ve ark., 2014
			33.91 mg / 100 g	70°C, % 90 nem, 35 gün	Choi ve ark., 2014

Taze Sarımsak			Siyah Sarımsak		
	Miktar	Referans	Miktar	Zaman	Referans
Lizin	120.39 mg / 100 g	Liu, Zhang ve ark., 2018 Choi ve ark., 2014	61.83 mg / 100 g	60–80 ° C, % 70–95 nem, 50 gün	Liu, Zhang ve ark., 2018
	61.68 mg / 100 g		57.96 mg / 100 g	70°C, % 90 nem, 7 gün	Choi ve ark., 2014
			47.39 mg / 100 g	70°C, % 90 nem, 14 gün	Choi ve ark., 2014
			42.50 mg / 100 g	70°C, % 90 nem, 21 gün	Choi ve ark., 2014
			41.53 mg / 100 g	70°C, % 90 nem, 28 gün	Choi ve ark., 2014
			40.50 mg / 100 g	70°C, % 90 nem, 35 gün	Choi ve ark., 2014
Triptofan	23.51 mg / 100 g	Liu, Zhang ve ark., 2018	7.65 mg / 100 g	60–80 ° C, % 70–95 nem, 50 gün	Liu, Zhang ve ark., 2018
Treonin	131.47 mg / 100 g	Liu, Zhang ve ark., 2018 Choi ve ark., 2014	36.71 mg / 100 g	60–80 ° C, % 70–95 nem, 50 gün	Liu, Zhang ve ark., 2018
	81.25 mg / 100 g		46.30 mg / 100 g	70°C, % 90 nem, 7 gün	Choi ve ark., 2014
			53.53 mg / 100 g	70°C, % 90 nem, 14 gün	Choi ve ark., 2014
			57.54 mg / 100 g	70°C, % 90 nem, 21 gün	Choi ve ark., 2014
			58.36 mg / 100 g	70°C, % 90 nem, 28 gün	Choi ve ark., 2014
			59.36 mg / 100 g	70°C, % 90 nem, 35 gün	Choi ve ark., 2014
Arjinin	1079.88 mg / 100 g	Liu, Zhang ve ark., 2018 Choi ve ark., 2014	845.16 mg / 100 g	60–80 ° C, % 70–95 nem, 50 gün	Liu, Zhang ve ark., 2018
	409.05 mg / 100 g		340.20 mg / 100 g	70°C, % 90 nem, 7 gün	Choi ve ark., 2014
			119.30 mg / 100 g	70°C, % 90 nem, 14 gün	Choi ve ark., 2014
			208.71 mg / 100 g	70°C, % 90 nem, 21 gün	Choi ve ark., 2014
			71.92 mg / 100 g	70°C, % 90 nem, 28 gün	Choi ve ark., 2014
			40.34 mg / 100 g	70°C, % 90 nem, 35 gün	Choi ve ark., 2014
Alanin	27.3 mg / 100 g	Liu, Zhang ve ark., 2018 Choi ve ark., 2014	108.59 mg / 100 g	60–80 ° C, % 70–95 nem, 50 gün	Liu, Zhang ve ark., 2018
	89.72 mg / 100 g		239.13 mg / 100 g	70°C, % 90 nem, 7 gün	Choi ve ark., 2014
			67.01 mg / 100 g	70°C, % 90 nem, 14 gün	Choi ve ark., 2014
			83.59 mg / 100 g	70°C, % 90 nem, 21 gün	Choi ve ark., 2014
			47.38 mg / 100 g	70°C, % 90 nem, 28 gün	Choi ve ark., 2014
			32.74 mg / 100 g	70°C, % 90 nem, 35 gün	Choi ve ark., 2014
Sistein	3.75 mg / 100 g	Liu, Zhang ve ark., 2018 Choi ve ark., 2014	18.08 mg / 100 g	60–80 ° C, % 70–95 nem, 50 gün	Liu, Zhang ve ark., 2018
	81.06 mg / 100 g		69.43 mg / 100 g	70°C, % 90 nem, 7 gün	Choi ve ark., 2014
			49.20 mg / 100 g	70°C, % 90 nem, 14 gün	Choi ve ark., 2014
			46.90 mg / 100 g	70°C, % 90 nem, 21 gün	Choi ve ark., 2014
			43.44 mg / 100 g	70°C, % 90 nem, 28 gün	Choi ve ark., 2014
			42.14 mg / 100 g	70°C, % 90 nem, 35 gün	Choi ve ark., 2014

2.1.2. Taze ve Siyah Sarımsakların Protein Miktarı

Artık ve ark., (1994), Kastamonu sarımsağının kimyasal bileşiminin belirlenmesi üzerine yapılan araştırmada protein miktarını ortalama % 7.07 olduğunu tespit etmişlerdir. Nassur ve ark., (2017) yaptıkları çalışmada taze sarımsağın protein miktarını %10.62 siyah sarımsağın protein miktarını %11.75 olarak bildirmişlerdir. Sasaki ve ark., (2007) yaptıkları çalışmada taze sarımsağın protein miktarını %8.4 siyah sarımsağın protein miktarını %9.75 olarak bildirmişlerdir. Liu ve ark., (2018) yaptıkları çalışmada taze sarımsağın protein miktarını %5.32 siyah sarımsağın protein miktarını %10.26 olarak bildirmişlerdir. Botas ve ark., (2009) , taze ve siyah sarımsağın fiziksel, kimyasal özelliklerini inceledikleri çalışmada, siyah sarımsağın protein miktarının 7.4 g/100 g olduğunu ve taze sarımsağın protein miktarının 6.5 g/100 g olduğunu bildirmişlerdir.

2.1.3. Taze ve Siyah Sarımsakların Şeker Miktarı

Botas ve ark., (2009), taze ve siyah sarımsağın fiziksel, kimyasal özelliklerini inceledikleri çalışmada, siyah sarımsağın fruktoz miktarının 30.4 g/100 g glukoz miktarının 2.14 g/100 g sukroz miktarının 0.23 g/100 g, ksiloz miktarının 0.82 g/100 g olduğunu ve taze sarımsakta fruktoz miktarının 0.45 g/100 g, glukoz miktarının 0.28 g/100 g sukroz miktarının 0.58 g/100 g , olduğunu ve ksiloz içermediğini tespit etmişlerdir. Choi ve ark., (2008) siyah sarımsağın fizikokimyasal özelliklerini incelediği çalışmada, taze sarımsağın fruktoz ,arabinoz, glukoz, sukroz ,maltoz miktarını sırasıyla 63.9 mg/100 g, 51.1 mg/100 g, 91.6 mg/100 g, 76.3 mg/100 g , 1.7 mg/100 g olarak belirlemiş ve bu bileşiklerin siyah sarımsaktaki miktarını sırasıyla 63.9 mg/100, 181.7 mg/100 g, 119.1 mg/100 g, 7.8 mg/100g olarak belirlemişlerdir.

Kang 'ın (2016) yaptığı çalışmada, farklı ısı işlem basamaklarından sonra siyah sarımsağın fizikokimyasal özelliklerini belirlemiştir, taze sarımsağın fruktoz, glikoz, sukroz, maltoz miktarını sırasıyla 31.40 mg/100 g, 16.65 mg/100 g, 181.72 mg/100 g, 11.66 mg/100 olarak belirlemiştir. Farklı ısı işlem basamaklarında üretilen siyah sarımsağın fruktoz miktarının 486.75 -3873.98 mg/100 g arasında, arabinoz miktarının 18.45- 114.46 mg/100 g arasında, glukoz miktarının 486.75 -3383.23 mg/100 g arasında ,sukroz miktarının 196.92 -242.87 mg/100 g arasında maltoz miktarının ise 3.16-48.18 mg/100 g arasında değişim gösterdiğini belirlemiştir.

2.1.4 Taze ve Siyah Sarımsakların pH ve Titrasyon Asitliği

Artık ve ark., (1994), Kastamonu sarımsağının kimyasal bileşiminin belirlenmesi üzerine yapılan araştırmada taze sarımsak örneklerinde pH değerinin % 5.47 ile % 6.90 arasında

değişim gösterdiği ve ortalama pH değerinin % 6.30 olduğunu tespit etmişlerdir. Zhang, Li ve ark., (2016), taze sarımsakta 4.6 g/kg iken toplam asit içeriği fermantasyonun tamamlanmasının ardından toplam asit içeriği 60 ° C’de 33.61 g / kg , 70 ° C’de 37.50 g / kg , 80 ° C’de 30.96 g / kg, 90 ° C’de 36.37 g / kg olduğunu bildirmişlerdir.

Zhang ve ark., (2015), yaptığı çalışmada, taze sarımsak pH değeri 6.25 olduğu, ısıtılma işleminden sonra siyah sarımsağın pH değerlerinin zamanla kademeli olarak azalmakta olduğu ve 4.25 oranına ulaştığı, siyah sarımsağın üretim süreci sırasında pH değerinde azalma görüldüğünü. tespit etmişlerdir. Siyah sarımsağın üretim süreci sırasında pH değerinde azalmanın nedeninin sıcaklığın yükselmesine bağlı olarak, pH ‘nın düştüğünü belirtmişlerdir (Zhang ve ark., 2015) . Kang ‘ın (2016) yaptığı çalışmada , farklı ısıtılma işlem basamaklarından sonra siyah sarımsağın fizikokimyasal özelliklerini belirlemiştir, taze sarımsağın pH’ sı 6.29 iken farklı ısıtılma işlem basamaklarında siyah sarımsağın pH’ sı 5.27 ile 4.22 arasında değişim gösterdiğini belirlemiştir.

Choi ve ark., (2008), siyah sarımsağın fizikokimyasal özelliklerini incelediği çalışmada taze sarımsağın pH’sının 6.8 siyah sarımsağın pH’ının 4.4 olarak belirlemiştir. Bae ve ark., (2014) ısıtılma işlemi sırasında siyah sarımsağın fizikokimyasal özelliklerini incelediği çalışmada taze sarımsağın pH’sının 6.4 siyah sarımsağın pH’ının 3.1 olarak belirlemiştir. Yuan ve ark., (2018), siyah sarımsağa uygulanan ısıtılma işlemi sırasında ara ürünlerdeki değişimlerin incelendiği çalışmada sarımsağın termal işlem süresi arttıkça pH’ının azaldığını, siyah sarımsak tadının ekşi olmasına katkıda bulunduğunu ortaya koymuşlardır. Sarımsağın pH’ındaki değişimin hücre parçalanmasıyla organik asitlerin salınması ve siyah sarımsak üretimi sırasında ısıtılma işlemi uygulanması sırasında organik asit üreterek sarımsağın pH’ının düşmesine neden olduğunu belirlemiştir.

2.1.5. Taze ve Siyah Sarımsakların Organik Asit Miktarları

Sarımsakta, sitrik asit, malik asit, laktik asit, formik asit ve fumarik asit ile en fazla bulunan organik asitlerdir (Liang ve ark., 2015; Ritota ve ark., 2012). Botas ve ark., (2009) , taze ve siyah sarımsağın fiziksel, kimyasal özelliklerini inceledikleri çalışmada, siyah sarımsakta okzalik asit, malik asit olduğunu belirlemiştir ve okzalik asit miktarının 0.12 g/100 g ve malik asit miktarının 0.32 g/100 g olduğunu belirlemiştir. Taze sarımsakta okzalik, piruvik, sitrik asit olmak üzere 3 organik asit tespit etmişlerdir ve okzalik asit miktarının 0.13 g/100 g

ve pürivik asit miktarının 1.43 g/100 g, sitrik asit miktarının 1.07 g/100 g olduğunu belirlemişlerdir.

Lu ve ark., (2017a), yaptığı çalışmada siyah sarımsağın birçok organik asit içerdiği ve siyah sarımsaktaki temel organik asitin laktik asit olduğunu belirtmişlerdir. Ayrıca, laktik asit güçlü bir antioksidan olduğundan, siyah sarımsağın güçlü antioksidan kapasitesine katkıda bulunabileceğini belirtmişlerdir. Liang ve ark., (2015), nükleer manyetik rezonans spektroskopisi (NMR) kullanarak taze sarımsak ekstraktlarında sitrik asit, malik asit, laktik asit ve fumarik asit gibi bazı organik asitleri tespit etmişlerdir ve siyah sarımsak ekstratında fumarik asitin olmadığını, taze sarımsaktan farklı olarak fermentasyon ve bir dizi kimyasal reaksiyonlarla birlikte asetik asit, formik asit, 3-hidroksipropionik asit ve süksinik asitin oluştuğunu bildirmişlerdir. Artan organik asit içeriği, tatlı-ekşi tatla etkilidir, şekerlerin azaltmasında rol oynarlar ve proteinlerin ve polisakkaritlerin hidrolizinde etkilidirler (Blecker ve ark., 2002). Sarımsağa uygulanan ısı işleminden sonra asitliğin artmasında Maillard reaksiyonunda Amadori ürünlerinin ve dikarbonil bileşiklerinin bozulmasıyla kısa zincirli karboksilik asitlerin oluşması ve sarımsakta bulunan glukoz, fruktoz gibi heksozlardan karboksilik asitlerin oluşması etkilidir (Qiu ve ark., 2020).

Yapılan çeşitli çalışmalarda sarımsakta baskın olan organik asitin sitrik asit olduğu bildirilmiş ve ayrıca malik asit, laktik asit, formik asit ve fumarik asitlerin de varlığı saptanmıştır (Liang ve ark., 2015; Ritota ve ark. 2012). Petropoulos ve ark., (2018), farklı taze sarımsak türlerinin organik asit miktarını belirledikleri çalışmada malik asitin 100-480 mg/100 g ve sitrik asitin 600-1200 mg/100g arasında değiştiği bildirilmiştir. Bonasia ve ark., (2020) İtalyanın Puglia bölgesinde yetiştirilen sarımsaklarda sitrik asitin 0.6-2.6 g/100g ve malik asitin 0.09 ile 0.7 g/100g arasında değiştiğini bildirmişlerdir. Yapılan bir diğer çalışmada, sarımsaklardaki toplam organik asitlerin % 61'ini piruvik asitin oluşturduğu ve bunu, sitrik, malik ve oksalik asitler daha düşük miktarlarda izlediği bildirilmiştir (Petropoulos ve ark., 2018). Ritota ve ark., (2012), İtalyan sarımsak çeşitlerinde sitrik ve malik asit saptandığını ve bu bileşiklere ek olarak fumarik ve formik asitlerin de varlığını bildirmişlerdir. Yapılan araştırmalarda genotipler arasında, yetiştirilme bölgesine bakılmaksızın, organik asit bileşiminde önemli farklılıkların gözlemlendiği, bu da genotip dışında diğer faktörlerin de sarımsağın kimyasal bileşimini etkileyebileceği bildirilmiştir (Vargas ve ark., 2010).

2.1.6. Taze ve Siyah Sarımsakların HMF Miktarı

Sarımsağa uygulanan ısıtma işlemi sırasında Maillard reaksiyonu olmak üzere birçok reaksiyon meydana gelmektedir. Maillard reaksiyonu sarımsağın besin içeriğini, rengini, dokusunu ve lezzetini değiştirmektedir (Yuan ve ark., 2016). Sarımsak renginin beyazdan siyaha değişmesine Maillard reaksiyonu neden olmaktadır. Maillard reaksiyonu, siyah sarımsak üretim sürecinde ısıtma işlemlerinde meydana gelmektedir (Wang ve ark., 2011). Zhang, ve ark., (2016) sıcaklığın siyah sarımsak üzerine etkisini incelediği çalışmada 60 °C’de 69 gün , 70°C’de 30 gün, 80°C’ de 15 gün ve 90 °C’ de 9 gün %80 nemde siyah sarımsak üretimi gerçekleştirilmiş ve HMF miktarını sırasıyla 1.88 g/kg, 4.32 g/kg, 4.82 g/kg, 4.08 g/kg olduğu bildirilmiştir. Li ve ark., (2015), dondurulmuş sarımsaklarla yapılan siyah sarımsak üretiminin HMF içeriğini % 25 artırabileceğini tespit etmişlerdir.

2.2. Taze ve Siyah Sarımsakların Amino Asit Miktarları

Sarımsağın potansiyel aktif bileşenleri kükürtlü bileşikler, enzimler, amino asitler ve Se, Ge, Te gibi minerallerden oluşmaktadır (Rana, ve ark., 2011). Amino asitler insan vücudundaki en önemli bileşikler olarak kabul edilirler ve nörotransmitterler, porfirinler, poliaminler ve nitrik oksitlerin biyosentezinde önemli bir rol oynarlar (Guo ve ark., 2013). Sarımsak fonksiyonel bileşenler bakımından zengin bir gıda ve iyi bir amino asit kaynağıdır (Liu ve ark., 2019). Sarımsak alanin, glisin, valin, lösin, izolösin, serin, prolin, aspartik asit, glutamik asit, fenilalanin, lizin, histidin, tirozin, triptofan, arjinin, treonin ,metiyonin ve sistein gibi aminoasitleri içermektedir (De Greef, ve ark., 2020). Sarımsakta en fazla bulunan aminoasit arjinindir (Liu, ve ark., 2019). Arjinin, tüm hücreler tarafından kullanılan yarı esansiyel bir amino asittir. Bu amino asit, ortalama olarak, normal insan diyetindeki toplam amino asitlerin% 7-5'ini oluşturur. Arjinin, vücut tarafından protein sentezi, doku onarımı ve immün hücre fonksiyonunda kullanılır (Pahlavani ve ark., 2014).

Taze sarımsakta glutamin, asparagin ve glutamik asit, lizin, triptofan ve valin en fazla bulunan amino asitlerdir (Lee ve Harnly, 2005). Taze sarımsaktan siyah sarımsak elde etmek için yüksek sıcaklık uygulandığında protein denatürasyonu olabilmektedir ve bazı serbest amino asitler Maillard reaksiyonuna katılmaktadır. Siyah sarımsağın amino asit profili taze sarımsaktan farklıdır bu farklılık siyah sarımsağın işleme koşullarına göre değişiklik göstermektedir (Qiu ve ark., 2020). Lu (2017), yaptığı çalışmada toplam 18 serbest esansiyel amino asit belirlemiştir ve serbest esansiyel amino asit miktarı taze sarımsakta 19.43 mg /100 g iken siyah sarımsaktaki miktarını 14.86 mg/100 g olduğunu belirlemiştir. Bazı serbest

amino asit miktarında (lösin, izolösin, fenilalanin, aspartik asit, sistein ve valin, alanin dahil) artış ve bazı amino asitlerin içeriklerinde bir azalma olduğunu bildirmiştir.

Kang (2016)'ın yaptığı çalışmada, farklı ısı işlem basamaklarından sonra siyah sarımsağın aminoasit içeriğini belirlemiştir, taze sarımsağın aspartik asit miktarı 23.64 mg/100 g asparagin miktarı 56.50 mg/100 g .glutamin miktarı 17.35 mg/100 g, sistin miktarı 2.51 mg/100 g, histidin miktarı 111.46 mg/100 g ve glisin miktarı 157.75 mg/100 g, treonin miktarı 2.17 mg/100 g, lizin miktarı 3.37 mg/100 g, arginin miktarı 30.78 mg/100 g, valin miktarı 216.47 mg/100 g, triptofan miktarı 203.03 mg/100 g, lösin miktarı 18.08 mg/100 g olarak belirlemiştir.

Choi, ve ark., (2014), 70 ° C ve % 90 bağıl nemde üretilen siyah sarımsakta dallı zincirli amino asitlerin içeriğinin taze sarımsaktan daha yüksek olduğunu belirlemiştir ve lösin miktarı taze sarımsakta 58.62 mg /100 g iken siyah sarımsakta 59.19 mg/100 g ve izolösin miktarı taze sarımsakta 50.04 mg /100 g iken siyah sarımsakta 71.07 mg/100 g olarak belirlemiştir. Siyah sarımsakların üretiminde uygulanan sıcaklık ile (60-90° C) proteinlerin sekonder, tersiyer ve kuaterner yapılarını etkiler, ancak yeni serbest amino asitleri serbest bırakmak için kovalent peptit bağlarını bozma olasılığı düşüktür ve proteinlerin enzimatik hidrolizi amino asit içeriğinde bir artışa neden olabilmektedir. Taze sarımsağın siyah sarımsağa işlenmesi sırasında asidik koşullar altında enzimatik hidrolizi teşvik edilebilir (Liang ve ark., 2015). Maillard reaksiyonu ile ilişkili belirli amino asitlerin özellikle sistein ve tirozin gibi amino asitlerin içeriğinde azalma meydana gelmekte ve sarımsağın antioksidan aktivitesinde değişiklikler olmaktadır (Hwang ve ark., 2011).

Molina-Calle ve ark., (2017) yaptığı çalışmada, LC – QTOF MS / MS kullanarak taze ve siyah sarımsakların bileşimlerini kıyaslamışlardır. Kompozisyondaki en büyük büyük farklılıkların amino asitlerde ve organosülfür bileşiklerinde olduğunu belirlemiştir. Siyah sarımsakta 93 bileşik ve taze sarımsakta 80 bileşik tespit etmişlerdir. Siyah sarımsak ve taze sarımsakta 75 adet ortak bileşik tespit etmişlerdir. Amino asitlerin ve türevlerin, önemli ölçüde farklılık gösterdiğini belirlemiştir. Amino asit ve türevleri gibi bileşikler arasında triptofan siyah sarımsakta tespit edilmemiş sadece taze sarımsakta belirlenmiştir. Triptofan, nörotransmitter olan serotoninin öncüsüdür (Schaechter ve Wurtman, 1990). Amino asitler ile ilgili olarak, taze sarımsakta lizin ve arginin, siyah sarımsaktan daha yüksek bir seviyede bulunduğu, siyah sarımsakta ise glutamin, fenilalanin ve aspartik asit miktarının taze sarımsağa göre daha

yüksek olduğunu tespit etmişlerdir. Arginin, argininik asit ve aminobütirik asit taze sarımsakta daha yüksek seviyede bulunur iken 4 -guanidino bütanoik asit ve sitrülün, siyah sarımsakta daha yüksek seviyelerde olduğunu bildirmişlerdir. Asetopin ve deoksiganidino proklavaminik asitdin ise sadece siyah sarımsakta bulunğu tespit etmişlerdir. Sarımsağa ısı işlem uygulanmasıyla birlikte arginin degradasyona uğramakta ve sitrülün, asetopin, deoksiganidinoproklavaminik asit, 4-guanidinobütanoik asit oluşmaktadır. Taze ve siyah sarımsak organosülfürlü bileşikler bakımından incelendiğinde; γ -glutamil-S- (1-propenil) -l-sistein ve sikloalliin miktarının, taze sarımsakta siyah sarımsaktan çok daha yüksek bir seviyede olduğunu tespit etmişlerdir. Metiyonin sülfoksit, S-propil-1-propanesülfinoiyotat, difenil disülfid ve 2,4-dihidroksi-2,5-dimethylthiophen-3-on (Thiagremonone) siyah sarımsakta daha yüksek seviyelerde olduğu tespit etmişlerdir. 2,4-dihidroksi-2,5-dimethylthiophen-3-on, literatürde taze sarımsağın yüksek basınç ve yüksek sıcaklıkla muamele edilmesiyle oluşan bir organosülfür ürünü olarak tarif edilmiştir ve son zamanlarda yapılan çalışmalarda, antiobesite etkisi (Ban ve ark., 2012), akciğer kanser hücrelerinin çoğalmasını azalttığı (Jo ve ark., 2014) ve anti-enflamatuar etkisinin olduğu tespit edilmiştir (Ban ve ark., 2009).

2.3. Taze ve Siyah Sarımsakların Antioksidant Aktivitesi

Antioksidanlar, serbest radikallerde dahil olmak üzere substratın oksidasyonunu önemli ölçüde geciktiren veya azaltan maddeler olarak tanımlanmaktadır (Szabo ve ark., 2007, Tirzitis ve ark., 2010). Gıdalara eklendiğinde, antioksidanlar ransitenin gelişimini kontrol etmekte, toksik oksidasyon ürünlerinin oluşumunu geciktirmekte, besin kalitesini koruyarak ürünlerin raf ömrünü uzatmaktadır (Yashin ve ark., 2017). Antioksidanların, serbest radikallerin neden olduğu hücre hasarını önlemede önemli bir rol oynadığı bilinmektedir (Atoui, 2005).

Siyah sarımsağın en önemli özelliklerinden biri antioksidan aktivite göstermesidir. Yapılan çalışmalar siyah sarımsağın yüksek DPPH radikali, ABTS radikali, hidroksil radikali, nitrit radikali ve süperoksit anyon radikali temizleme faaliyetlerine sahip olduğunu ortaya koymuştur (Jeong ve ark., 2016; Jung ve Sohn, 2014; Kim, Nam, ve ark., 2012b; Lee ve ark., 2009; Zhang ve ark., 2015). Siyah sarımsak ve serbest radikal üretimini inhibe ettici ve azaltıcı etkisi mevcut olmakla birlikte güçlü bir lipit peroksidasyonu (linoleik asit peroksidasyonu) ve Süperoksit dismutaz aktivitesi benzeri aktivite sergilediğini belirlemişlerdir (Bae ve ark., 2014; Kim, Nam ve ark., 2012b; Sato ve ark., 2006).

Siyah sarımsak üretim sürecinde bazı antioksidanların miktarı artmakta, ve ayrıca yeni bileşikler oluşmaktadır; SAC, polifenoller, karbolin türevleri, melanoidinler, Amadori ve

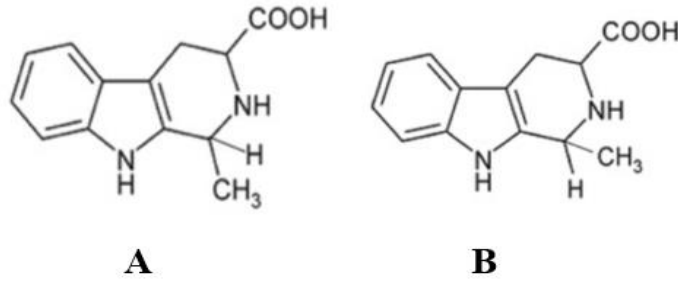
Heyns bileşikleri gibi HMF ve piruvat gibi bileşikler bu bileşiklerdendir (Qiu ve ark. 2020). Wang ve ark. (2016) yaptıkları çalışmada DPPH radikal süpürme oranı, ABTS radikal süpürme oranı, Süperoksit radikal süpürme oranı, sırasıyla taze sarımsakta %6.9, %34.50, %9.90 ve siyah sarımsakta %61.80, %95.00, %21.20 olarak bildirmişlerdir.

Choi ve ark., (2014) yaptığı çalışmada sarımsağın DPPH inhibisyonu % 4.65 olarak bildirmişlerdir. Kim ve ark., (2012) %10'luk sarımsak ekstraktının antioksidatif özelliklerini belirlediği çalışmada DPPH'in %50'sini süpürdüğü konsantrasyonu (EC₅₀) 53.12 mg /mL ve ABTS 'nin %50'sini süpürdüğü konsantrasyonu (EC 50) 26.38 mg/mL olarak bildirmişlerdir. Sarımsak, iyi bilinen güçlü antioksidanlar olan selenyum, beta-karotenin yanı sıra polifenoller gibi fitokimyasalları da önemli ölçüde içerirler. Sarımsakta bulunan fitoaleksinin (allixin) antioksidan etkileri olan bir γ -piron iskelet yapısına sahip, sülfür içermeyen önemli bir bileşiktir (Kim ve ark., 2012a).

Sarımsakların sağlık üzerine etkileri biyoaktif bileşiklere ve özellikle acılığa neden olan kükürtlü bileşiklere bağlanmaktadır. Siyah sarımsak üretimindeki fermantasyon aşamalarında çeşitli değişimler gerçekleşmektedir. Bu değişimlerden en önemlisi allisinin fermantasyona bağlı olarak allisine değil antioksidan potansiye sahip S-allil sistein (SAC) bileşiğine dönüşmesidir (Haber ve ark., 1996; Atanasova-Goranova ve ark., 1997). SAC suda çözünebilen özellikte kükürtlü bir bileşiktir ve γ -glutamyl-S-alk(en)yl-L-sisteinin enzimatik dönüşümü sonrasında oluşmaktadır. Taze sarımsakta 20-30 mg/g dolayında olan bu bileşik fermente olmuş sarımsaklarda yaklaşık 5-6 kat artış göstermektedir (Sato ve ark., 2006; Wang ve ark., 2010). Fermantasyon sürecinde S-allil sistein ve diallil sülfid (DAS), diallil diallyl disülfid (DADS), diallil trisülfid (DATS), ve ajoene bileşiklerine dönüşmektedir (Amagase, 2006). Fermantasyondan sonra SAC artış göstermekte ve 40 günün sonunda miktarı 24 μ g/g'den 194 μ g/g dolayına yükselmektedir. Glutamil-S-allil-L-sistein (GSAC), SAC'ın öncül maddesi olduğu düşünülmekte, fermantasyon sürecinde GSAC azalmakta 748 μ g/g'den 247 μ g/g'ye düşmekte ve GSAC bileşiği SAC'a dönüşmektedir (Corzo ve ark., 2007; Imai v 1994). SAC 'nin artışına bağlı olarak siyah sarımsağın antioksidan kapasitesinde artmaktadır.

Sato ve ark., (2006) sarımsakta eser miktarda bulunan önemli antioksidan aktiviteye sahip alkaloidler olan (1R,3S) 1-metil-1,2,3,4-tetrahidro- β -karbolin-3-karboksilik asit ve (1S, 3S) 1-metil-1,2,3,4-tetrahidro- β -karbolin-3-karboksilik asit, 40 gün uygulanan 60 ila 70 ° C'de % 85 ila% 95 bağıl nem içeriğinde spontan fermantasyonun etkisiyle siyah sarımsakta önemli ölçüde arttığını bildirilmiştir. LC – MS tekniği ve standartlar kullanılarak yapılan analiz, (1R, 3S) 1-

metil-1,2,3,4-tetrahidro- β -karbolin-3-karboksilik asit içeriği 26 kat ve ve (1S, 3S) 1-metil-1,2,3,4-tetrahidro- β -karbolin-3-karboksilik asit içeriğinde 30 kat artış gösterdiği bildirilmiştir.



Şekil 2.1. (1R,3S) 1-metil-1,2,3,4-tetrahidro- β -karbolin-3-karboksilik asit, B). ve (1S, 3S) 1-metil-1,2,3,4-tetrahidro- β -karbolin-3-karboksilik asit

(1R,3S) 1-metil-1,2,3,4-tetrahidro- β -karbolin-3-karboksilik asit ve (1S, 3S) 1-metil-1,2,3,4-tetrahidro- β -karbolin-3-karboksilik asitinin öncü maddesi asetaldehitdir taze sarımsaktan daha fazla siyah sarımsakta bulunmasının sebebi Maillard reaksiyonu yoluyla yüksek miktarda asetaldehit oluşmasından kaynaklanmaktadır (Qiu ve ark., 2020). 1,2,3,4-Tetrahidro- β -karbolin türevleri , gıda üretimi, depolanması ve işlenmesi sırasında triptofan ile aldehidler veya α - okso asitler arasındaki Pictet-Spengler kimyasal kondensasyon yoluyla oluşurlar (Whaley & Govindachari, 2004). Pictet-Spengler reaksiyonu, β -feniletilamin ile aldehitten reaksiyona girmesiyle oluşan imin, asidik ortamda Mannich tipi bir reaksiyonla halkalaşır (Gilchrist 1985).

Pires ve ark., (2019) yaptıkları çalışmada antioksidan aktiviteyi DPPH yöntemi kullanılarak belirlemişlerdir ve siyah sarımsakta 13.44-27.40 μ mol Trolox/g kuru madde ve taze sarımsaktan 5.71–11.13 μ mol Trolox/g kuru madde olduğunu belirlemişlerdir ve siyah sarımsakta önemli ölçüde daha yüksek olduğunu bildirmişlerdir. Lee ve ark., (2009), siyah sarımsağın antioksidan kapasitesindeki artış, antioksidan etkiye sahip olan kükürt içeren bir amino asit bileşiği olan polifenol bileşiklerinin ve S-alil-L-sisteinin oluşumuna bağlanabileceğini bildirmişlerdir.

Maillard reaksiyonu ara ürünlerinden olan HMF antioksidan özelliği olduğu yapılan çalışmalarda bildirilmektedir (Turkmen ve ark., 2006; Morales ve ark., 2001). Daha önce yapılan çalışmalarda HMF'nin antioksidan, antiskemik, kan reolojisini iyileştirme ve antityrosin enzimi etkileri, gibi farmakolojik etkileri olduğu bildirilmiştir (Li ve ark., 2010). Zhao ve ark., (2013) yaptığı çalışmada HMF'nin antioksidan potansiyelinin olduğunu ve kanser kemopreventizasyonunda kullanılabileceğini belirlemişlerdir. Amadori ve Heyns bileşiklerinin her ikisi de Maillard reaksiyonunun ara ürünleridir; Amadori bileşikleri glikoz ve amino asitlerden

oluşmaktadır, Heyns bileşikleri ise fruktoz ve amino asitlerden oluşmaktadırlar. Siyah sarımsaktaki Heyns bileşiklerinin belirlenmesi, Amadori bileşiklerinkine kadar önemlidir, çünkü siyah sarımsaktaki glikozdan daha fazla fruktoz vardır. Ayrıca, fruktozun amino asitlerle reaksiyonu sonucunda oluşan bileşiklerin, daha fazla antioksidan kapasiteye sahip olduğu bildirilmiştir (Hwang ve ark., 2011). Fruktozun hidroliziyle fruktoz miktarı artmaktadır ve fruktozun amino asitlerle reaksiyonu sonucunda oluşan bileşiklerin, daha fazla antioksidan kapasiteye sahiptir bu durum siyah sarımsağın taze sarımsağa göre daha yüksek antioksidan kapasitesine sahip olmasının nedenlerinden biridir. Melanoidinler, Maillard reaksiyonunun ileri aşamalarında oluşmaktadırlar (Borrelli, ve ark., 2002). Melanoidinler, antioksidan, antimikrobiyal, prebiyotik ve antihipertansif etkiye sahiptirler. Melanoidinlerin insan sağlığı üzerindeki etkilerinin belirlenmesinden sonra melanoidinlere karşı artan bir ilgi oluşmuştur (Vhangani ve Van Wyk, 2016 ; Wang, Qian, ve Yao, 2011).

2.4. Taze ve Siyah Sarımsakların Toplam Fenolik Madde Miktarları

Sarımsakta bulunan önemli bileşenlerden bazıları allisin, alliin ve ajoen gibi kükürtlü bileşikler, kateşin, epikateşin, resveratrol, kumarik, klorojenik asit gibi antioksidan potansiyeli yüksek fenolik bileşikler, karbonhidratlar (sakaroz ve glikoz), mineraller ve aminoasitlerdir (Raghu ve ark., 2012). Sarımsakta bulunan ve önemli fonksiyonel özellikleri olan bileşik gruplarından biride fenolik bileşiklerdir (Lanzotti, 2006; Kim ve ark., 2013). Bir aromatik halkaya doğrudan bağlı bir veya daha fazla hidroksil grubuna sahip olan bileşiklere fenolik bileşikler denir (Vermerris ve Nicholson, 2006). Fenolik bileşikler sekonder metabolitlerdir, bilinen birçok biyolojik özelliğe ve farmakolojik etkiye sahiptirler (Bourgau ve ark., 2001; Dai ve Mumper, 2010; Kammerer ve ark., 2014; Velderrain-Rodríguez ve ark., 2014).

Baeto ve ark., (2011) farklı yerlerde yetiştirilen sarımsak çeşitlerinde toplam fenolik bileşiklerin, flavonoidlerin ve fenolik asitlerin içeriği, belirlemişlerdir. Toplam fenolik içerik 3.4 mg gallik asit eşdeğerleri (GAE)/ g kuru madde ile 10.8 mg GAE/g kuru madde arasında değişmekte olup, ortalama değeri 6.5 mg GAE/g kuru madde olduğunu bildirmişlerdir. Daha önceki yapılan çalışmalarda siyah sarımsaktaki, toplam polifenol miktarı taze sarımsağa göre 7 ile 11 kat arasında önemli ölçüde arttığını tespit etmişlerdir (Martínez-Casas ve ark., 2017; Sato ve ark., 2006) ve toplam flavonoid içeriği 1 ile 5 kat arttığını ve toplam fenolik asit içeriğinin ise 4 ila 8 kat arttığını belirlemişlerdir (Choi ve ark., 2014; Kim, Kang, Gweon, ve ark., 2013; Shin ve ark., 2008).

Yapılan araştırmalarda toplam fenolik madde miktarının uygulanan sıcaklık, süre ve nem miktarına bağlı olarak 105 mg GAE/kg seviyesinden 982 mg GAE/kg düzeylerine yükseldiği bildirilmiştir (Kim ve ark., 2013). Lu ve ark., (2017b), yaptığı çalışmada siyah sarımsaktaki toplam fenolik madde miktarının taze sarımsağa göre 10 kata kadar artırdığını belirlemişlerdir. Bu artış üretim sırasında uygulanan sıcaklığa bağlı olarak ester ve glikozit yapılar da ayrışmayı sağlayarak serbest nitelikteki bileşiklerin artmasıyla açıklanmaktadır. Bileşiklerin sıcaklığa bağlı bu artışının bir diğer önemli nedeni olarak da sıcaklığın enzim inhibisyonuna/inaktivasyonuna yol açması ve dolayısıyla fenoliklerin oksidasyonun engellenmesiyle açıklanmaktadır (Lu ve ark., 2017b). Bir narenciye kabuğu ekstraktı 120 ° C sıcaklıkta 90 dakika süreyle ısıtılma tabi tutulduğunda, ester ve glikozit yapılar da ayrışmayı sağlayarak serbest nitelikteki bileşikler artmaktadır (Xu ve ark., 2007). Dewanto, ve ark., (2002), polifenollerin ve flavonoidlerin miktarlarında tespit edilen artışın sebebini , yüksek sıcaklıklar hücresel yapılar da bozulmalara ve yıkımlara ve bununda birlikte bitki materyalinin hücre matrisinden polifenoller ve flavonoidler salınması olarak açıklamışlardır.

2.5. Taze ve Siyah Sarımsakların Fenolik Bileşik Profili

Liu ve ark., (2018) yaptığı çalışmada Çin'nin Cangshan, Jinxiang, Pizhou, Dali olmak üzere dört farklı bölgeden sarımsak örnekleri alınmış ve örneklerin fenolik bileşikleri tespit edilmiş. Cangshan bölgesinden alınan sarımsak örneğinde, ferulik asit, *p*-Kumarik asit, ve İzorhamnetin tespit etmişlerdir. Jinxiang bölgesinden alınan sarımsaklarda ise; ferulik asit, *p*- kumarik asit, naringenin, izorhamnetin ve fitalik asit tespit etmişlerdir. Pizhou bölgesindeki sarımsaklarda, ferulik asit, naringenin, apigenin, ve kuersetin tespit etmişlerdir. Dali bölgesindeki sarımsaklarda ise; ferulik asit, *p*- Kumarik asit, protokateşik asit ve fitaklik asit tespit etmişlerdir (Liu ve ark., 2018). Flores ve ark., (2014) de yaptığı çalışmada, sarımsakta apigenin, Kafeik asit, ferulik asit ve kuersetin tespit etmişlerdir (Flores ve ark., 2014). Kim ve ark., (2012)'de yaptığı çalışmada taze sarımsaktaki fenolik bileşikleri ve kademeli olarak sıcaklık ve nemin değiştirildiği siyah sarımsaklardaki fenolik bileşiklerin tespitini gerçekleştirmişlerdir. Taze sarımsakta, gallik asit, kafeik asit, *p*- kumarik asit, ferulik asit, *m*-kumarik asit ve *o*-kumarik asit tespit etmişlerdir. Kim ve ark., (2013), klorojenik asit, kafeik asit, *p*-kumarik asit, ferulik asit, *m*-kumarik asit ve *o*-kumarik asidin dahil olduğu hidroksinamik asit türevlerinin, siyah sarımsaktaki ana fenolik asitler olduğunu belirtmişlerdir. Siyah sarımsağın fenolik bileşik içeriklerinin ve antioksidan potansiyelinin taze sarımsağa göre daha yüksek olduğunu ve siyah sarımsağı fenolik asitler (kaffeik asit, kumarik asit ferulik asit), flavonoller (mirisetin, resveratrol, morin, kuersetin, kamferol), ve flavanoller (kateşin, epikateşin ve epikateşin gallat) bakımından önemli bir polifenol kaynağı olarak

nitelendirmişdirler. Siyah sarımsakta bu bileşiklerin taze sarımsağa göre önemli ölçüde arttığını saptamışlardır. Bu bileşikler içerisinde bulunan resveratrol, fitoaleksinin (bitki koruyucu) özelliği gösteren stilben grubu bir bileşiktir. Bitkileri hastalıklardan korumasının yanı sıra, antioksidan, antimikrobiyel ve antitümör aktivitesi nedeniyle insanlarda sağlık üzerine olumlu etkiler gösterdiği belirlenmiştir. Bu değerli bileşik, taze sarımsakta bulunmakta ve siyah sarımsak üretiminde uygulanan fermentasyon koşullarına bağlı olarak önemli ölçüde artmaktadır (Kim ve ark., 2013) .

Siyah sarımsaktaki, toplam polifenol miktarı taze sarımsağa göre 7 ila 11 kat arasında önemli ölçüde arttığını tespit etmişlerdir (Martínez - Casas ve ark., 2017; Sato ve ark., 2006) ve toplam flavonoid içeriği 1 ile 5 kat arttığını ve toplam fenolik asit içeriğinin ise 4 ila 8 kat arttığını belirlemişlerdir (Choi ve ark., 2014; Kim, Kang ve Gweon, 2013a; Shin ve ark. , 2008). Yapılan araştırmalarda toplam fenolik madde miktarının uygulanan sıcaklık, süre ve nem miktarına bağlı olarak 105 mg GAE/kg seviyesinden 982 mg GAE/kg düzeylerine yükseldiği bildirilmiştir (Kim ve ark., 2013a). Lu ve ark., yaptığı çalışmada (2017b) siyah sarımsaktaki toplam fenolik madde miktarının taze sarımsağa göre 10 kata kadar artırdığını belirlemişlerdir. Bu artış üretim sırasında uygulanan sıcaklığa bağlı olarak ester ve glikozit yapılarda ayrışmayı sağlayarak serbest nitelikteki bileşiklerin artmasıyla açıklanmaktadır. Bileşiklerin sıcaklığa bağlı bu artışının bir diğer önemli nedeni olarak da sıcaklığın enzim inhibisyonuna/inaktivasyonuna yol açması ve dolayısıyla fenoliklerin oksidasyonun engellenmesiyle açıklanmaktadır (Lu ve ark., 2017b). Bir narenciye kabuğu ekstraktı 120 ° C sıcaklıkta 90 dakika süreyle ısıtılınca tabi tutulduğunda, ester ve glikozit yapılarda ayrışmayı sağlayarak serbest nitelikteki bileşikler artmaktadır (Xu ve ark., 2007). Dewanto ve ark., (2002) , polifenollerin ve flavonoidlerin miktarlarında tespit edilen artışın sebebini, yüksek sıcaklıklar hücresel yapılarda bozulmalara ve yıkımlara ve bununda birlikte bitki materyalinin hücre matrisinden polifenoller ve flavonoidler salınması olarak açıklamışlardır.

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. Materyal

Bu çalışmada kullanılan taze sarımsaklar Kastamonu (Taşköprü), Gaziantep'ten (Araban) sağlanmıştır. Siyah sarımsaklar ise piyasada ticari olarak satılan 5 farklı siyah sarımsak firmasından 2019 yılı Ağustos ve eylül aylarında 2 parti halinde yerel bir marketten temin edilmiştir.



Şekil 3.1. Analizde kullanılan taze sarımsak örnekleri 1.Antep sarımsak (ATS), 2. Kastamonu sarımsak (KTS)



Şekil 1.4. Analizde kullanılan piyasadan alınan siyah sarımsak örnekleri SS1;siyah sarımsak 1.örnek , SS2:Siyah sarımsak 2.örnek , SS3:Siyah sarımsak 3. örnek, SS4:Siyah sarımsak 4.örnek, SS5:Siyah sarımsak 5.örnek,

3.2. Kimyasallar

Metanol (HPLC grade), sodyum hidroksit, etanol (HPLC grade), asetonitril (HPLC), Folin–Ciocalteu reaktifi satın alındı Merck'ten, formik asit Merck'ten (Darmstat, Almanya), fenolik bileşik (protokateşik asit, ferulik asit, kaffeik asit, klorojenik asit, p-kumarik asit, rutin, kersetin, kaempferol-3-O-rutinosid, resveratrol), HMF, şeker standartları (glikoz, fruktoz, laktoz, sakaroz) ve organik asit standartları (malik, laktik, askorbik, asetik, sitrik, piruvik asit)

standartları, 3-merkaptopropionik asit (3-MPA), 9-Florenilmetoksikarbonil (FMOAC), o-fitalaldehit (OPA), Sigma-Aldrich Chemical Co. (St. Louis, ABD). DPPH (2,2-difenil-1-pikrilhidrazil), ABTS [2,2-azinobis-(3-etil-benzotiazolin-6-sülfonik asit)] ve Trolox ((+/-)-6-hidroksi-2,5 ,7,8-tetrametil-kroman-2-karboksilik asit), Sigma-Aldrich Chemical Co. (St. Louis, ABD) ve etanol Riedel de Haen Co. (Seelze, Almanya). HPLC'de mobil fazların hazırlanmasında deiyonize su kullanılmıştır. Standart çözeltiler ve diğer hassas çözeltiler günlük olarak hazırlanmıştır.

3.3. Yöntem

3.3.1. Örneklerin Genel Bileşim Analizleri

Siyah ve taze sarımsakta asitlik, pH ve renk analizleri yapılmıştır (Cemeroğlu, 2014). Asitlik g/100 g sitrik asit cinsinden verilmiştir.

3.3.2. Kuru Madde Tayini

Kuru madde tayini Cemeroğlu (2014)'ye göre yapılmıştır.

3.3.3. Protein Tayini

Ham protein içeriği otomatik yakma, damıtma ve titrasyon ünitesi (Vapodest 45s Gerhardt) kullanılarak Kjeldahl yöntemiyle belirlenmiştir. Titrasyon işleminde harcanan 0,1 N HCl miktarı saptanarak elde edilen değerler kullanılıp örneklerdeki protein miktarı hesaplanmıştır . (AOAC International. 2007; Cemeroğlu, 2014).



Şekil 3.3. Analizde kullanılan protein cihazının titrasyon ünitesi

3.3.4. Fenolik Bileşiklerin Analizi

2 gram taze/siyah sarımsak alınarak metanol/su (80/20) ilave edilmiş ve 60 dakika süreyle karıştırılarak ekstraksiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu süre sonunda elde edilen ekstrakt 5500 devir/dakikada 4°C’de santrifüj (Hettich Universal 320R) edilmiş ve üstteki berrak kısım alınıp 0.45 µm’lik filtrelerden geçirilip süzülerek HPLC cihazına enjeksiyon yapılmıştır. Çalışmada, Agilent 1260 model DAD ve RID dedektörlü HPLC’ye kullanılmıştır. Analiz Kelebek ve Selli (2011; 2013)’nin yöntemlerine göre yürütülmüştür. Her bir analiz 3’er tekrarlı olarak yapılmıştır.

Analizlerde kullanılan HPLC koşulları şu şekildedir:

Kolon: Phenomenex Luna reversed-phase C-18 kolon (4.6 mm×250 mm, 5 µm)

Enjeksiyon miktarı: 15 µL

Taşıyıcı faz: A=Su/formik asit (99:1, h/h),

B= Asetonitril/ Formik asit (99/1, h/h)

Akış hızı: 0.6 ml/dak

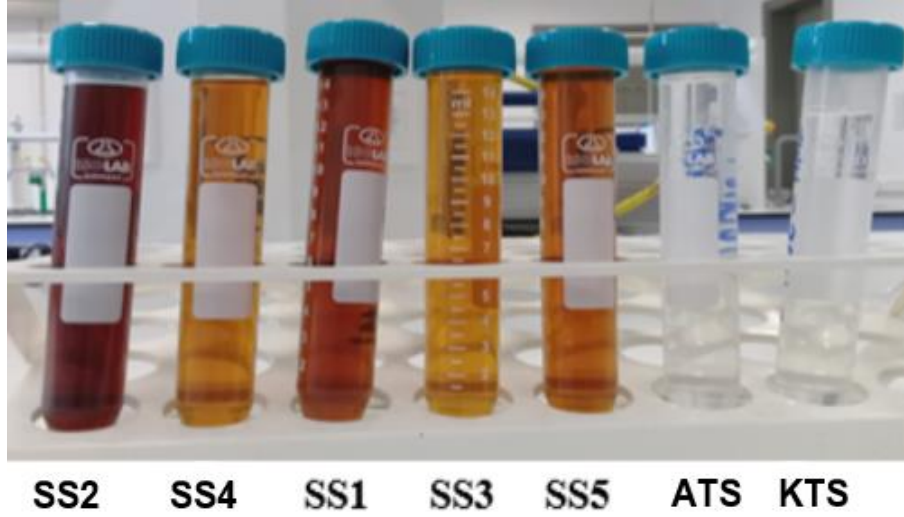
Dalga boyu: 280, 320 ve 360 nm

Dedektör tipi: Diyot array dedektör (G1351D 1260 DAD VL)

Kullanılan elüsyon sistemi şu şekildedir:

Süre (Dakika)	% A	% B
0	100	0
10	100	0
40	95	5
58	85	15
80	75	25
103	50	50
107	0	100
116	0	100
120	100	0

Fenol bileşiklerinin miktarlarının saptanması amacıyla, her bir standart madde için beş farklı konsantrasyonda standart çözeltiler hazırlanmıştır ve HPLC’ye enjekte edilerek her bir bileşik için kalibrasyon eğrileri oluşturulmuştur. Bu eğriler yardımıyla temel bileşiklerin miktarları saptanmıştır.



Şekil.3.4. Fenolik bileşiklerin analizinde kullanılan sarımsak örneklerinin ekstratları

3.3.5. Şeker Tayini

Taze ve siyah sarımsaklardaki şeker analizleri için, 2 g örnek alınıp üzerine 20 ml su eklenmiş ve 30 dakika süresince ekstraksiyon yapılmıştır. Bu süre sonunda elde edilen ekstrakt 5500 devir/dakikada 4°C’de santrifüj (Hettich Universal 320R) edilmiş ve üstteki berrak kısım alınıp 0.45 µm’lik filtrelerden geçirilerek süzölmüştür (Lee & Coates, 2000). Elde edilen süzöntü Agilent 1260 model DAD ve RID dedektörlü HPLC’ye enjekte edilerek örneklerdeki organik asit ve şeker miktarları belirlenmiştir. Çalışmada, Aminex HPX-87H (300 x 7.8 mm) (Bio-Rad, California, USA) kolon ve taşıyıcı faz olarak 5 mM’lık sülfürik asit çözeltisi kullanılmıştır ve bu fazın akış hızı 0.5 ml/dakika olarak ve izokritik sistemle sağlanmıştır. Bileşiklerinin miktarlarının saptanması amacıyla, her bir standart madde için beş farklı konsantrasyonda çözelti hazırlanmıştır ve enjekte edilerek her bir bileşik için kalibrasyon eğrileri oluşturulmuştur. Bu eğrilerden de bileşiklerin miktarları saptanmıştır. Örneklerdeki şeker konsantrasyonlarının belirlenmesi RID dedektör kullanılarak dış standart yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla sakkaroz, glikoz ve fruktoz standartlarından 5 farklı konsantrasyonda kalibrasyon çözeltileri hazırlanmıştır.

3.3.6. Organik Asit Tayini

Taze ve siyah sarımsaklardaki organik asitlerin analizleri için, 2 g örnek alınıp üzerine 20 ml su eklenmiş ve 30 dakika süresince ekstraksiyon yapılmıştır. Bu süre sonunda elde edilen ekstrakt 5500 devir/dakikada 4°C’de santrifüj (Hettich Universal 320R) edilmiş ve üstteki berrak kısım alınıp 0.45 µm’lik filtrelerden geçirilerek süzölmüştür (Lee ve Coates, 2000). Elde edilen süzöntü Agilent 1260 model DAD ve RID dedektörlü HPLC’ye enjekte edilerek örneklerdeki

organik asit ve şeker miktarları belirlenmiştir. Çalışmada, Phenomenex Luna reversed-phase C-18 kolon (4.6 mm×250 mm, 5 µm) kolon ve taşıyıcı faz olarak 5 mM'lık formik asit çözeltisi kullanılmıştır ve bu fazın akış hızı 0.5 ml/dakika olarak ve izokritik sistemle sağlanmıştır. Kolon fırın sıcaklığı 55°C dir. Bileşiklerinin miktarlarının saptanması amacıyla, her bir standart madde için beş farklı konsantrasyonda çözelti hazırlanmıştır ve enjekte edilerek her bir bileşik için kalibrasyon eğrileri oluşturulmuştur. Bu eğrilerden de bileşiklerin miktarları saptanmıştır. Bu amaçla kuinik, sitrik, askorbik, pirüvik, malik ve süksinik asit standartlarından 5 farklı konsantrasyonda kalibrasyon çözeltileri hazırlanmıştır. Organik asit konsantrasyonları, bu standartları kullanmak suretiyle gerçekleştirilmiştir.

3.3.6. Renk Ölçümü

Renk ölçümlerinde Hunter Lab Scan (Hunter Associates Laboratory, Inc., Reston, VA, USA) cihazı kullanılarak L*, a*, b* değerleri kaydedilmiştir (Wang ve ark., 2020). 'L*' değeri parlaklığı (beyazlık veya açıklık koyuluk); '+a*' değeri kırmızı; '-a*' değeri yeşil; '+b*' değeri sarı ve '-b*' değeri mavi renkleri temsil etmektedir. Bu değerlere bağlı olarak aşağıdaki formüllere göre renk berraklığı (Chroma) ve renk tonu (Hue) değerleri de hesaplanmıştır.

$$\text{Renk berraklığı} = (a^2 + b^2)^{1/2}$$

$$\text{Renk tonu} = \text{Arctan}(b/a).$$

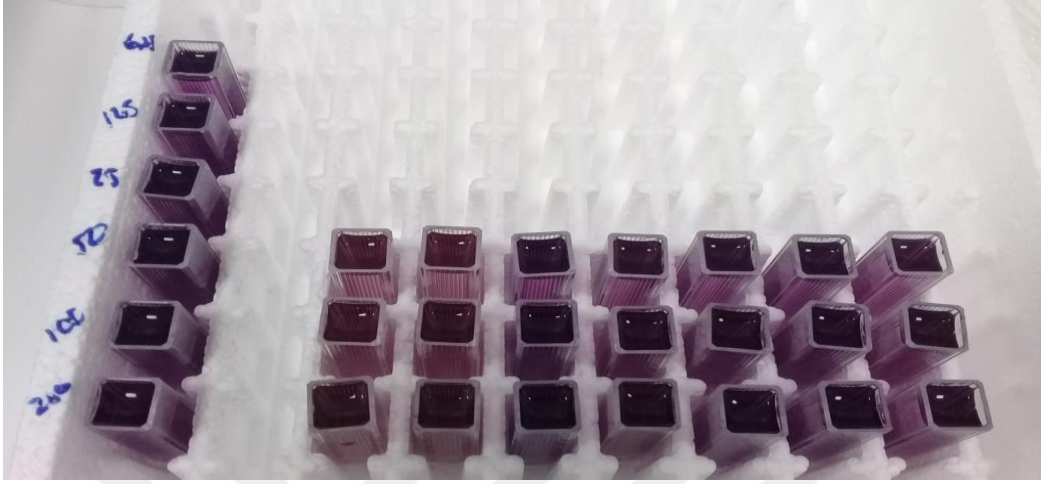


Şekil.3.5 Renk analizinde kullanılan cihaz

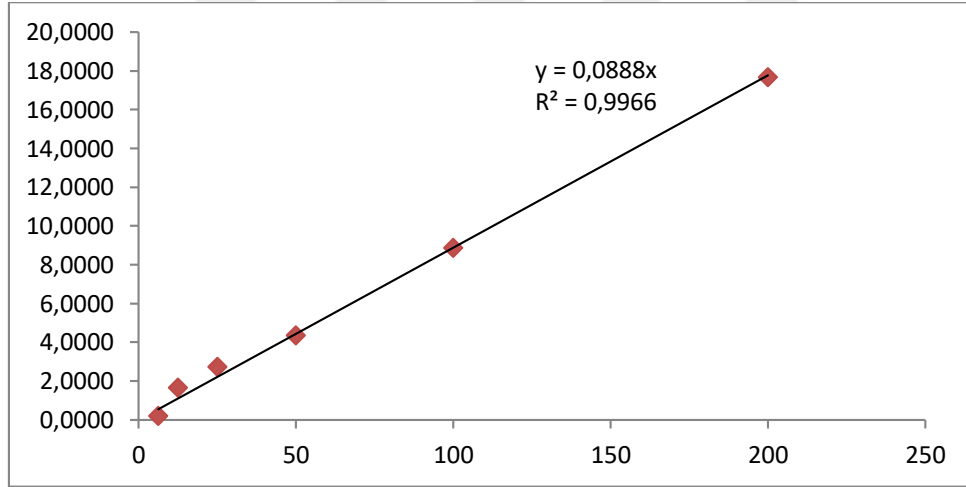
3.3.7. Antioksidan Kapasitenin Belirlenmesi

Taze ve siyah sarımsaklardaki antioksidan aktivite DPPH ve ABTS olmak üzere iki farklı yöntemle belirlenmiştir. Serbest radikalleri önleme yeteneğini ölçebilen DPPH (2,2, difenil 1-pikri hidrazil) kullanılarak ve metanol içerisinde gerçekleşen reaksiyonun zamana karşı

değişiminin 515 nm’de UV-Vis (Agilent –Cary 60) spektrofotometredeki ölçüm sonuçlarına göre yapılmıştır (Brand-Williams ve ark., 1995; Sanchez-Moreno ve ark., 1998; Kelebek ve ark., 2009).



Şekil 3.6.DPPH yöntemlerinde ölçüm yapılan örnekler



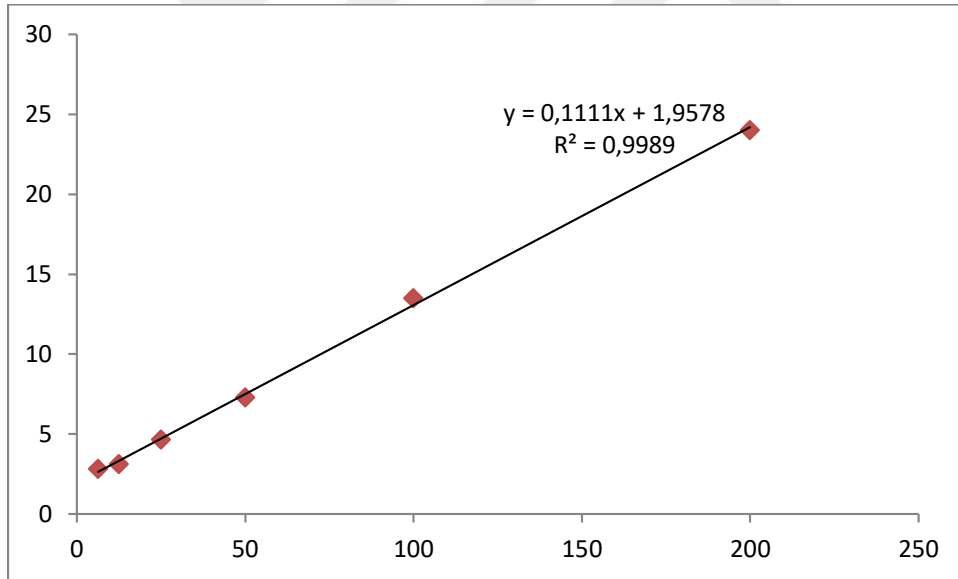
Şekil 3.7. DPPH yönteminde Trolox ile elde edilen kalibrasyon eğrisi

ABTS yöntemi Saafi ve ark., (2009)’nın metoduna göre yapılmıştır. Bu yöntem için 7 mM ABTS (2,2'-Azino-bis 3-ethylbenzothiazoline-6-sulfonic asit) 2.45 mM potasyumbisülfat ile karıştırılarak karanlık ortamda 12-16 saat bekletilecek ve daha sonra bu solüsyon sodium asetat (pH 4.5) tamponu ile UV-VİS spektrofotometrede 734 nm dalga boyunda 0.700 ± 0.01 absorbanşekilde seyreltilmiştir. Daha sonra 20 µL siyah ve taze sarımsak ekstraktlarına 2.98 mL hazırlanan tampon karıştırılarak spektrofotometrede 734 nm dalga boyunda absorban

ölçülmüştür. Elde edilen absorbans değerleri Trolox (10-100 µmol/L) standart eğim çizelgesi ile hesaplanarak sonuçlar mmol/L trolox cinsinden ifade edilmiştir.



Şekil 3.8. ABTS yöntemlerinde ölçüm yapılan örnekler



Şekil 3.9. ABTS yönteminde Trolox ile elde edilen kalibrasyon eğrisi

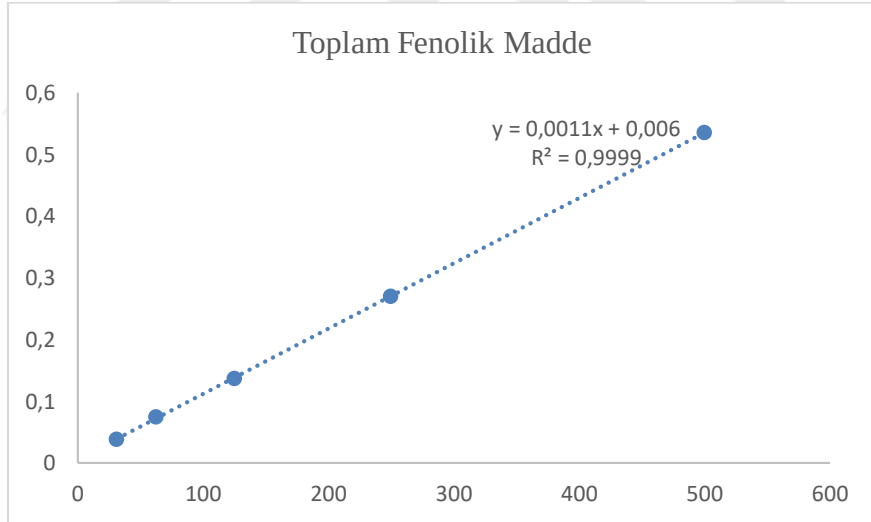
3.3.8. Toplam Fenolik Madde Analizi

Toplam fenolik madde analizi, Cemeroğlu (2014) ve Shahidi & Ambigaipalan (2015) yöntemlerine göre yapılmıştır. 100 µl ekstrakt üzerine 7.5 ml distile su ilave edilmiş, 0,5 ml Folin-Ciocalteu reaktifi ilave edilmiş 3 dakika bekletilerek üzerine 1 ml %20'lik sodyum karbonat çözeltisi eklenmiştir ve daha sonra 0.9 ml distile su eklenmiş ve karıştırılmıştır. 1 saat oda koşullarında karanlıkta bekletilmiş ve UV spektrofotometre (Agilent Carry 60) ile 765

nm’de absorbans değerleri ölçölmüştür. Elde edilen absorbans değerleri gallik asit (31,25–500 ppm) standart eğim çizelgesi ile hesaplanmış sonuçlar mg /100 gram kuru madde TPC gallik asit eşdeğerleri (GAE) cinsinden ifade edilmiştir.



Şekil 3.10. Toplam fenolik madde analizinde ölçüm yapılan örnekler



Şekil 3.11. Toplam fenolik madde yönteminde Gallik asit ile elde edilen kalibrasyon eğrisi

3.3.9. Amino Asitlerin Analizi

Sarımsak örnekleri 0.5 g tartılıp, 10 ml 0.1 N HCL ile 110°C’de 24 saat boyunca geri soğutucu altında hidroliz edilmiştir. Durulan sıvı kısımdan 2 ml çekilip 0.45’lik filtreden geçirilerek Shimadzu Nexera X2 HPLC cihazına enjeksiyon ile yapılmıştır. 3-MPA, OPA ve FMOAC ile türevlendirilmiş olan örnekler SHIMADZU marka Shim-pack XR-ODS II kolonuna 2µl olarak

enjekte edilmiştir. Kolon fırın sıcaklığı 40°C' dir. Kullanılan mobil fazlar (A) 20 mM potasyum fosfat tamponu pH 6,9/(B) (45/40/15):Asetonitril/Metanol/Su)'dur.

Kullanılan elüsyon sistemi şu şekildedir:

Zaman (dk)	A (%)	B (%)
2.5	90	10
12.00	70	30
22.20	60	40
30.00	0	100
40.00	0	100
41.00	90	10
45.00	90	10

Örneklerdeki aminoasitler standartların alıkonma zamanlarına göre tanımlanmış miktarları ise pik alanlarına göre hesaplanmıştır.



Şekil 3.12. Örneklerdeki amino asit analizi

3.3.10. HMF Miktarı

Taze ve siyah sarımsaklardaki HMF miktarının belirlenmesinde Kelebek ve ark., (2016) metodu kullanılmıştır. Bu amaçla 0.4 g örnek alınmış ve üzerine 5 ml distile su eklenerek ardından 100 µL Carrez 1 ve 100 µL Carrez 2 eklenmiş ve 10 ml 'ye tamamlanmıştır. Karışım 30 dakika süresince ultrasonik su banyosunda bekletilmiş ve bu süre sonunda elde edilen ekstrakt 5500 devir/dakikada 4°C'de santrifüj (Hettich Universal 320R) edilerek üstteki berrak kısım alınıp 0.45 µm'lik filtrelerden geçirilerek süzölmüştür. Daha sonra elde edilen süzöntü doğrudan Agilent 6430 Triple Quadrupole kütle spektroskopili yüksek performanslı sıvı kromatografisi (LC-DAD-ESI-MS/MS) verilerek, HMF miktarları belirlenmiştir. Çalışmada, Phenomenex Luna C18 kolon (250 x 4.6 mm, 5 µm) kolon kullanılmıştır.

Analizlerde kullanılacak HPLC koşulları şu şekildedir:

Akış hızı: 0.5 mL/dakika

Elüsyon süresi: 30 dak.

Enjeksiyon hacmi: 10 µL

Dalga boyu: 285 nm

Taşıyıcı faz: Metanol:su (10:90, v/v) karışımı. Su, %0.1 asetik asit

Kolon sıcaklığı: 25°C

HMF miktarlarının belirlenmesi için 5 farklı HMF konsantrasyonda kalibrasyon çözeltileri hazırlanmıştır. Elde edilen verilerden kalibrasyon eğrileri oluşturulmuştur ve bu eğriler kullanılarak, ekstraktlarındaki HMF miktarı belirlenmiştir.

3.4. Sonuçların Değerlendirilmesi ve İstatistiksel Analizler

Taze sarımsak ve siyah sarımsaktaki analiz sonuçları uluslararası literatürlerle karşılaştırılmış ve elde edilen veriler, SPSS 22 paket programı (SPSS Inc., Chicago, Illinois, USA) yardımıyla % 95 güven seviyesinde ($p \leq 0.05$) varyans analizine tabi tutulmuştur ve Duncan çoklu karşılaştırma testine göre, önemli bulunan farklılıklar incelenmiştir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Taze ve Siyah Sarımsakların Genel Bileşimler

Taze ve siyah sarımsakların genel bileşimleri, renk ve şeker analizlerine ait veriler Tablo 4.1 ve Tablo 4.2’de verilmiştir.

4.1.1. Taze ve Siyah sarımsağın pH ve titrasyon asitliği

Tablo 4.1’de görüldüğü gibi taze sarımsaklarda pH 6.15-6.32 arasında değişim gösterdiği Kastamonu taze sarımsağının pH değerinin Antep yöresi sarımsaklarına göre daha yüksek olduğu ve bu farklılığın istatistiksel yönden ($p<0.05$) önemli olduğu saptanmıştır. Tablo 4.2’de görüldüğü gibi ticari siyah sarımsak örneklerinde ise pH 3.63-4.49 arasında değişim gösterdiği saptanmış ve taze sarımsaktan daha düşük pH değerine sahip olduğu tespit edilmiştir. Siyah sarımsakların pH değerleri, taze sarımsaklara kıyasla önemli miktarda azalış olduğu belirlenmiştir ($p<0.05$). Bu durumun nedenin siyah sarımsağın üretim sürecinde uygulanan ısıtma işlemi ile birlikte hücrelerin zarar görmesiyle organik asitlerin açığa çıkmasından ve asetik asit içeriğinde artışlar olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Benzer şekilde (Zhang ve ark., 2015) taze sarımsağın pH değerinin 6.25 olduğu, ısıtma işleminden sonra siyah sarımsağın pH değerlerinin zamanla azaldığı bildirilmiştir. Choi ve ark., (2008) taze sarımsakta pH’yı 6.8 siyah sarımsakta ise 4.4 olarak belirlemişlerdir. Kang (2016) yaptığı çalışmada, farklı ısıtma işlem basamaklarından sonra siyah sarımsağın fizikokimyasal özelliklerini belirlemiş, taze sarımsağın pH’sı 6.29 iken farklı ısıtma işlem basamaklarında siyah sarımsağın pH’sının 5.27 ile 4.22 arasında değişim gösterdiğini belirlemiştir. Bu çalışmalarda elde edilen veriler, çalışmamızla benzerlik göstermektedir.

Tablo 4.1. Taze sarımsakların genel bileşimleri

	Taze Sarımsak		Kaynak veriler			
	ATS	KTS	MİN	MAX	Ortalama	Referanslar
Titrasyon asitliği (g/100 g)	0.78±0.07 ^a	0.75±0.04 ^a	0.47	0.86	0.63	1,11,14
pH	6.15±0.01 ^f	6.32±0.01 ^g	5.47	6.8	6.29	1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11,
Protein Miktarı (%)	7.5± 0.205 ^{bc}	6.84±0.19 ^{ab}	5.2	10.61	7.31	10,12, 14, 16
Kuru Madde Miktarı (%)	34.25±0.70 ^b	39.64±0.20 ^c	31.20	44.10	36.90	1
Nem Miktarı (%)	65.37±0.33 ^e	60.34±0.20 ^c	62	72.42	66.51	3,6,7,8,10,12,13,14,15
Renk Parametreleri						
L*	83.63 ±0.07 ^c	75.99 ± 2.67 ^b	43.612	86.99	68.01	1, 8, 15
a*	-2.56 ±0.01 ^a	-1.71 ± 0.40 ^a	-3.84	16.6	3.51	1, 8, 15
b*	18.31 ± 0.54 ^c	13.42 ± 2.55 ^b	0.692	26.59	10.38	1, 8, 15
c*	18.48 ± 0.53 ^c	13.53 ± 2.57 ^b	11.68	19.36	13.83	
H	97.95±0.18 ^d	97.245 ± 0.29 ^d	33.54	91.45	62.98	
Şeker Bileşimi(mg/100 g)						
Glikoz	278.59±60.75 ^a	322.52±25.74 ^a	15	3290	1.722.381	3, 17,18,19
Sakkaroz	702.26 ±92.04 ^c	884.67±35.88 ^b	18	738	141.64	3, 17,18,19
Fruktoz	538.62±74.05 ^a	649.02±15.95 ^a	6	410	126.54	3, 17,18,19
Toplam Şeker	1519.48±42.76 ^a	1856.21±5.80 ^a				
HMF (g/kg)	Te	Te				

^{a-g}Aynı satırdaki farklı üstel harfler örnekler arasında önemli bir fark olduğunu göstermektedir (p<0.05). ATS:Antep araban sarımsak , KTS:Kastamonu sarımsak, Te: Tespit edilmedi, 1: Artık ve ark., 1994, 2: Toledano Medina 2019, 3: Kang ve ark., 2016, 4: Choi ve ark., 2008, 5:Bae, 2014, 6: Ahn, 2019, 7:Shin, 2011, 8: Choi ve ark., 2014, 9: Haciseferoğulları ve ark., 2005, 10:Resende Nassur ve ark., 2018, 11: Maldonade, 2015,12:Botas ve ark., 2019, 13: Bae ve ark., 14:Liu ve ark., 2018, 15:Pardo ve ark., 2007, 16: Sasaki ve ark., 2007, 17: Martínez-Casas ve ark., 2017, 18: Bonasia ve ark., 2020, 19: Petropoulos ve ark., 2018

Tablo 4.2. Siyah sarımsakların genel bileşimleri

	Kaynak veriler								Referans
	SS1	SS2	SS3	SS4	SS5	MİN	MAX	ORT	
Titrasyon Asitliği (g/100 g)	15.49±0.75 ^e	14.19±0.09 ^d	10.36±0.22 ^b	10.45±0.15 ^b	11.43±0.59 ^c	3.09	7.78	4.49	6,12,14
pH	4.49±0.01 ^e	3.63±0.01 ^a	3.85±0.01 ^b	4.22±0.01 ^d	4.07±0.01 ^c	3.49	4.61	3.9	1,2,4,8,9,10,11,12
Protein Miktarı (%)	13.51±0.48 ^d	14.52±0.24 ^e	6.26±0.02 ^a	8.46±0.40 ^c	6.79±0.82 ^{ab}	7.4	11.75	10.56	2,3,5,6,7
Kuru Madde Miktarı (%)	70.48±1.43 ^g	67.42±0.93 ^f	32.11±0.59 ^a	43.53±0.40 ^d	50.72±0.35 ^e				
Nem Miktarı (%)	29.52±0.58 ^a	32.58±0.30 ^b	67.9±0.62 ^g	56.47 ± 0.08 ^e	49.28± 0.35 ^c	29.88	79.42	47.59	1,2,3,4
Renk Parametreleri									
L*	30.32±0.42 ^a	30.82± 0.64 ^a	29.0± 0.33 ^a	30.15 ± 0.82 ^a	29.43 ± 0.06 ^a	4.33	19.06	17.79	1,8,10,15
a*	0.98±0.47 ^{bc}	0.46±0.01 ^b	1.27 ± 0.03 ^c	0.91± 0.19 ^{bc}	0.61 ± 0.02 ^b	2.73	5.9	4.62	1,8,15
b*	0.51±0.62 ^a	0.23±0.04 ^a	0.54 ± 0.12 ^a	0.48±0.28 ^a	0.04 ± 0.15 ^a	-3.86	5.58	1.6	1,8,15
c*	1.33±0.66 ^a	0.59±0.02 ^a	1.44 ± 0.07 ^a	1.12 ±0.28 ^a	0.66 ± 0.01 ^a	-	-	-	
h	33.10±1.9 ^c	33.77±2.50 ^c	27.145 ± 3.20 ^b	22.20±5.23 ^b	13.98 ±0.59 ^a	-	-	-	
Şeker Bileşimi (mg/100 g)									
Glikoz	1975.08±27.21 ^d	2270.47±164.47 ^e	1463.55±27.95 ^c	1501.28±14.21 ^c	1128.74±21.31 ^b	119.14	306.89	231.38	3,15
Sakkaroz	2432.04±35.59 ^f	612.64±95.19 ^b	240.83±48.60 ^a	1632.58±7.84 ^d	2219.87±120.24 ^e	49.23	2140	465.68	3,15
Fruktoz	3277.0423±49.64 ^b	27232.18±529.74 ^f	17763.95±34.97 ^c	26355.44±213.07 ^e	20313.05±33.83 ^d	486.75	30400	6302.9	3,15
Toplam Şeker	7684.17±41.26 ^b	30115.28±789.41 ^e	19468.34±111.53 ^c	29489.29±219.44 ^e	23661.65±65.09 ^d				
HMF (g/ kg)	0.08±0.01 ^a	0.61±0.06 ^b	2.74±0.28 ^c	0.25±0.03 ^a	0.14±0.01 ^a	0.23	4.82	3.07	13,14

^{a-g}Aynı satırdaki farklı üstel harfler örnekler arasında önemli bir fark olduğunu göstermektedir (p<0.05).ORT:ortalama 1:Choi ve ark., 2014, 2:Resende Nassur ve ark., 2018 3 :Liu ve ark., 2018,4: Kang 2016, 5:Botas ve ark., 2019,6:Sun ve ark., 2018, 7:Sasaki ve ark 2007, 8:Shin ve ark., 2008, 9:Shin ve ark., 2008, 10:Toledano-Medina ve ark., 2016, 11:Bae 2014, 12:Maldonade, 2015, 13: Li ve ark., 2015, 14: Zhang ve ark., 2015, 15:Choi ve ark., 2008

Antep ve Kastamonu taze sarımsağının titrasyon asitliği sırasıyla 0.78 ve 0.75 olarak belirlenmiştir. Antep ve Kastamonu taze sarımsaklarında istatistiksel yönden ($p < 0.05$) farklılık gözlenmemiştir. Ticari siyah sarımsak örneklerinde titrasyon asitliği 10.36-15.49 g/100 g arasında değişim gösterdiği taze sarımsaktan daha yüksek asitliğe sahip olduğu tespit edilmiştir. Siyah sarımsakların titrasyon asitliğinde, taze sarımsaklara kıyasla istatistiksel olarak anlamlı bir artış olduğu gözlenmiştir ($p < 0.05$).

Zhang ve ark., (2015) yaptıkları çalışmada, taze sarımsaktaki pH değerinin 6.25 olduğunu, siyah sarımsak üretim sürecindeki ısı işleminden sonra siyah sarımsağın pH değerlerinin zamanla azaldığını ve 4.25'e ulaştığını, siyah sarımsağın üretim süreci sırasında pH değerinde azalma görüldüğünü tespit etmişlerdir. Siyah sarımsağın üretim süreci sırasında pH değerinde azalmanın nedeninin sıcaklığın yükselmesine bağlı olarak organik asit içeriğindeki artışa bağlı geliştiğini belirtmişlerdir (Zhang ve ark., 2015). Kang 'ın (2016) yaptığı çalışmada, farklı ısı işlem basamaklarından sonra siyah sarımsağın fizikokimyasal özelliklerini belirlemişler ve taze sarımsağın pH'sı 6.29 iken farklı ısı işlem basamaklarında pH'nın 5.27 ile 4.22 arasında değişim gösterdiğini saptamışlardır. Choi ve ark., (2008) siyah sarımsağın fizikokimyasal özelliklerini incelediği çalışmada ise taze sarımsağın pH'sının 6.8 siyah sarımsağın pH'sının 4.4 olarak belirlemişlerdir. Siyah sarımsağın fizikokimyasal özelliklerinin incelendiği bir diğer çalışmada taze sarımsağın pH'sı 6.4 ve siyah sarımsağın pH'ı 3.1 olarak bildirilmiştir (Bae ve ark., 2014).

Siyah sarımsağa uygulanan ısı işlem sırasında ara ürünlerdeki değişimlerin incelendiği bir çalışmada sarımsağın termal işlem süresi arttıkça pH'ının azaldığı, siyah sarımsak tadındaki asitliğin artışına katkıda bulunduğu saptanmıştır. Sarımsağın pH'ındaki değişimin sebebi hücre parçalanmasıyla organik asitlerin salınması ve siyah sarımsak üretimi sırasında ısı işlem uygulanması sırasında organik asit üretimiyle sarımsağın pH'sının düşmesiyle açıklanmaktadır (Yuan ve ark., 2018). Asetik asit içeriği siyah sarımsak üretimi sırasında önemli ölçüde artmakta, asetik asit içeriğinin artması heksozun hidrolizinin bir sonucu olarak ortaya çıkmaktadır (Liang ve ark., 2015). Sarımsağa uygulanan ısı işleminden sonra asitliğin artması Maillard reaksiyonunda Amadori ürünlerinin ve dikarbonil bileşiklerinin bozulmasıyla kısa zincirli karboksilik asitlerin oluşması ve sarımsakta bulunan glukoz, fruktoz gibi heksozlardan karboksilik asitlerin oluşması etkili olmaktadır (Qiu ve ark., 2020). Zhang, Li ve ark., (2016), taze sarımsakta toplam asitik 4.6 g/kg iken fermentasyonun tamamlanmasının ardından toplam asit içeriğinin 60°C'de 33.61 g/kg, 70°C'de 37.50 g/kg, 80°C'de 30.96 g/kg, 90°C'de 36.37

g/kg olduğunu bildirmişlerdir. Sato ve ark., (2006)'ya göre siyah sarımsak spontan fermentasyon yoluyla 60–70 ° C'de ve % 85–95 bağıl nemde 40 günde üretilir; ancak Wang ve ark., (2010), siyah sarımsağın üretilmesi sırasında 70°C'de herhangi bir *Lactobacillus* türünün gelişimini tespit etmediklerini ve fermentasyonun mümkün olmadığını belirtmişlerdir. Siyah sarımsak üretimi sırasında mikroorganizmaların oynadığı rol hakkında çok az şey bilinmektedir. Çeşitli çalışmalar, sarımsakta çoğunlukla bakteri ve mantar olarak tanımlanan belirli sayıda endofit olduğunu göstermiştir (Qiu, Lu ve ark., 2018). Qiu, Lu ve ark., (2018) siyah sarımsak üretimi sırasında *Thermus* ve *Bacillus* gibi bazı cinslerin varlığının siyah sarımsağın toplam fenol ve toplam asit içeriği ile pozitif korelasyona sahip olduğunu belirlemişler ancak siyah sarımsağın karakteristik yapısının oluşmasında başta Maillard reaksiyonu olmak üzere bir dizi kimyasal reaksiyonun etkili olduğunu bildirmişlerdir. Asitliğin artmasında mikroorganizmalarda etkili olabilir.

4.1.2. Taze ve Siyah Sarımsağın Renk Analiz Sonuçları

Renk, görünür spektrumdaki radyan enerji (380–770 nm) gözün retinasına düştüğünde bireyin yaşadığı his olarak tanımlanabilir (Berns, 2000). Renk, lezzet ve doku, gıda kabulünü belirleyen üç temel kalite özelliğidir ve rengin gıda kabulünde diğer özelliklere göre çok daha büyük bir etkisi vardır (Wrolstad ve ark., 2017). Gıdanın rengi tüketiciler tarafından değerlendirilen ilk kalite parametresidir ve ürün kabulü için kritik öneme sahiptir (Leon ve ark., 2006). Siyah sarımsakların L*, a*, b* değerleri Tablo 4.1 ve Tablo 4.2'da verilmiştir. L* değeri parlaklığı (beyazlık veya açıklık koyuluk); '+a*' değeri kırmızı; '-a*' yeşil; '+b*' değeri sarı ve '-b' değeri mavi renkleri temsil etmektedir.

Antep ve Kastamonu taze sarımsaklarının L* değeri sırasıyla 83.63 ve 75.99 olarak saptanmıştır. Siyah sarımsak örneklerinde ise 29.0-30.94 arasında değişim gösterdiği, bu değerlerin taze sarımsakta daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Taze sarımsaklara kıyasla Siyah sarımsakların L* değerindeki azalışın istatistiksel olarak anlamlı olduğu belirlenmiştir (p<0.05). Renkteki kırmızılığın göstergesi olan a* değeri, Antep taze sarımsağında -2.56, Kastamonu taze sarımsağında -1.71 olduğu ve siyah sarımsak örneklerinde 0.54-1.33 arasında değişim gösterdiği tespit edilmiştir. Siyah sarımsakta taze sarımsak örneklerine göre a* değerinde önemli bir artış söz konusudur. b* değeri Kastamonu taze sarımsağında 13.42, Antep taze sarımsağında 18.48 olarak saptanmıştır. Siyah sarımsak örneklerinde ise 0.04-0.54 arasında değişim gösterdiği, taze sarımsakta bu değerlerin daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Renk yoğunluğunun göstergesi c* değeri ise Kastamonu taze sarımsağında 13.53, Antep taze

sarımsağında 18.48'dir. Siyah sarımsak örneklerinde ise 0.59-1.33 arasında değişim gösterdiği, taze sarımsakta c^* değerinin daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Taze ve siyah sarımsaklardaki renk bileşimleri arasında meydana gelen bu farklılıklar siyah sarımsağın üretim sürecinde meydana gelen reaksiyonlardan kaynaklanmaktadır. Siyah sarımsak üretim süreçlerinde renk kahverengileşmekte ve siyah renk oluşmaktadır. Sarımsak renginin değişmesine neden olan en önemli kimyasal reaksiyon Maillard reaksiyonudur. Maillard reaksiyonu, siyah sarımsak üretim sürecinde ısı ile meydana gelmektedir. Maillard reaksiyonunda oluşan HMF siyah sarımsağın renk yoğunluğu ile ilişkilidir ayrıca reaksiyon sonunda oluşan kahverengi renkli bileşiklerde (melanoidin) siyah sarımsağın rengine önemli rolü bulunmaktadır.

Choi ve ark., (2014), siyah sarımsağın fizikokimyasal özelliklerini incelediği çalışmada siyah sarımsak örneklerinde a^* değerinin önemli ölçüde arttığını, L^* ve b^* değerinin ise taze sarımsaklara göre azaldığını tespit etmişlerdir. Isıl işlemle kaynaklanan renk değişiklikleri tipik olarak enzimatik olmayan esmerleşme reaksiyonu olarak bilinen Maillard reaksiyonundan ileri gelen ve genellikle Maillard reaksiyon ürünlerinin başlangıç, ara ve son aşamalarında oluşan bileşiklerden kaynaklanmaktadır. Maillard reaksiyonunun ilk aşamasında, şeker-amin yoğunlaşması ve amadori reaksiyonunun yeniden düzenlenmesinden kaynaklanan renksiz ara ürünler oluşmaktadır. Ara aşamada, Strecker bozulması gibi çeşitli reaksiyonların gerçekleşmesiyle birlikte renksiz veya sarı renkli ürünler meydana gelmektedir. Son aşamada aldol yoğunlaşması, aldehyd-amin yoğunlaşması ve nitro heterosiklik bileşiklerinin oluşumu ile oldukça renkli bileşikler oluşmakta ve bunlar siyah sarımsağın renginin oluşmasına önemli katkı sağladığı bildirilmiştir.

4.1.3. Taze ve Siyah Sarımsağın Nem İçeriği ve Kuru Madde İçeriği

Kastamonu taze sarımsağında nem içeriği % 60.34, Antep taze sarımsağında % 65.37 olarak belirlenmiştir. Siyah sarımsak örneklerindeki nem içeriği ise % 30.31-67.9 arasında değişim gösterdiği tespit edilmiştir. Bu siyah sarımsağın üretiminde uygulanan ısı ile sarımsaktaki suyun uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır. Taze ve siyah sarımsaklar nem içeriği bakımından istatistiksel yönden önemli ($p < 0.05$) farklılıklar göstermiştir.

Kang'ın (2016), farklı ısı ile işlem basamaklarından sonra siyah sarımsağın fizikokimyasal özelliklerini belirlediği çalışmada, taze sarımsağın nem miktarı % 62.31 iken farklı ısı ile işlem basamaklarında siyah sarımsağın nem içeriğinin % 58.48 ile % 39.03 arasında değişim

gösterdiğini belirlemiştir. Choi ve ark., (2008) siyah sarımsağın fizikokimyasal özelliklerini incelediği çalışmada taze sarımsağın nem içeriğini % 66.6 siyah sarımsağın nem içeriğini ise % 58.2 olarak belirlemiştir. Botas ve ark., (2019) siyah ve taze sarımsakta besin bileşimini ve biyoaktif özelliklerinin tespit edildiği çalışmada taze sarımsağın nem miktarını % 54 siyah sarımsağın nem içeriğini ise % 62 olarak belirlemiştir. Resende Nassur ve ark., (2018) siyah sarımsakla ilgili çalışmada taze sarımsağın nem miktarını % 72.42 siyah sarımsağın nem içeriğini ise % 79.42 olarak belirlemiştir. Zhang, Li ve ark., (2016) nem içeriği % 45 ile % 54 aralığında bulunan siyah sarımsakların, uygun bir siyah sarımsağın esnek ve çiğnenebilir bir dokunun geliştirilmesine yarar sağladığını, nem içeriği % 35'in altına düştüğünde, siyah sarımsağı yemenin çok zor haline geldiğini bildirmişlerdir. 80°C'de üretilen siyah sarımsağın çok kuru olduğunu ve kalitesinin iyi olmadığını bildirmişlerdir. 90°C'de üretilen siyah sarımsakta yanık kokusunun olduğunu ve yapının çok sert olduğunu bildirmişlerdir.

4.1.4. Taze ve Siyah Sarımsakta Protein Miktarı Analiz Sonuçları

Taze sarımsak ve siyah sarımsak örneklerinde protein miktarları Tablo 4.1 ve Tablo 4.2'de verilmiştir. Kastamonu taze sarımsağında protein miktarı %6.84 ve Antep taze sarımsağında %7.5 olarak tespit edilmiştir. Siyah sarımsak örneklerinde protein miktarı % 6.26 ile % 14.52 arasında değişim gösterdiği tespit edilmiştir. Siyah sarımsakların protein miktarının taze sarımsaklara kıyasla daha yüksek olduğu saptanmıştır ($p<0.05$).

Nassur ve ark., (2017) yaptıkları çalışmada taze sarımsağın protein miktarını %10.62 siyah sarımsağın protein miktarını %11.75 olarak bildirmişlerdir. Sasaki ve ark., (2007) yaptıkları çalışmada taze sarımsağın protein miktarını %8.4, siyah sarımsağın protein miktarını %9.75 olarak bildirmişlerdir. Liu ve ark., (2018) yaptıkları çalışmada taze sarımsağın protein miktarını %5.32 siyah sarımsağın protein miktarını %10.26 olarak bildirmişlerdir. Botas ve ark., (2009) taze ve siyah sarımsağın fiziksel, kimyasal özelliklerini inceledikleri çalışmada, siyah sarımsağın protein miktarının 7.4 g/100 g ve taze sarımsağın ise 6.5 g/100 g olduğunu bildirmişlerdir.

4.1.5. Taze ve Siyah Sarımsakta Şeker Miktarı

Taze ve siyah sarımsaklarda sakkaroz, glikoz ve fruktoz bileşikleri belirlenmiştir (Tablo 4.1 ve 4.2). Antep yöresi taze sarımsaklarında sakkarozun (702.26 mg/100 g) baskın olduğu ve bunu miktarsal olarak fruktoz (538.62 mg/ 100 g) ve glikozun (278.59 mg/100 g) izlediği ve toplam şekerin 1519.48 mg/ 100 g olduğu tespit edilmiştir. Kastamonu yöresi taze sarımsaklarında ise

sakkarozun (884.67 mg/ 100 g) baskın olduğu ve bunu miktarsal olarak fruktoz (649.02 mg/ 100 g) ve glikozun (322.52 mg/100 g) izlediği ve toplam şekerin 1856.21 mg/ 100 g olduğu tespit edilmiştir.

Siyah sarımsaklarda baskın şekerin fruktoz olduğu ve taze sarımsağa göre toplam şeker miktarının 4-17 kat daha fazla olduğu belirlenmiştir. Bu durum taze sarımsağın %23 oranında fruktan içermesinden kaynaklanmaktadır. Fruktanlar, asidik ortamda, yüksek sıcaklıklarda stabil değildir (Huang ve ark., 2011b; Li ve ark., 2017) ve siyah sarımsağın üretim sürecindeki işlemlere bağlı olarak (Li ve ark., 2017) fruktoz ve glikoza hidrolize olmaktadır. Siyah sarımsak üretimi sırasında uygulanan ısıl işlemle fruktanlar hidrolize olmaktadır. Böylece siyah sarımsak daha tatlı hale gelmektedir ve ayrıca doku yumuşamaktadır. Sarımsaktaki fruktandan elde edilen fruktoz ve glikoz, aminoasitler ile Maillard reaksiyona girmektedir ve karakteristik siyah sarımsağın rengine ve daha tatlı karakterdeki ürün oluşmaktadır (Hofmann ve ark., 2000; Sanz ve ark., 2001; Yuan ve ark., 2016).

Casas ve ark., (2017) yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) kullanarak siyah sarımsakta en fazla fruktoz bileşiğinde (0.38 ‘dan 44.73 g/100 kuru madde), ve glikoz (0.21 ‘den 2.51 g/100 g kuru madde) bileşiklerinde artışı olduğunu belirlemişlerdir. Choi ve ark., (2008) siyah sarımsağın fizikokimyasal özelliklerini incelediği çalışmada, taze sarımsağın fruktoz, arabinoz, glikoz, sakkaroz bileşiklerini sırasıyla 63.9 mg/100 g, 51.1 mg/100 g, 91.6 mg/100 g, 76.3 mg/100 g olarak saptamıştır. Siyah sarımsakta ise fruktoz (63.9 mg/100 g), arabinoz (114.5 mg/100 g), glikoz (181.7 mg/100 g) sakkaroz bileşikleri belirlemişlerdir. Kang (2016) farklı ısıl işlem basamaklarından sonra siyah sarımsağın fizikokimyasal özelliklerini belirlemiş, taze sarımsağın fruktoz, arabinoz, glikoz, sakkaroz, maltoz miktarını sırasıyla 31.40 mg/100 g, 51.11mg/100 g, 16.65 mg/100 g, 181.72 mg/100 g, 11.66 mg/100 olarak bildirmiştir. Farklı ısıl işlem basamaklarında üretilen siyah sarımsağın fruktoz miktarının 486.75 mg/100 g ile 3873.98 mg/100 g arasında, arabinoz miktarının 18.45 mg/100 g ile 114.46 mg/100 g arasında, glikoz miktarının ise 486.75 mg/100 g ile 3383.23 mg/100 g arasında, sakkaroz miktarının 196.92 mg/100 g ile 242.87 mg/100 g arasında, maltoz miktarının ise 3.16 mg/100 g ile 48.18 mg/100 g arasında değişim gösterdiğini belirlemiştir. Martınez-Botas ve ark., (2009), taze ve siyah sarımsağın fiziksel, kimyasal özelliklerini inceledikleri çalışmada, siyah sarımsağın fruktoz miktarının 30.4 g/100 g, glukoz miktarının 2.14 g/100 g sakkaroz miktarının 0.23 g/100 g, ksiloz miktarının 0.82 g/100 g olduğunu belirlemişlerdir.

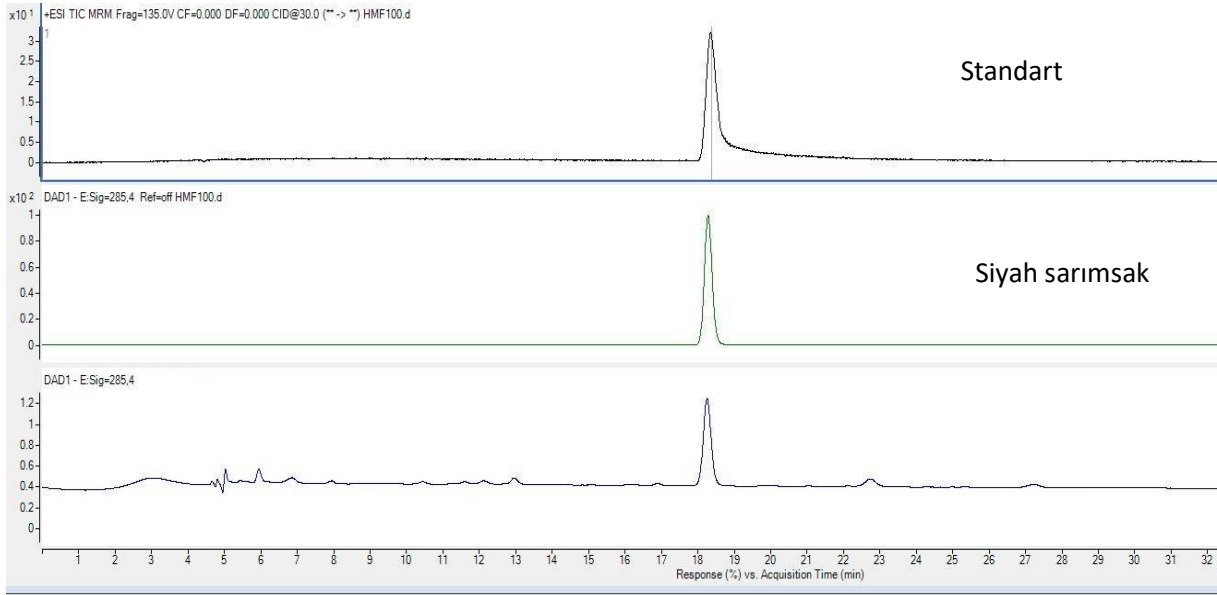
4.1.6. Taze ve Siyah Sarımsakta HMF Miktarı

Sarımsağa uygulanan ısıtma işlemi sırasında Maillard reaksiyonu olmak üzere birçok reaksiyon meydana gelmektedir. Maillard reaksiyonu sarımsağın besin içeriğini, rengini, dokusunu ve lezzetini değiştirmektedir (Yuan ve ark., 2016). Sarımsak renginin beyazdan siyaha değişmesine Maillard reaksiyonu sebep olmaktadır. Maillard reaksiyonu, siyah sarımsak üretim sürecindeki ısıtma işlemlere bağlı olarak indirgen şekerler ve aminoasitler arasında enzimatik olmayan bir reaksiyon olarak gerçekleşmektedir (Wang ve ark., 2011).

Maillard reaksiyonları oldukça karmaşık olmakla birlikte genel olarak reaksiyon üç aşamada meydana gelmektedir. Maillard reaksiyonunun ilk aşamasında şeker ve aminoasitlerin kondensasyon reaksiyonuyla birlikte yapıdan su uzaklaşmakta ve Schiff bazı oluşmaktadır (Jing ve ark., 2004; Hodge 1953; Martins ve ark., 2005; Edwards 2000; Çelebi 2006). 5-hidroksimetil furfural (HMF) ve 5-hidroksimetil-2-furoik asit (5-HMFA) gibi diğer furfural türevleri de, maillard reaksiyonun ara aşamasında oluşmaktadır. Bu bileşiklerin içeriği siyah sarımsak üretim sürecinde artmaktadır (Liang ve ark., 2015; Ríos-Ríos ve ark., 2019). Amadori ve Heyns bileşiklerinin her ikisi de Maillard reaksiyonunun ara ürünleridir. Amadori bileşiklerini glikoz ve amino asitlerden, Heyns bileşiklerini ise fruktoz ve amino asitlerden oluşturmaktadırlar. Siyah sarımsaktaki Heyns bileşiklerinin belirlenmesi, Amadori bileşiklerinininki kadar önemlidir, çünkü siyah sarımsaktaki glikozdan daha fazla fruktoz vardır. Ayrıca, fruktozun amino asitlerle reaksiyonu sonucunda oluşan bileşiklerin, daha fazla antioksidan kapasiteye sahip olduğu bildirilmiştir (Hwang ve ark., 2011). HMF oluşumu siyah rengin yoğunluğu ile ilişkilidir ve yaklaşık olarak HMF 4 g/kg'a ulaştığında, renk siyahlaşmaktadır. Üretim işleminin sonunda siyah sarımsakta maksimum HMF miktarının yaklaşık 5 g/ kg olduğu yapılan bazı çalışmalarda tespit edilmiştir. (Zhang ve ark., 2016). HMF, gıdalarda doğal olarak bulunmayan, ancak ısıtma işlemleri sırasında şeker içeren gıdalarda oluşabilen, beş karbonlu bir halka aromatik aldehidir. HMF, yüksek sıcaklıklarda Maillard reaksiyonu sırasında indirgen şekerler ve amino asitler arasında katalitik dehidrasyon veya asidik bir ortamda heksozun doğrudan parçalanması yoluyla oluşmaktadır. Gıdalarda HMF oluşumu büyük ölçüde sıcaklık ve pH gibi işleme ve depolanma koşullarına bağlıdır (Lansalot - Matras ve Moreau, 2003). Maillard reaksiyonu ara ürünlerinden olan HMF antioksidan özelliği olduğu yapılan çalışmalarda bildirilmektedir (Turkmen ve ark., 2006; Morales ve ark., 2001). Daha önce yapılan çalışmalarda HMF'nin antioksidan, antiskemik, kan reolojisini iyileştirme ve antityrosin enzimi etkileri, gibi farmakolojik etkileri olduğu bildirilmiştir (Li ve ark., 2010). Zhao ve ark., (2013) yaptığı çalışmada HMF'nin antioksidan potansiyelinin olduğunu ve kanser

kemopreventizasyonunda kullanılabileceğini belirlemişlerdir. HMF ile ilgili sağlık endişeleri mevcuttur (Michail ve ark., 2007). Yüksek konsantrasyonlarda sitotoksiktir ve insan vücudunda doku ve iç organlarında tahribata neden olmaktadır (Capuano ve Fogliano, 2011; Pastoriza de la Cueva ve ark., 2017), ancak epidemiyolojik araştırmalar, HMF'nin insanlarda kanser riskleri ile potansiyel ilişkisini henüz doğrulamamıştır (Abraham ve ark., 2011). Kahverengi renkli bileşiklerin (melanoidin) oluşumu genellikle Maillard reaksiyonunun ileri aşamasında olmaktadır (Ríos-Ríos ve ark., 2019). Melanoidinler, kahverengi renkli, yüksek molekül ağırlığında, farklı polimerizasyon derecelerine sahip karbonhidrat bazlı ve azot içeren polimerlerdir ve genellikle gıdaların işlenmesi sırasında Maillard reaksiyonunun ileri aşamalarında oluşmaktadırlar (Borrelli, ve ark., 2002).

Çalışmamız kapsamında taze sarımsaklarda HMF tespit edilmemiştir çünkü işlem görmemiş ve taze gıdalarda HMF bulunmamaktadır. Tanımlamada LC-MS/MS kullanılmıştır. Pozitif iyon modunda yürütülen çalışmada 127>109 çoklu reaksiyon izleme (MRM) geçişleri esas alınmıştır (Şekil 4.1). Ticari siyah sarımsaklarda Hmf miktarı istatistiksel yönden önemli farklılıkların olduğu gözlenmiştir ($p<0.05$). Bu farklılıkların sebebi siyah sarımsak üretiminde kullanılan sıcaklık, nem ve süre parametreleridir. Ticari siyah sarımsakların HMF miktarları 0.08-2.74 g/kg arasında değişim göstermektedir. Yapılan çeşitli çalışmalarda kahve 0.1-1.9 g/kg, (Kanjahn ve ark., 1996, Murkovic ve Pichler, 2006), kurabiye 0.074 g/kg, (Ait-Ameur ve ark., 2007), tost ekmeği 0.011-0.08 g/kg, (Ramírez-Jiménez ve ark., 2000) ve kurutulmuş meyvelerin 0.02-2.9 g/kg (Bachmann, Meier ve Kaenzig 1997) HMF içerdiğini belirlemişlerdir. Çalışmamız kapsamında siyah sarımsaklarının HMF miktarının kahve, tost ekmeği, kurutulmuş meyveler gibi tüketiminin yaygın olduğu gıdalar ile benzer HMF miktarı içerdiği görülmektedir.



Şekil 4.1. Pozitif modda HMF analizlerine yönelik elde edilen kromatogram ve spektrum

4.2. Taze ve Siyah Sarımsakta Amino Asit Miktarı

Sarımsağın potansiyel aktif bileşenleri kükürtlü bileşikler, enzimler, amino asitler ve selenyum (Se) gibi minerallerden oluşmaktadır (Rana, ve ark., 2011). Canlı organizmaların temel bileşenleri olan amino asitler beslenme ve sağlık bakımında önemli rol oynamaktadır (Wuest, 2011). Amino asitler insan vücudundaki en önemli bileşikler olarak kabul edilirler ve nörotransmitterler, porfirinler, poliaminler ve nitrik oksitlerin biyosentezinde önemli bir rol oynarlar (Guo ve ark., 2013). Birçok önemli metabolit (pürin/pirimidinler, nörotransmitterler) hücrel amino asit metabolizmasının ürünleridir (Rose, 2019). Sarımsak fonksiyonel bileşenler bakımından zengin bir gıda ve iyi bir amino asit kaynağıdır (Liu ve ark., 2019). Taze sarımsakta glutamin, asparagin ve glutamik asit, lizin, triptofan ve valin en fazla bulunan amino asitlerdir (Lee ve Harnly, 2005). Taze sarımsaktan siyah sarımsak elde etmek için yüksek sıcaklık uygulandığında protein denatürasyonu olabilmektedir ve bazı serbest amino asitler Maillard reaksiyonuna katılmaktadır. Siyah sarımsağın amino asit profili taze sarımsaktan farklıdır bu farklılık siyah sarımsağın işleme koşullarına göre değişiklik göstermektedir (Qiu ve ark., 2020). Sarımsak alanin, glisin, valin, lösin, izolösin, serin, prolin, aspartik asit, glutamik asit, fenilalanin, lizin, histidin, tirozin, triptofan, arjinin, treonin, metiyonin ve sistein gibi aminoasitleri içermektedir (De Greef, ve ark., 2020). Sarımsakta en fazla bulunan aminoasit arjinindir (Liu, ve ark., 2019). Arjinin, tüm hücreler tarafından kullanılan yarı esansiyel bir amino asittir. Bu amino asit, ortalama olarak, normal insan diyetindeki toplam amino asitlerin % 7-5'ini oluşturur. Arjinin, vücut tarafından protein sentezi, doku onarımı ve immün hücre fonksiyonunda kullanılır (Pahlavani ve ark., 2014). Sarımsağın çeşidine ve yetiştirilme

koşullarına bağlı olarak aminoasit miktarı değişmektedir (Lee ve Harnly, 2005). Taze sarımsak örneklerinde baskın amino asitin arjinin olduğu, Antep taze sarımsağında toplam amino asit miktarının 411.90 mg/100g, Kastamonu taze sarımsağının toplam amino asit miktarının 250.77 mg/100g olduğu belirlenmiştir. Siyah sarımsak örneklerine bakıldığında SS1, örneğinde baskın amino asitin arginin olduğu ve toplam amino asit miktarının 672.88 mg/100g olduğu; SS2, örneğinde baskın amino asitin glutamik asit olduğu ve toplam amino asit miktarının 112.97 mg/100g olduğu; SS3, örneğinde baskın amino asitin glutamik asit olduğu ve toplam amino asit miktarının 232.01 mg/100g olduğu belirlenmiştir. Taze ve siyah sarımsaklar amino asit miktarı bakımından istatistiksel yönden önemli ($p<0.05$) farklılıklar belirlenmiştir. Genel olarak değerlendirildiğinde ticari siyah sarımsakların taze sarımsaklara göre daha fazla amino asit içerdiği belirlenmiştir. Proteinlerin enzimatik hidrolizi amino asit içeriğinde bir artışa neden olabilmektedir.

Tablo 4.3. Taze sarımsağın amino asit içeriği (mg/100g)

		Taze Sarımsak		Kaynak Veriler			
		ATS	KTS	MİN	MAX	ORTALAMA	Referans
Aspartik asit	Asp	26.35±4.49 ^b	13.13±2.46 ^a	14.66	90.12	42.81	1,2
Glutamik asit	Glu	57.26±4.52 ^b	45.74±3.61 ^a	17.35	286.6	121.48	1,2
Serin	Ser	23.97±1.44 ^c	14.22±0.85 ^b	38.53	75.06	56.8	1,2
Histidin	His	Te	Te	73.42	111.46	91.33	1,2
Glisin	Gly	12.87±1.35 ^a	8.99±0.94 ^a	21.5	157.75	93.94	1,2
Treonin	Thr	Te	Te	2.17	131.47	71.63	1,2
Arjinin	Arg	121.01±13.97 ^e	48.96±5.65 ^a	30.78	1079.88	506.57	1,2
Alanin	Ala	50.09±10.16 ^b	24.19±4.90 ^a	27.3	89.72	58.51	1,2
Tirozin	Tyr	10.96±0.70 ^b	11.69±0.74 ^b	2.17	449.95	182.93	1,2
Sistein	Cys	28.93±3.83 ^a	21.42±2.84 ^a	2.51	81.06	29.11	1,2
Valin	Val	11.99±1.40 ^a	6.98±0.81 ^a	40.89	47.74	44.32	1,2
Metiyonin	Met	Te	Te	31.56	491.38	261.47	1,2
Triptofan	Trp	Te	Te	23.51	203.03	113.77	1,2
Fenilalanin	Phe	17.12±3.51 ^b	11.35±2.33 ^a	30.55	55.64	43.1	1,2
İzolösin	Ile	6.73±0.63 ^b	4.29±0.40 ^a	14.08	50.04	32.06	1,2
lösin	Leu	13.54±2.25 ^a	9.88±1.64 ^a	9.2	58.62	28.63	1,2
Lizin	Lyz	11.47±1.85 ^b	16.13±2.60 ^{bc}	3.37	120.39	61.81	1,2
Hidroksiprolin	Hyp	0.01±0.00 ^a	0.005±0.001 ^a	Te	Te	Te	1,2
Prolin	Pro	19.55±6.31 ^a	13.77±4.44 ^a	Te	Te	Te	1,2
Toplam Aminoasit		411.90±56.92	250.77±34.28	383.55	3579.91	1840.27	1,2

^{a-e}Aynı satırdaki farklı üstel harfler örnekler arasında önemli bir fark olduğunu göstermektedir (p<0.05). ATS:Antep araban sarımsak , KTS:Kastamonu sarımsak, Te: Tespit edilmedi, 1: Liu, Zhang ve ark., 2018, 2: Choi ve ark., 2014.

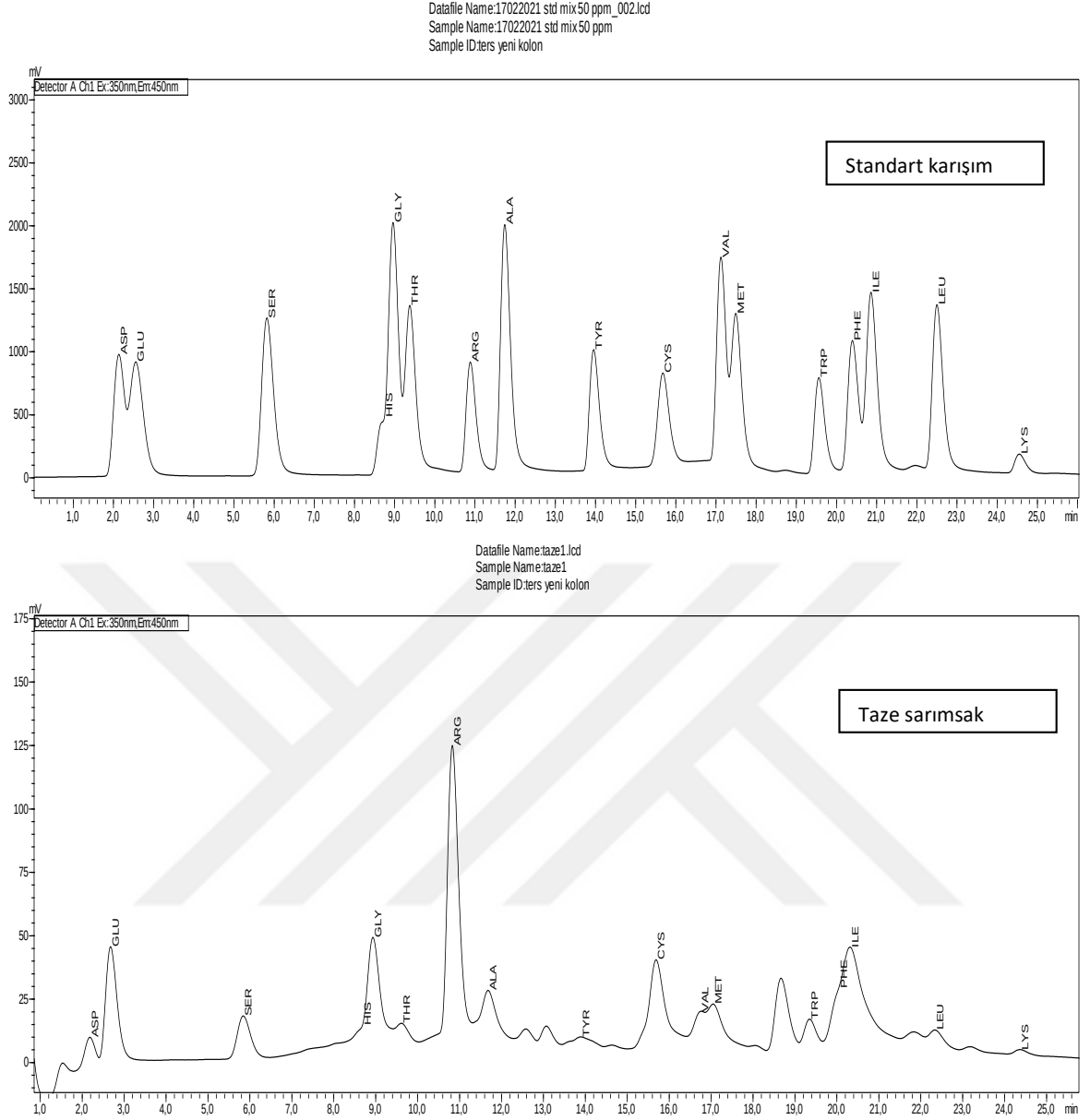
Tablo 4.4. Siyah sarımsağın aminoasit içeriği (mg/100g)

		Siyah Sarımsak					Kaynak Veriler			
		SS1	SS2	SS3	SS4	SS5	MİN	MAX	ORTALAMA	Referans
Aspartik asit	Asp	28.99±5.43 ^{ab}	17.44±4.11 ^a	18.19±3.41 ^a	47.88±8.97 ^c	30.03±5.62 ^{ab}	9.94	117.5	48.89	1,2
Glutamik asit	Glu	101.12±7.99 ^d	19.21±11.10 ^a	54.16±4.28 ^b	120.93±9.56 ^e	82.66±6.53 ^c	38.52	128.87	98.51	1,2
Serin	Ser	37.53±2.25 ^d	5.49±3.03 ^a	13.71±0.82 ^b	42.92±2.57 ^e	26.27±1.57 ^c	23.71	41.28	27.59	1,2
Histidin	His	Te	1.07±0.83 ^b	Te	Te	Te	14.8	191.69	73.25	1,2
Glisin	Gly	46.56±4.90 ^c	5.16±3.04 ^a	13.03±1.37 ^a	49.58±5.22 ^c	28.23±2.97 ^b	8.63	37.41	17.2	1,2
Treonin	Thr	Te	3.97±2.69 ^b	Te	Te	Te	8,32	73.85	38.11	1,2
Arjinin	Arg	103.21±11.91 ^e	17.44±10.29 ^a	29.32±3.38 ^{ab}	80.19±9.25 ^d	66.52±7.68 ^{cd}	21,07	845.16	161.7	1,2
Alanin	Ala	74.49±15.11 ^c	6.65±2.52 ^a	19.78±4.01 ^a	63.66±12.91 ^{bc}	48.36±9.81 ^b	32.74	219.13	96.41	1,2
Tirozin	Tyr	30.38±1.94 ^d	2.83±1.70 ^a	10.48±0.67 ^b	28.82±1.84 ^d	15.39±0.98 ^c	8.32	109.13	55.56	1,2
Sistein	Cys	111.05±14.72 ^c	13.31±5.07 ^a	22.07±2.92 ^a	112.02±14.85 ^c	64.47±8.55 ^b	42.14	69.43	44.87	1,2
Valin	Val	28.39±3.33 ^d	5.28±1.71 ^a	6.75±0.79 ^a	23.61±2.77 ^c	14.33±1.68 ^b	5.82	56.72	26.36	1,2
Metiyonin	Met	Te	Te	Te	Te	Te	3.48	82.51	64.92	1,2
Triptofan	Trp	Te	0.02±0.02 ^a	Te	Te	Te	7.65	124.75	70.04	1,2
Fenilalanin	Phe	20.85±4.28 ^c	4.87±3.32 ^a	8.69±1.78 ^{ab}	25.96±5.33 ^d	15.89±3.26 ^{bc}	62.86	143.07	104.99	1,2
İzolösin	Ile	11.04±1.04 ^c	2.56±1.21 ^a	4.36±0.41 ^a	11.14±1.05 ^c	7.41±0.70 ^b	21.93	89.25	68.75	1,2
lösin	Leu	34.90±5.81 ^c	6.40±3.78 ^a	11.44±1.90 ^{ab}	37.34±6.21 ^c	19.13±3.18 ^b	17.78	73.44	47.3	1,2
Lizin	Lyz	22.21±3.58 ^d	1.545±1.46 ^a	1.44±0.23 ^a	21.76±3.51 ^c	14.01±2.26 ^b	0.55	61.83	27.8	1,2
Hidroksiprolin	Hyp	0.70±0.17 ^b	0.21±0.29 ^a	0.34±0.08 ^a	0.009±0.002 ^a	0.014±0.003 ^a	Te	Te	Te	1,2
Prolin	Pro	21.39±6.91 ^a	7.34±3.70 ^a	18.22±5.88 ^a	18.91±6.11 ^a	21.68±7.00 ^a	Te	Te	Te	1,2
Toplam Aminoasit		672.88±89.44 ^d	112.97±59.95 ^a	232.01±31.98 ^a	684.78±90.24 ^d	454.45±61.85 ^c	328.26	2465.02	1072.25	1,2

^{a-e}Aynı satırdaki farklı üstel harfler örnekler arasında önemli bir fark olduğunu göstermektedir (p<0.05). Te: Tespit edilmedi, 1: Liu, Zhang ve ark., 2018, 2: Choi ve ark., 2014

Taze sarımsakta glutamin, asparagin ve glutamik asit, lizin, triptofan ve valin en fazla bulunan amino asitlerdir (Lee ve Harnly, 2005). Taze sarımsaktan siyah sarımsak elde etmek için yüksek sıcaklık uygulandığında protein denatürasyonu meydana gelebilmekte ve bazı serbest amino asitler Maillard reaksiyonuna katılmaktadır. Siyah sarımsağın amino asit profili taze sarımsaktan farklıdır bu farklılık siyah sarımsağın işleme koşullarına bağlı olarak değişiklik göstermektedir (Qiu ve ark., 2020). Siyah sarımsakların üretiminde uygulanan sıcaklık ile (60 ila 90 ° C) proteinlerin sekonder, tersiyer ve kuartier yapılarını etkiler, ancak yeni serbest amino asitleri serbest bırakmak için kovalent peptit bağlarını bozma olasılığı düşüktür ve proteinlerin enzimatik hidrolizi amino asit içeriğinde bir artışa neden olabilmektedir. Taze sarımsağın siyah sarımsağa işlenmesi sırasında asidik koşullar enzimatik hidrolizi teşvik edilebilir (Liang ve ark., 2015). Maillard reaksiyonu ile ilişkili belirli amino asitlerin özellikle sistein gibi amino asitlerin içeriğinde azalma meydana gelmekte ve sarımsağın antioksidan aktivitesinde değişiklikler olmaktadır (Hwang ve ark., 2011).

Lu, (2017) yaptığı çalışmada taze sarımsağın amino asit miktarını 19.43 mg/g ve siyah sarımsağın amino asit miktarını 14.86 mg/g olarak belirlemiştir. Kang (2016) yaptığı çalışmada, farklı ısıl işlem basamaklarından sonra ürettikleri taze sarımsağın toplam aminoasit miktarı 843.11 mg/100 g, siyah sarımsakların toplam aminoasit miktarı 372.88 ile 167.65 mg/100 g olarak belirlemiştir. Choi ve ark., (2014) taze ve siyah sarımsağın fizikokimyasal özelliklerini belirlediği çalışmada 70°C ve % 90 nemde 7 günde üretilen siyah sarımsakta arjinin ve histidin baskın amino asitler iken 14 günde arjinin, glutamik asit, 21 günde fenilalanin ve glutamik asit, 28 ve 35 günde fenilalanin ve glutamik asitin baskın amino asitler olduğunu bildirmişlerdir. Molina-Calle ve ark., (2017) yaptığı çalışmada, LC – QTOF MS / MS yardımıyla metabolomik bir yaklaşımla taze ve siyah sarımsak arasında kompozisyon farklılıklarını belirlemiştir. Kompozisyon farklılıklarını üç sarımsak çeşidi kullanılarak yapmışlardır ve kompozisyondaki en büyük büyük farklılıkların amino asitlerde ve sülfürlü bileşiklerinde olduğunu belirlemiştir. Siyah sarımsakta 93 bileşik ve taze sarımsakta 80 bileşik tespit etmişlerdir. Siyah sarımsak ve taze sarımsakta 75 tane ortak bileşik tespit etmişlerdir. Amino asitlerin ve türevlerin, önemli ölçüde farklılık gösterdiğini belirlemiştir. Amino asit ve türevleri gibi bileşikler arasında triptofan siyah sarımsakta tespit edilmemiş sadece taze sarımsakta belirlenmiştir. Triptofan, nörotransmitter olan serotoninin öncüsüdür (Schaechter ve Wurtman, 1990). Amino asitler ile ilgili olarak, taze sarımsakta lizin ve arginin, siyah sarımsaktan daha yüksek bir seviyede bulunduğu, siyah sarımsakta ise glutamin, fenilalanin ve aspartik asit miktarının taze sarımsağa göre daha yüksek olduğunu tespit etmişlerdir.



Şekil 4.2. Taze sarımsaklarda belirlenen amino asitlere ait kromatogram

4.3. Taze ve Siyah Sarımsakta Toplam Fenolik Madde Miktarı

Taze ve siyah sarımsakta bulunan önemli bileşenlerden bazıları allisin, alliin ve ajoen gibi kükürtlü bileşikler, kateşin, epikateşin, resveratrol, kumarik, klorojenik asit gibi antioksidan potansiyeli yüksek fenolik bileşikler, karbonhidratlar (sakaroz ve glikoz), mineraller ve aminoasitlerdir (Raghu ve ark., 2012). Sarımsakta bulunan ve önemli fonksiyonel özellikleri olan bileşik gruplarından biride fenolik bileşiklerdir (Lanzotti, 2006; Kim ve ark., 2013).

Bir aromatik halkaya doğrudan bağlı bir veya daha fazla hidroksil grubuna sahip olan bileşiklere fenolik bileşikler denir (Vermerris ve Nicholson, 2006). Fenolik bileşikler sekonder

metabolitlerdir, bilinen birçok biyolojik özelliğe ve farmakolojik etkiye sahiptirler (Bourgau ve ark., 2001; Dai ve Mumper, 2010; Kammerer ve ark., 2014; Velderrain-Rodríguez ve ark., 2014).

Antep taze sarımsağın toplam fenolik madde miktarı 225.94 mg /100 g, Kastamonu taze sarımsağında ise 356.33 mg /100 g olarak belirlenmiştir. Ticari siyah sarımsakların toplam fenolik madde miktarının 662.67- 812.67 mg /100 g olduğu belirlenmiştir. Siyah sarımsakların toplam fenolik madde miktarının taze sarımsaklara göre daha yüksek olduğu belirlenmiştir ve verilerimiz literatürle benzerlik göstermektedir. Toplam fenolik madde meydana gelen artışın sebebi üretim sırasında uygulanan sıcaklığa bağlı olarak ester ve glikozit yapılarda ayrışmayı sağlayarak serbest nitelikteki bileşiklerin artmasıyla açıklanmaktadır. Bileşiklerin sıcaklığa bağlı bu artışının bir diğer önemli nedeni olarak da sıcaklığın enzim inhibisyonuna yol açması ve dolayısıyla fenoliklerin oksidasyonun engellenmesiyle açıklanmaktadır (Lu ve ark., 2017b).

Daha önceki yapılan çalışmalarda siyah sarımsaktaki, toplam polifenol miktarı taze sarımsağa göre 7-11 kat daha yüksek olduğu bildirilmiştir (Martínez-Casas ve ark., 2017; Sato ve ark., 2006) ve toplam flavonoid içeriği 1 ile 5 kat arttığını ve toplam fenolik asit içeriğinin ise 4 ile 8 kat arttığını belirlemişlerdir (Choi ve ark., 2014; Kim, Kang, Gweon, ve ark., 2013; Shin ve ark., 2008). Yapılan araştırmalarda toplam fenolik madde miktarının uygulanan sıcaklık, süre ve nem miktarına bağlı olarak 105 mg GAE/kg seviyesinden 982 mg GAE/kg düzeylerine yükseldiği bildirilmiştir (Kim ve ark., 2013). Lu ve ark., (2017b) yaptıkları çalışmada siyah sarımsaktaki toplam fenolik madde miktarının taze sarımsağa göre 10 kata kadar artırdığını belirlemişlerdir. Bu artış üretim sırasında uygulanan sıcaklığa bağlı olarak ester ve glikozit yapılarda ayrışmayı sağlayarak serbest nitelikteki bileşiklerin artmasıyla açıklanmaktadır. Bileşiklerin sıcaklığa bağlı bu artışının bir diğer önemli nedeni olarak da sıcaklığın enzim inhibisyonuna/inaktivasyonuna yol açması ve dolayısıyla fenoliklerin oksidasyonun engellenmesiyle açıklanmaktadır (Lu ve ark., 2017b).

4.4. Taze ve Siyah Sarımsağın Antioksidant Aktivitesi

Antioksidanlar, serbest radikallerde dahil olmak üzere substratın oksidasyonunu önemli ölçüde geciktiren veya azaltan maddeler olarak tanımlanmaktadır (Szabo ve ark., 2007, Tirzitis ve ark., 2010). Gıdalara eklendiğinde, antioksidanlar ransitenin gelişimini kontrol eder, toksik oksidasyon ürünlerinin oluşumunu geciktirir, besin kalitesini korur ve ürünlerin raf ömrünü uzatır (Yashin ve ark., 2017). Sarımsak, iyi bilinen güçlü antioksidanlar olan selenyum, beta-

karotenin yanı sıra polifenoller gibi fitokimyasalları da önemli ölçüde içerirler. Sarımsakta bulunan fitoaleksinin (allixin) antioksidan etkileri olan bir γ -piron iskelet yapısına sahip, sülfür içermeyen önemli bir bileşiktir (Kim ve ark., 2012a). Sebze ve meyve bakımından zengin bir diyetin insan sağlığı üzerindeki yararı yaygın olarak kabul görmektedir, yüksek antioksidan ve biyoaktif bileşik alımı aslında kanser, kardiyovasküler, nörodejeneratif gibi çeşitli hastalıkların önlenmesinde önemli bir rol oynayabilir (Giampieri ve ark., 2014). Antioksidanlar bitkilerde, hayvanlarda ve mikroorganizmalarda doğal olarak ortaya çıkabilir veya kimyasal yollarla sentezlenebilir (Shahidi ve ark., 2015). Fenolik, flavonoidler antioksidan aktiviteye sahip bileşikler olarak bilinmektedir ve bu bileşikler güçlü biyolojik aktiviteye sahiptirler, antikanser, antiviral, antibakteriyel özellikleri mevcuttur (Benabderrahim ve ark., 2019). Gıdalardaki veya biyolojik sistemlerdeki doğal bileşiklerin antioksidan aktivitelerini belirlemek için çeşitli yöntemler mevcuttur. DPPH ve ABTS yöntemleri, çeşitli bitkilerin ve saf bileşiklerin serbest radikal temizleme aktivitesini belirlemek için yaygın olarak kullanılmaktadır (Kim, Jung ve ark., 2012).

Antioksidan kapasite DPPH ve ABTS olmak üzere iki farklı yöntemle belirlenmiştir. Antep taze sarımsağının antioksidan kapasite potansiyeli DPPH yönteminde 230.77 mM trolox/100g ve ABTS yönteminde 388.69 mM trolox/100g olarak saptanmıştır. Kastamonu taze sarımsağının antioksidan kapasite potansiyeli DPPH yönteminde 358.17 mM trolox/100g ve ABTS yönteminde 497.01 mM trolox/100g olarak belirlenmiştir ve Antep taze sarımsağın antioksidan kapasitesinden daha yüksek olduğu saptanmıştır. Taze ve siyah sarımsaklar antioksidan kapasite bakımından istatistiksel yönden önemli ($p<0.05$) farklılıklar belirlenmiştir.

Tablo 4.5. Taze sarımsakların antioksidan kapasiteleri

	Taze Sarımsak	
	ATS	KTS
Antioksidan Kapasite		
DPPH		
(mM Trolox /100 g KM)	230.77 $\pm$ 41.07 ^a	358.17 $\pm$ 18.71 ^a
ABTS		
(mM Trolox /100 g KM)	388.69 $\pm$ 18.68 ^a	497.01 $\pm$ 28.62 ^a
Toplam Fenolik Madde		
(mg GAE /100 g KM)	225.94 $\pm$ 17.15 ^a	356.33 $\pm$ 27.79 ^b

^{a-e}Aynı satırdaki farklı üstel harfler örnekler arasında önemli bir fark olduğunu göstermektedir ($p<0.05$).

ATS:Antep araban sarımsak , KTS:Kastamonu sarımsak, KM:kuru madde

Tablo 4.6. Siyah sarımsakların antioksidan kapasiteleri

	Siyah Sarımsak				
	SS1	SS2	SS3	SS4	SS5
Antioksidan Kapasite					
DPPH	1303.58±53.30 ^b	1546.63±88.87 ^c	2278.39±162.48 ^d	1587.74±44.27 ^c	1407.55±39.19 ^b
(mM Trolox /100g KM)					
ABTS	2140.29±122.89 ^b	2637.20±163.29 ^e	2508.69±12.79 ^{de}	2385.65±45.26 ^{cd}	2265.16±37.43 ^b
(mM Trolox /100g KM)					
Toplam Fenolik Madde (mg GAE /100 g KM)	662.74±27.99 ^c	678.63±28.17 ^c	785.57±34.75 ^d	812.67±33.15 ^d	662.67±27.99 ^c

^{a-e}Aynı satırdaki farklı üstel harfler örnekler arasında önemli bir fark olduğunu göstermektedir (p<0.05).

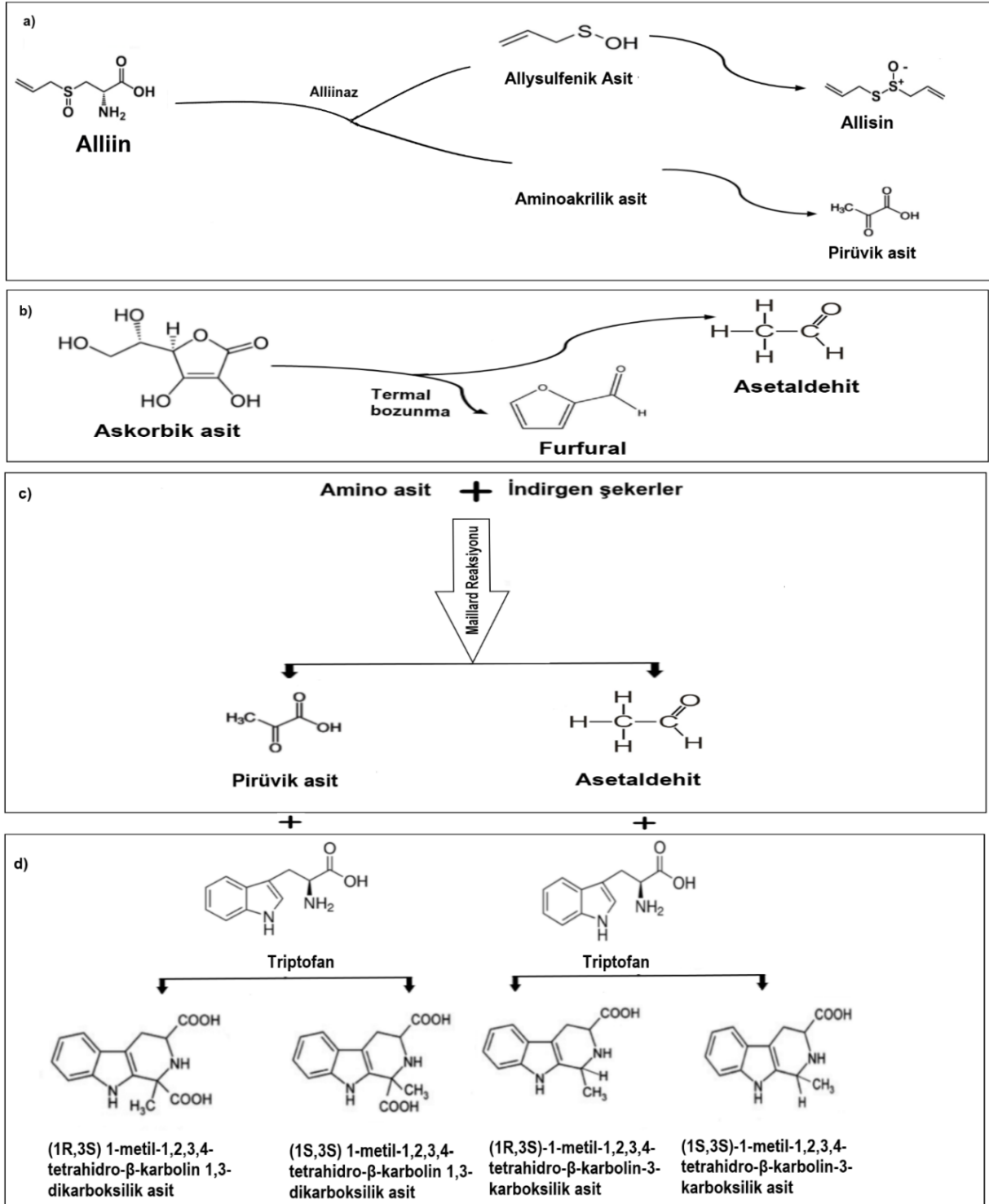
KM: kuru madde

Ticari siyah sarımsakların antioksidan kapasite potansiyeli DPPH yönteminde 1303.58-2278.39 mM trolox/100g arasında değişim gösterdiği ve ABTS yönteminde 2140.29-2637.20 mM trolox/100g arasında değişim gösterdiği belirlenmiştir. Ticari siyah sarımsakların antioksidan kapasite potansiyeli taze sarımsaklara göre DPPH yönteminde 4-7 kat arasında artış gösterdiği ve ABTS yönteminde 4-6 kat arasında değişim gösterdiği belirlenmiştir. Siyah sarımsağın antioksidan kapasitesi işleme sırasında artmaktadır (Nencini ve ark., 2011).

Taze sarımsak ve hazır sarımsak ürünlerinin işlenmesi ve depolama süresine bağlı olarak antioksidan özellikleri değişim göstermektedir. Siyah sarımsağın en önemli özelliklerinden biri antioksidan aktivite göstermesidir. Yapılan çalışmalar siyah sarımsağın yüksek DPPH radikali, ABTS radikali, hidroksil radikali, nitrit radikali ve süperoksit anyon radikali temizleme faaliyetlerine sahip olduğunu ortaya koymuştur (Jeong ve ark., 2016; Jung ve Sohn, 2014; Kim, Nam, ve ark., 2012b; Lee ve ark., 2009; Zhang ve ark., 2015). Siyah sarımsak ve serbest radikal üretimini inhibe edici ve azaltıcı etkisi mevcut olmakla birlikte güçlü bir lipid peroksidasyonu (linoleik asit peroksidasyonu) ve süperoksit dismutaz aktivitesi benzeri aktivite sergilediğini belirlemişlerdir (Bae ve ark., 2014; Kim, Nam ve ark., 2012b; Sato ve ark., 2006).

Antioksidan kapasite siyah sarımsağa işlenmesi sırasında yeni antioksidatif bileşiklerin oluşmasına bağlı olarak artmaktadır. Bu artışta S-allil sistein (SAC), polifenoller, karbolin türevleri, melanoidinler, Amadori ve Heyns bileşikleri gibi HMF ve piruvat gibi bileşiklerin miktarlarında artışlar ile birlikte yeni antioksidan bileşiklerinin oluşması etkilidir (Qiu ve ark., 2020). Sarımsakların sağlık üzerine etkileri biyoaktif bileşiklere ve özellikle acılığa neden olan kükürtlü bileşiklere bağlanmaktadır. Siyah sarımsak üretimindeki fermantasyon aşamalarında çeşitli değişimler gerçekleşmektedir. Bu değişimlerden en önemlisi allinin fermantasyona bağlı olarak allisine değil antioksidan potansiye sahip S-allil sistein (SAC) bileşiğine

dönüşmesidir (Haber ve ark., 1996; Atanasova-Goranova ve ark., 1997). SAC suda çözünebilen özellikte kükürtlü bir bileşiktir ve γ -glutamyl-S-alk(en)yl-L-sisteinin enzimatik dönüşümü sonrasında oluşmaktadır. Taze sarımsakta 20-30 mg/g dolayında olan bu bileşik fermente olmuş sarımsaklarda yaklaşık 5-6 kat artış göstermektedir (Sato ve ark., 2006; Wang ve ark., 2010). Fermantasyon sürecinde S-allil sistein ve diallil sülfid (DAS), diallil diallyl disülfid (DADS), diallil trisülfid (DATS), ve ajoene bileşiklerine dönüşmektedir (Amagase, 2006). Fermantasyondan sonra SAC artış göstermekte ve 40 günün sonunda miktarı 24 μ g/g'den 194 μ g/g dolayına yükselmektedir. Glutamil-S-allil-L-sistein (GSAC), SAC'ın öncül maddesi olduğu düşünülmekte, fermantasyon sürecinde GSAC azalmakta 748 μ g/g'den 247 μ g/g'ye düşmekte ve GSAC bileşiği SAC'a dönüşmektedir (Corzo ve ark.2007; Imai ve ark. 1994). SAC'nin artışına bağlı olarak siyah sarımsağın antioksidan kapasiteside artmaktadır. Wang ve ark., (2016) yaptıkları çalışmada DPPH, ABTS ve Süperoksit radikal süpürme oranlarını sırasıyla taze sarımsakta %6.9, %34.50, %9.90 ve siyah sarımsakta %61.80, %95.00, %21.20 olarak belirlemişlerdir.



Şekil 4.3. Siyah sarımsak üretimi sırasında oluşan 1,2,3,4-tetrahidro-β-karbolin türevlerinin oluşumu için potansiyel yollar, a) Alliinden allisin oluşumu, b) Askorbik asit bozunması, c) Maillard reaksiyonu reaksiyonu sırasında pirüvik asit ve asetaldehit oluşumu, d) Oluşan pirüvik asit ve asetaldehitlerden 1,2,3,4-tetrahidro-β-karbolin türevlerinin oluşumu.

Sato ve ark., (2006) sarımsakta eser miktarda bulunan önemli antioksidan aktiviteye sahip alkaloidler olan (1R,3S) 1-metil-1,2,3,4-tetrahidro- β -karbolin-3-karboksilik asit ve (1S, 3S) 1-metil-1,2,3,4-tetrahidro- β -karbolin-3-karboksilik asit, 40 gün uygulanan 60 ila 70° C'de % 85 ile % 95 bağıl nem içeriğinde spontan fermentasyonun etkisiyle siyah sarımsakta önemli ölçüde arttığını bildirmişlerdir. LC-MS tekniği ve standartlar kullanılarak yapılan analizlerde, (1R, 3S) 1-metil-1,2,3,4-tetrahidro- β -karbolin-3-karboksilik asit içeriğinin 26 kat ve (1S, 3S) 1-metil-1,2,3,4-tetrahidro- β -karbolin-3-karboksilik asit içeriğinde 30 kat artışın olduğunu saptamışlardır (Sato ve ark.,2006). (1R,3S) 1-metil-1,2,3,4-tetrahidro- β -karbolin-3-karboksilik asit ve (1S,3S) 1-metil-1,2,3,4-tetrahidro - β -karbolin-3-karboksilik asit öncü maddesi asetaldehitdir taze sarımsaktan daha fazla siyah sarımsakta bulunmasının sebebi Maillard reaksiyonu yoluyla yüksek miktarda asetaldehit oluşmasından kaynaklanmaktadır (Qiu ve ark., 2020). 1,2,3,4-Tetrahidro- β -karbolin türevleri, gıda üretimi, depolanması ve işlenmesi sırasında triptofan ile aldehidler veya α - okso asitler arasındaki Pictet-Spengler kimyasal kondensasyon yoluyla oluşurlar (Whaley, Govindachari, 2004). Pictet-Spengler reaksiyonu, β -feniletilamin ile aldehitten reaksiyona girmesiyle oluşan imin, asidik ortamda Mannich tipi bir reaksiyona girerek halka yapısı almaktadır (Gilchrist 1985). Pires ve ark., (2019) DPPH yöntemini kullanarak yürüttükleri çalışmada antioksidan kapasiteyi siyah sarımsakta 13.44-27.40 μ mol Trolox/g kuru madde ve taze sarımsakta 5.71–11.13 μ mol Trolox/g kuru madde olarak belirlemişlerdir. Bu çalışmada yaklaşık 3 katlık artış dikkat çekmektedir. Lee ve ark., (2009), siyah sarımsağın antioksidan kapasitesindeki artış, antioksidan etkiye sahip olan kükürt içeren bir amino asit bileşiği olan polifenol bileşiklerinin ve S-alil-L-sisteinin oluşumuna bağlanabileceğini bildirmişlerdir.

Maillard reaksiyonu ara ürünlerinden olan HMF antioksidan özelliği olduğu yapılan çalışmalarda bildirilmektedir (Turkmen ve ark., 2006; Morales ve ark., 2001). Daha önce yapılan çalışmalarda HMF'nin antioksidan, antiiskemik, kan reolojisini iyileştirme ve antityrosin enzimi etkileri, gibi farmakolojik etkileri olduğu bildirilmiştir (Li ve ark., 2010). Zhao ve ark., (2013) yaptığı çalışmada HMF'nin antioksidan potansiyelinin olduğunu ve kanser kemopreventizasyonunda kullanılabileceğini belirlemişlerdir. Amadori ve Heyns bileşiklerinin her ikisi de Maillard reaksiyonunun ara ürünleridir. Amadori bileşikleri glikoz ve amino asitlerden oluşmaktadır, Heyns bileşikleri ise fruktoz ve amino asitlerden oluşmaktadırlar. Siyah sarımsaktaki Heyns bileşiklerinin belirlenmesi, Amadori bileşiklerinininkine kadar önemlidir, çünkü siyah sarımsaktaki glikozdan daha fazla fruktoz vardır. Ayrıca, fruktozun amino asitlerle reaksiyonu sonucunda oluşan bileşiklerin, daha fazla antioksidan kapasiteye sahip olduğu

bildirilmiştir (Hwang ve ark., 2011). Fruktaanın hidroliziyle fruktoz miktarı artmaktadır ve fruktozun amino asitlerle reaksiyonu sonucunda oluşan bileşiklerin, daha fazla antioksidan kapasiteye sahiptir bu durum siyah sarımsağın taze sarımsağa göre daha yüksek antioksidan kapasitesine sahip olmasının nedenlerinden biridir. Melanoidinler, Maillard reaksiyonunun ileri aşamalarında oluşmaktadırlar (Borrelli ve ark., 2002). Melanoidinler, antioksidan, antimikrobiyal, prebiyotik ve antihipertansif etkiye sahiptirler. Melanoidinlerin insan sağlığı üzerindeki etkilerinin belirlenmesinden sonra melanoidinlere karşı artan bir ilgi bulunmaktadır (Vhangani ve Van Wyk, 2016; Wang, Qian, ve Yao, 2011).

4.5 Taze ve Siyah Sarımsakların Organik Asit İçeriği

Taze ve siyah sarımsaklarda laktik, sitrik, pirüvik ve askorbik asit olmak üzere 4 adet organik asit belirlenmiştir. Belirlenen bileşiklere ait veriler Tablo 4.7 ve Tablo 4.8’de verilmiştir. Organik asitlerin genel analizlerinde 210 nm ve askorbik asitlerin analizlerinde ise 254 nm dalga boyu kullanılmıştır. Tez çalışmamızda Antep ve Kastamonu taze sarımsağında sitrik, askorbik ve pirüvik asit tespit edilmiştir. Antep (2.63g /100 g) ve Kastamonu taze sarımsağında (6.69 g /100 g) baskın asitin pirüvik asit olduğu belirlenmiştir (Tablo 4.7). Ticari siyah sarımsaklarda laktik, sitrik, pirüvik ve askorbik asit tespit edilmiştir. SS1 ve SS3 ticari siyah sarımsaklarda baskın organik asitin laktik asit olduğu belirlenmiştir. SS4, ticari siyah sarımsakta baskın organik asitin sitrik asit olduğu saptanmıştır (Tablo 4.8).

Yapılan çalışmalarda sarımsakta, sitrik asit, malik asit, laktik asit, formik asit ve fumarik asit ile en fazla bulunan organik asitler olarak bildirilmiştir (Liang ve ark.,2015; Ritota ve ark., 2012). Botas ve ark., (2009), taze ve siyah sarımsağın fiziksel, kimyasal özelliklerini inceledikleri çalışmada, siyah sarımsakta okzalik asit ve malik asit olduğunu belirlemişlerdir ve okzalik asit miktarının 0.12 g/100 g ve malik asit miktarının 0.32 g/100 g olduğunu bildirmişlerdir. Taze sarımsakta ise okzalik, purivik, sitrik asit olmak üzere 3 organik asit tespit etmişlerdir ve okzalik asit miktarının 0.13 g/100 g ve pürivik asit miktarının 1.43 g/100 g , sitrik asit miktarının 1.07 g/100 g olduğunu belirlemişlerdir.

Tablo 4.7. Taze sarımsakların organik asit içeriği

Taze Sarımsak		
	ATS	KTS
Laktik Asit	Te	Te
Sitrik Asit	1.99±0.09 ^c	1.23±0.83 ^b
Pirüvik Asit	2.62±0.14 ^b	6.69±0.003 ^c
Askorbik Asit	1.93±0.48 ^a	2.25±0.41 ^a

^{a-c} Aynı satırdaki farklı üstel harfler örnekler arasında önemli bir fark olduğunu göstermektedir (p<0.05).

Te: Tespit edilemedi, ATS:Antep araban sarımsak , KTS:Kastamonu sarımsak

Tablo 4.8. Siyah sarımsakların organik asit içeriği

Siyah Sarımsak					
	SS1	SS2	SS3	SS4	SS5
Laktik Asit	4.07±0.41 ^b	Te	2.47±0.01 ^a	Te	Te
Sitrik Asit	Te	0.81±0.03 ^a	0.55±0.05 ^a	1.60±0.31 ^c	1.97±0.15 ^c
Pirüvik Asit	Te	Te	Te	Te	0.51±0.039 ^a
Askorbik Asit	Te	Te	Te	Te	6.89±1.17 ^b

^{a-c} Aynı satırdaki farklı üstel harfler örnekler arasında önemli bir fark olduğunu göstermektedir (p<0.05).

Te: Tespit edilemedi

Lu ve ark., (2017a) yaptığı çalışmada siyah sarımsağın birçok organik asit içerdiği ve siyah sarımsaktaki baskın organik asitin laktik asit olduğu bu nedenle laktik asit, siyah sarımsağın tadıtan sorumlu olabileceğini belirtmişlerdir. Ayrıca, laktik asit güçlü bir antioksidan olduğundan, siyah sarımsağın güçlü antioksidan kapasitesine katkıda bulunmuş olabileceğini belirtmişlerdir. Liang ve ark. (2015) nükleer manyetik rezonans spektroskopisi kullanarak taze sarımsak ekstraktlarında sitrik asit, malik asit, laktik asit ve fumarik asit gibi bazı organik asitleri tespit etmişlerdir ve siyah sarımsak ekstratında ise fumarik asitin olmadığını, taze sarımsaktan farklı olarak fermentasyon ve bir dizi kimyasal reaksiyonlarla birlikte asetik asit, formik asit, 3-hidroksipropionik asit ve süksinik asit oluştuğunu bildirmişlerdir. Organik asitlerdeki değişiklikler önemlidir. Artan organik asit içeriği, tatlı-ekşi tatta etkilidir, şekerlerin azaltmasında rol oynarlar ve proteinlerin ve polisakkaritlerin hidrolizinde etkilidirler (Blecker ve ark., 2002) .

Sarımsağa uygulanan ısı işleminden sonra asitliğin artmasında Maillard reaksiyonunda Amadori ürünlerinin ve dikarbonil bileşiklerinin bozulmasıyla kısa zincirli karboksilik asitlerin oluşması ve sarımsakta bulunan glukoz, fruktoz gibi heksozlardan karboksilik asitlerin oluşması etkilidir (Qiu ve ark., 2020).

Yapılan çeşitli çalışmalarda sarımsakta baskın olan organik asitin sitrik asit olduğu bildirilmiş ve ayrıca malik asit, laktik asit, formik asit ve fumarik asitlerin de varlığı saptanmıştır (Liang ve ark. 2015; Ritota ve ark. 2012). Petropoulos ve ark, (2018) farklı taze sarımsak türlerinin organik asit miktarını belirledikleri çalışmada malik asitin 0.10-0.48 g/100 g ve sitrik asitin 0.6-1.2 g/100g arasında değiştiğini bildirmişlerdir. Bonasia ve ark., (2020) İtalyanın Puglia bölgesinde yetiştirilen sarımsaklarda sitrik asitin 0.6-2.6 g/100g ve malik asitin 0.09 ile 0.7 g/100g arasında değiştiğini bildirmişlerdir. Yapılan bir diğer çalışmada, sarımsaklardaki toplam organik asitlerin % 61'ini piruvik asitin oluşturduğu ve bunu, sitrik, malik ve okzalik asitlerin daha düşük miktarlarda izlediği bildirilmiştir (Petropoulos ve ark., 2018). Ritota ve ark., (2012), İtalyan sarımsak çeşitlerinde sitrik, malik, fumarik ve formik asitleri saptadıklarını bildirmişlerdir. Yapılan araştırmalarda genotipler arasında, yetiştirilme bölgesine bakılmaksızın, organik asit bileşiminde önemli farklılıkların gözlemlendiği, bu da genotip dışında diğer faktörlerin de sarımsağın kimyasal bileşimini etkileyebileceği bildirilmiştir (Vargas ve ark., 2010). Bu çalışmalarda piruvik asit içeriğinde sadece aynı bölgedeki farklı çeşitler arasında değil, aynı zamanda farklı alanlarda yetiştirilen aynı çeşitler arasında da önemli farklılıklar gözlemlendiği bildirilmiştir. Pöldma ve ark., (2011) kükürt gübre oranlarının piruvik asit içeriği ve dolayısıyla sarımsakların aroması üzerinde önemli bir etkisinin olabileceğini bildirmiştir.

4.6 Taze ve Siyah Sarımsakların Fenolik Bileşik Kompozisyonu

Sarımsakta bulunan ve önemli fonksiyonel özellikleri olan bileşik grubundan biride fenolik bileşiklerdir (Lanzotti, 2006; Kim ve ark., 2013). Sarımsak, insan diyetinde tüketilen sebzeler arasında en zengin fenolik bileşik kaynaklarından biridir (Qiu ve ark., 2020). Fenolik bileşikler sekonder metabolitlerdir, bilinen birçok biyolojik özelliğe ve farmakolojik etkiye sahiptirler (Bourgaud ve ark., 2001; Dai ve Mumper, 2010; Kammerer ve ark., 2014; Velderrain-Rodríguez ve ark., 2014). Gıda bileşeni olarak fenolik bileşikler; insan sağlığı açısından faydaları, tat koku ve renk oluşumunda etkileri, antimikrobiyel ve antioksidatif etki göstermesi gibi etkilerinden dolayı önemlidirler. Antioksidan etki fenol halkasında -OH grubu sayısı arttıkça artmaktadır ve aynı bileşiklerin meta-, orta-, ve para- sırası ile yükselmektedir (Acar ve ark., 2014). Fenolik bileşiklerin biyolojik etkilerinden biri antialerjik etkisidir. Fenolik bileşiklerin proteinler ile etkileşimi, alerjik duyarlılık ve bunların alerjik septomlarına doğrudan etkilidir. Kafeik, ferulik ve gallik asit gibi bazı fenolik bileşiklerin potansiyel olarak alerjenik proteinler ile çözünmeyen kompleksler oluşturmakta ve proteinin hipoalerjenik hale getirilmesi mümkün olabilmektedir (Manach, ve ark., 2005). Fenolik asitler fenolik bileşikler arasındaki

bileşenlerin üçte birini oluştururlar (Bommegowda Rashmi, ve ark., 2020). Fenolik asitler çoğunlukla bağlı formda veya bitkinin hücre duvarlarında bulunmaktadır. Genellikle fenolik asitler gastrointestinal sistemin üst kısmında aglikokin formunda sindirilebilmekte ve emilimi gerçekleşmektedir (Konishi ve ark., 2006; Lafay ve Gil-Izquierdo, 2007). Fenolik asitler, öncelikle antioksidan ve antienflamatuar özellikleri nedeniyle insan sağlığının iyileşmesine katkıda bulunur kardiyovasküler hastalıkların ve çeşitli kanserlerin önlenmesinde yardımcı olur oksidatif hastalıklarına karşı koruma sağlar ve antimikrobiyal, antimutajenik, hipoglisemik ve anti-trombosit etki sergilerler (Saxena, Saxena, ve Pradhan, 2012; Tresserra-Rimbau ve ark., 2014; Goleniowski ve ark.,2013).

Taze ve ticari siyah sarımsak örneklerinde toplam 14 adet fenolik bileşik tanımlanmıştır. Taze ve ticari siyah sarımsak örneklerinde bulunan fenolik bileşiklerin, HPLC-DAD kullanılarak belirlenen alıkonma zamanları (R_t), ultraviyole bölgedeki maksimum dalga boyları (λ_{max}), elde edilen veriler Tablo 4.5 ve 4.6 .'da verilmiştir.

Tablo 4.9. Taze sarımsakların fenolik bileşimleri (mg/ kg)

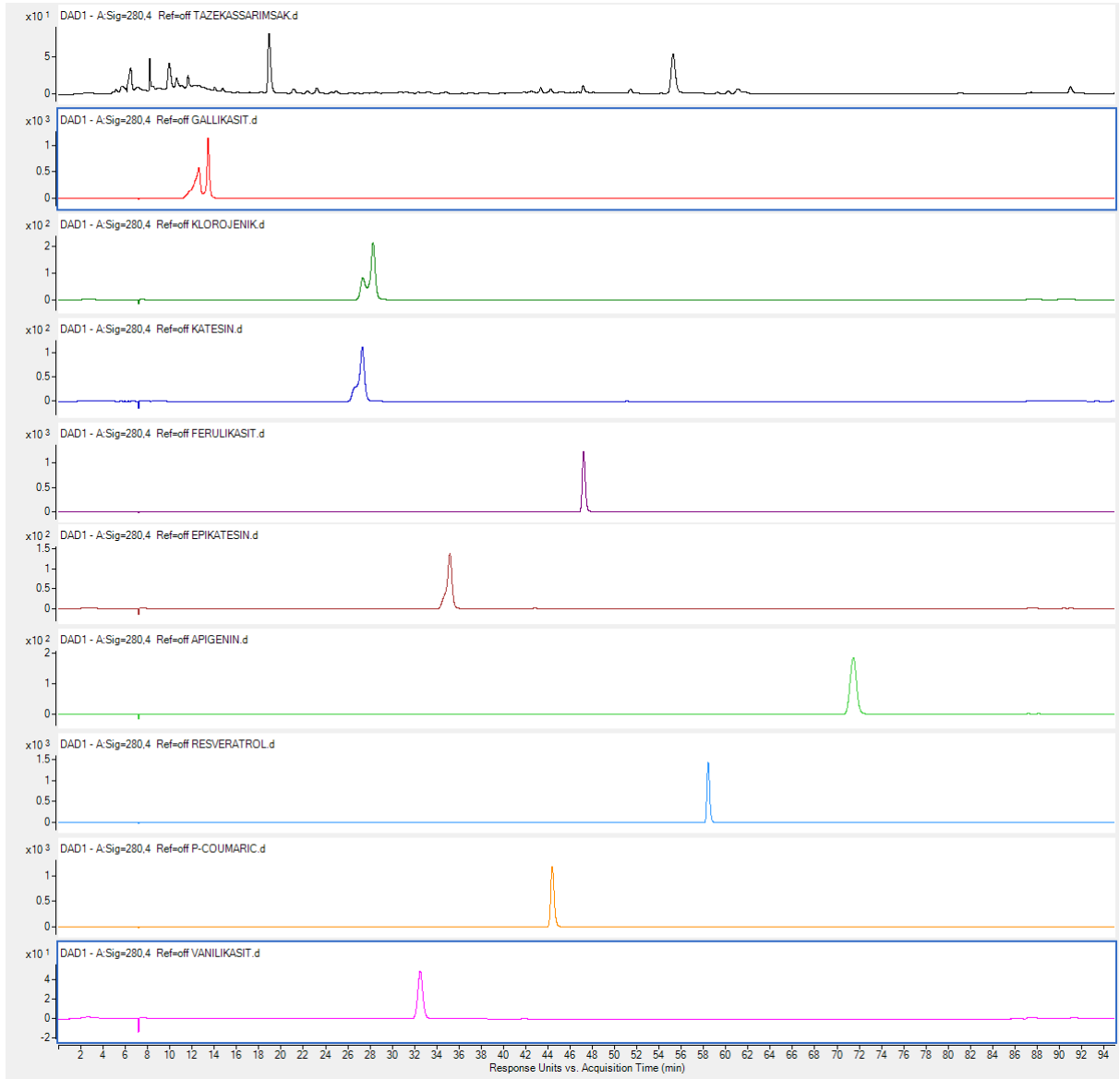
Fenolik Bileşikler	Rt dk	Ailesi	λ_{max} (nm)	[M-H] ⁻ (m/z)	MS ₂ (m/z)	ATS	KTS
Gallik asit	13.44	Fenolik asit	272	169	125	0.05±0.00 ^b	0.07±0.01 ^c
p hidroksibenzoik asit	16.71	Fenolik asit	256	137	119, 93	2.02±0.06 ^b	2.67±0.01 ^c
Kateşin	27.37	Flavan-3-ol	277	289	245, 205, 179	0.63±0.05 ^a	0.82±0.01 ^b
Klorojenik asit	28.28	Fenolik asit	326	353	191	0.06±0.01 ^a	0.08±0.03 ^b
Vanillik asit	32.52	Fenolik asit	260, 290	167	152, 123, 108	0.41±0.02 ^a	0.55±0.02 ^b
Kaffeik asit	34.28	Fenolik asit	328	179	135	6.49±0.09 ^a	8.42±0.34 ^b
Epikateşin	35.18	Flavan-3-ol	277	289	245, 205, 179	2.57±0.13 ^a	3.13±0.01 ^c
p-Koumarik asit	44.39	Fenolik asit	310	163	119	0.54±0.04 ^a	0.70±0.03 ^b
Kuersetin-3-O-ramnozid	46.41	Flavonol	348	447	301	Te	Te
Ferulik asit	47.21	Fenolik asit	293, 323	193	149, 178, 134	1.92±0.10 ^a	2.53±0.05 ^b
Morin	52.45	Flavonol	256, 354	301	151, 125	0.78±0.02 ^a	1.04±0.03 ^b
Kuersetin	57.67	Flavonol	360	301	151	0.09±0.00 ^a	0.12±0.00 ^a
Resveratrol	58.42	Stilben	306	227	185, 59	0.59±0.05 ^a	0.77±0.01 ^b
Apigenin	71.48	Flavonol	234, 338	269	117	0.05±0.00 ^a	2.40±0.04 ^b
Toplam						18.01±0.35 ^a	23.31±0.69 ^b

^{a-c} Aynı satırdaki farklı üstel harfler örnekler arasında önemli bir fark olduğunu göstermektedir (p<0.05). Te: Tespit edilemedi
ATS:Antep araban sarımsak , KTS:Kastamonu sarımsak

Tablo 4.10. Siyah sarımsakların fenolik bileşimleri (mg/ kg)

Fenolik Bileşikler	Rt dk	Ailesi	$\lambda_{\max}$ (nm)	[M-H] ⁻ (m/z)	MS ₂ (m/z)	SS1	SS2	SS3	SS4	SS5
Gallik asit	13.44	Fenolik asit	272	169	125	0.06±0.01 ^{bc}	0.04±0.01 ^b	0.025±0.01 ^a	0.09±0.01 ^d	0.06±0.01 ^{cd}
p hidroksibenzoik asit	16.71	Fenolik asit	256	137	119, 93	0.16±0.01 ^a	0.21±0.01 ^a	0.26±0.02 ^a	0.27±0.01 ^a	0.18±0.01 ^a
Kateşin	27.37	Flavan-3-ol	277	289	245, 205, 179	0.89±0.02 ^{bc}	0.95±0.03 ^{cd}	1.03±0.04 ^d	1.21±0.02 ^f	0.97±0.00 ^{de}
Klorojenik asit	28.28	Fenolik asit	326	353	191	0.36±0.02 ^b	0.40±0.03 ^{bc}	0.42±0.04 ^c	0.50±0.01 ^d	0.40±0.01 ^{bc}
Vanillik asit	32.52	Fenolik asit	260, 290	167	152, 123, 108	0.78±0.01 ^c	0.85±0.02 ^d	0.91±0.02 ^e	1.07±0.00 ^f	0.85±0.00 ^d
Kaffeik asit	34.28	Fenolik asit	328	179	135	9.64±0.09 ^c	11.50±0.22 ^e	12.20±0.24 ^f	14.27±0.09 ^g	10.59±0.07 ^d
Epikateşin	35.18	Flavan-3-ol	277	289	245, 205, 179	2.64±0.03 ^a	2.92±0.01 ^b	3.09±0.01 ^c	3.63±0.01 ^d	2.90±0.01 ^b
p-Koumarik asit	44.39	Fenolik asit	310	163	119	1.0±0.01 ^c	1.10±0.03 ^d	1.17±0.03 ^e	1.37±0.00 ^f	1.10±0.00 ^d
Kuersetin-3-O-ramnozit	46.41	Flavonol	348	447	301	1.76±0.03 ^a	1.95±0.04 ^b	2.04±0.08 ^c	2.41±0.01 ^d	1.93±0.01 ^b
Ferulik asit	47.21	Fenolik asit	293, 323	193	149, 178, 134	2.87±0.05 ^c	3.78±0.03 ^e	4.17±0.01 ^f	4.37±0.02 ^g	3.16±0.01 ^d
Morin	52.45	Flavonol	256, 354	301	151, 125	1.49±0.06 ^c	1.59±0.04 ^d	1.68±0.04 ^d	2.05±0.04 ^e	1.64±0.04 ^d
Kuersetin	57.67	Flavonol	360	301	151	0.18±0.01 ^b	0.37±0.02 ^c	0.40±0.02 ^c	0.51±0.03 ^d	0.20±0.01 ^b
Resveratrol	58.42	Stilben	306	227	185, 59	1.09±0.00 ^c	1.21±0.02 ^d	1.29±0.02 ^e	1.49±0.02 ^f	1.19±0.01 ^d
Apigenin	71.48	Flavonol	234, 338	269	117	3.44±0.05 ^c	3.77±0.18 ^d	4.00±0.19 ^d	4.72±0.00 ^e	3.78±0.00 ^d
Toplam						26.35±0.37 ^c	30.67±0.03 ^e	32.68±0.06 ^f	37.97±0.04 ^g	28.96±0.04 ^d

^{a-g}Aynı satırdaki farklı üstel harfler örnekler arasında önemli bir fark olduğunu göstermektedir (p<0.05).



Şekil 4.4 Taze sarımsak ekstraktına ve bazı standartlara ait HPLC kromatogramı

Taze sarımsaklarda gallik asit, p-hidroksibenzoik asit, kateşin, vanilik asit, kaffeik asit epikateşin, p-kumarik asit, ferulik asit, morin, kuersetin, resveratrol ve apigenin olmak üzere 13 adet fenolik bileşen tanımlanmış ve miktarları hesaplanmıştır. Taze sarımsaklara ek olarak siyah sarımsaklarda kuersetin-3-O-ramnozid bileşiği saptanmıştır. Antep (8.42 mg /kg) ve Kastamonu taze sarımsağında (6.49 mg /kg) baskın fenolik bileşiğin kaffeik asit olduğu belirlenmiştir (Tablo 4.9). Siyah sarımsaklarda baskın olan fenolik bileşiğin kaffeik asit (9.64-14.27 mg/kg) olduğu belirlenmiştir (Tablo 4.10). Toplam fenolik bileşen miktarı Antep (18.01 mg /kg) ve Kastamonu taze sarımsağında (23.31 mg /kg) olduğu ticari siyah sarımsaklarda ise (26.35-37.97 mg/kg) olduğu belirlenmiştir. Taze ve siyah sarımsaklar fenolik bileşik miktarı bakımından istatistiksel yönden önemli ($p<0.05$) farklılıklar belirlenmiştir. Siyah sarımsakların

taze sarımsaklara göre daha fazla miktarda fenolik bileşen içerdiği belirlenmiştir. Siyah sarımsakların taze sarımsaklara göre resveratrol, vanilik asit, kateşin, ferulik asit, apigenin, kaffeik asit, epikateşin, morin miktarında artış meydana geldiği saptanmıştır. Üretim sırasında uygulanan sıcaklığa bağlı olarak ester ve glikozit yapılarda ayrışmasıyla serbest nitelikteki bileşiklerin artmaktadır ve sıcaklığın enzim inhibisyonuna yol açmasıyla birlikte fenoliklerin oksidasyonun engellenmekte fenolik bileşiklerde artış meydana gelmektedir.

Beato ve ark., (2011) yaptıkları çalışmada kaffeik asit (0.1-13.6 mg/kg), ferulik asit (0.9-7.3 mg/kg), vanilik asit (0.15-3.0 mg/kg), p-hidroksibenzoik asit (0-2.3 mg/kg), p-kumarik (0-1.2 mg/kg), sinapik asit (0-0.42 mg/kg) bileşiklerini belirlemişlerdir. Martinez-Casas ve ark., (2017) yaptıkları çalışmada taze sarımsaklarda klorojenik asitin 11.7 mg/kg, kaffeik asiti 3.45 mg/kg, epikateşini 3.12 mg/kg, kumarik asiti 0.30 mg/kg, ferulik asiti 0.91 mg/kg ve apigenini 0.89 mg/kg olarak saptamışlardır. Bir diğer çalışmada ise taze sarımsaklardaki apigenin 1.9 mg/kg, kaffeik asit 7.2 mg/kg, ferulik asit 3.5 mg/kg ve kuersetin 13.9 mg/kg olarak bildirilmiştir (Alarcón-Flores ve ark., 2014). Fratianni ve ark., (2016) farklı İtalyan sarımsaklarında yaptıkları çalışmada polifenol profilleri belirlemişlerdir ve gallik asit, klorojenik asit, kafeik asit, epikateşin, p-kumarik asit, rutin, luteolin, hiperozid, ferulik asit, kuersetin, apigenin, naringin bileşiklerini tespit ettiklerini bildirmişlerdir. Genel olarak değerlendirildiğinde tez çalışmamızda kullanılan Kastamonu sarımsaklarının fenolik profil ve miktarlarının literatür verileri benzer dağılımlar gösterdiği tespit edilmiştir.

Taze sarımsağın başlıca polifenolleri hidroksisinnamik asit türevleridir (Kim ve ark., 2013). Liu ve ark., (2018) yaptığı çalışmada Çin'nin Cangshan, Jinxiang, Pizhou, Dali olmak üzere dört farklı bölgeden sarımsak örnekleri alınmış ve örneklerin fenolik bileşleri tespit edilmiş. Cangshan bölgesinden alınan sarımsak örneğinde, ferulik asit, p-kumarik asit, ve izorhamnetin tespit etmişlerdir. Jinxiang bölgesinden alınan sarımsaklarda ise; ferulik asit, p- kumarik asit, naringenin, izorhamnetin ve fitalik asit tespit etmişlerdir. Pizhou bölgesindeki sarımsaklarda, ferulik asit, naringenin, apigenin, ve kuersetin tespit etmişlerdir. Dali bölgesindeki sarımsaklarda ise; ferulik asit, p-kumarik asit, protokateşik asit ve fitalik asit tespit etmişlerdir (Liu ve ark., 2018).

Alarcón-Flores ve ark., (2014) yaptığı çalışmada, sarımsakta apigenin, kafeik asit, ferulik asit ve kuersetin tespit etmişlerdir. Kim ve ark., (2013), klorojenik asit, kafeik asit, p-kumarik asit, ferulik asit, m-kumarik asit ve o-kumarik asidin dahil olduğu hidroksinamik asit türevlerinin,

siyah sarımsaktaki baskın fenolik asitler olduğunu belirtmişlerdir. Siyah sarımsağın fenolik bileşik içeriklerinin ve antioksidan potansiyelinin taze sarımsağa göre daha yüksek olduğunu ve siyah sarımsağı fenolik asitler (kaffeik asit, kumarik asit ferulik asit), flavonoller (mirisetin, resveratrol, morin, kuersetin, kamferol), ve flavanoller (kateşin, epikateşin ve epikateşin gallat) bakımından önemli bir polifenol kaynağı olarak nitelendirmişlerdir. Siyah sarımsakta bu bileşiklerin taze sarımsağa göre önemli ölçüde arttığını saptamışlardır. Siyah sarımsakta bu bileşiklerin taze sarımsağa göre önemli ölçüde arttığını saptamışlardır. Bu bileşikler içerisinde bulunan resveratrol, fitoaleksinin özelliği gösteren stilben grubu bir bileşiktir. Taze sarımsakta, daha önce yapılan çalışmalarda apigenin, luteolin, chrysin, chrysoeriol flavonlarını belirlemişlerdir (Uribe ve ark., 2018). Daha önce yapılan çalışmalarda sarımsak tozunda gallik, kafeik, ferulik, vanilik, p-kumarik, m-kumarik gibi fenolik asitler ve kuersetin, apigenin, kateşin, epikateşin gibi flavonoidler tespit etmişlerdir (Kim ve ark., 2013; Chen ve ark., 2013; Beato ark., 2011; Alarcón-Flores ve ark., 2014; Wongsu ve ark., 2012). Fratianni ve ark., (2016) farklı İtalyan sarımsaklarında yaptıkları çalışmada fenolik bileşiklerini karakterize etmişler ve gallik asit, klorojenik asit, kafeik asit, epikateşin, p-kumarik asit, rutin, luteolin, hiperozid, ferulik asit, kuersetin, apigenin, naringenin bileşiklerini tespit ettiklerini bildirmişlerdir (Matsutomo ve ark., 2013).

Daha önceki yapılan çalışmalarda siyah sarımsaktaki, toplam polifenol miktarı taze sarımsağa göre 7-11 kat daha yüksek olduğu bildirilmiştir (Martínez-Casas ve ark., 2017; Sato ve ark., 2006) ve toplam flavonoid içeriği 1 ile 5 kat arttığını ve toplam fenolik asit içeriğinin ise 4 ile 8 kat arttığını belirlemişlerdir (Choi ve ark., 2014; Kim, Kang, Gweon, ve ark., 2013b; Shin ve ark., 2008). Lu ve ark., (2017b) yaptıkları çalışmada siyah sarımsaktaki toplam fenolik madde miktarının taze sarımsağa göre 10 kata kadar artırdığını belirlemişlerdir. Bu artış üretim sırasında uygulanan sıcaklığa bağlı olarak ester ve glikozit yapılarda ayrışmayı sağlayarak serbest nitelikteki bileşiklerin artmasıyla açıklanmaktadır. Bileşiklerin sıcaklığa bağlı bu artışının bir diğer önemli nedeni olarak da sıcaklığın enzim inhibisyonuna/inaktivasyonuna yol açması ve dolayısıyla fenoliklerin oksidasyonun engellenmesiyle açıklanmaktadır (Lu ve ark., 2017b).

Yapılan bir çalışmada narenciye kabuğu ekstraktı 120°C sıcaklıkta 90 dakika süreyle ısıtılıp işleme tabi tutulmuş ve bu işleme bağlı olarak ester ve glikozit yapılarda ayrışmanın gerçekleşmesiyle serbest nitelikteki bileşiklerin miktarında artış saptandığı bildirilmiştir (Xu ve ark., 2007). Dewanto ve ark., (2002), polifenollerin ve flavonoidlerin miktarlarında tespit edilen artışın

sebebini, yüksek sıcaklığa baēlı olarak hücresel yapılarda bozulmaların gerçekleşmesine ve buna baēlı olarak bitki materyalinin hücre matrisinden polifenoller ve flavonoidlerin daha kolay salınmasına dayandırmışlardır.



5. SONUÇLAR

Çalışmamız kapsamında Kastamonu, Antep taze sarımsakları ile piyasadan sağlanan 5 farklı ticari siyah sarımsakların genel bileşim özellikleri (titrasyon asitliği, protein, şeker, kuru madde vb.) antioksidan kapasitesi (DPPH ve ABTS), toplam fenolik madde miktarı, organik asit bileşimi, HMF miktarı, amino asit içeriği ve fenolik bileşiklerin HPLC ile karakterizasyonu yapılmıştır.

- Antioksidan kapasite DPPH ve ABTS olmak üzere iki farklı yöntemle belirlenmiş ve Kastamonu yöresi sarımsaklarının Antep yöresine kıyasla daha yüksek antioksidan kapasite gösterdiği saptanmıştır.
- Siyah sarımsakların antioksidan kapasite potansiyeli taze sarımsaklara göre 4-7 kat arasında artış gösterdiği belirlenmiştir.
- Siyah sarımsakların toplam fenolik madde miktarının taze sarımsaklara göre daha yüksek olduğu belirlenmiştir.
- Taze sarımsaklarda HMF tespit edilmemiştir. Siyah sarımsakların HMF miktarlarının ise 0.08-2.74 g/ kg arasında değişim gösterdiği saptanmıştır.
- Taze sarımsak örneklerinde baskın amino asidin arjinin olduğu belirlenmiştir. Genel olarak değerlendirildiğinde ise siyah sarımsaklarda baskın amino asitin glutamik asit olduğu ve taze sarımsaklara göre daha fazla amino asit içerdiği belirlenmiştir.
- Taze sarımsaklarda sakkarozun baskın olduğu ve bunu miktarsal olarak fruktoz ve glikozun izlediği tespit edilmiştir. Siyah sarımsaklarda sakkaroz, glikoz ve fruktoz bileşikleri belirlenmiştir ve genel olarak değerlendirildiğinde en baskın olan şekerin fruktoz olduğu saptanmıştır.
- Kastamonu taze sarımsağında protein miktarı %6.84 ve Antep taze sarımsağında ise %7.5 olarak tespit edilmiştir. Siyah sarımsak örneklerinde protein miktarı % 6.26 ile % 14.52 arasında değişim gösterdiği tespit edilmiştir. Taze sarımsağa göre siyah sarımsakların büyük çoğunluğunda protein miktarı artış belirlenmiştir.
- Siyah sarımsakların pH değerleri, taze sarımsaklara göre azaldığı ve titrasyon asitliğinin artış gösterdiği belirlenmiştir.

- Taze sarımsaklarda gallik asit, p-hidroksibenzoik asit, kateşin, vanilik asit, kaffeik asit epikateşin, p-kumarik asit, ferulik asit, morin, kuersetin, resveratrol ve apigenin olmak üzere 13 adet fenolik bileşik tanımlanmış ve taze sarımsaklara ek olarak siyah sarımsaklarda kuersetin-3-O-ramnozid bileşiği saptanmıştır.
- Siyah sarımsakların taze sarımsaklara göre daha fazla miktarda fenolik bileşik içerdiği belirlenmiştir. Siyah sarımsakların taze sarımsaklara kıyasla resveratrol, vanilik asit, kateşin, ferulik asit, apigenin, kaffeik asit, epikateşin, morin miktarında artış meydana geldiği saptanmıştır.
- Antep (8.42 mg /kg) ve Kastamonu taze sarımsağında (6.49 mg /kg) baskın fenolik bileşiğin kaffeik asit olduğu siyah sarımsaklarda ise baskın olan fenolik bileşiğin kaffeik asit (9.64-14.27 mg/kg) olduğu belirlenmiştir.

Taze sarımsaklara göre siyah sarımsakların amino asit içeriği, antioksidan kapasitesi, toplam fenolik madde içeriğinde artışların olduğu sonucuna varılmıştır. Siyah sarımsakların taze sarımsaklara göre resveratrol, vanilik asit, kateşin, ferulik asit, apigenin, kaffeik asit, epikateşin, morin miktarında artış meydana geldiği belirlenmiştir. Bu artışlara üretim sırasında uygulanan sıcaklığa bağlı olarak ester ve glikozit yapılarda ayrışma ile birlikte serbest nitelikteki bileşiklerin artması etkilidir.

Tüm sonuçlar genel olarak değerlendirildiğinde, gerek siyah sarımsakların biyoaktif özelliklerinin taze sarımsağa göre daha yüksek olması, gerek taze sarımsağın siyah sarımsağa kıyasla baskın koku ve tadından dolayı tüketiminin zor olması sebebiyle, siyah sarımsak ile yeni ürünler yapılması, var olan ürünlere eklenerek ürünlerin besin değeri ve aromasının geliştirilebileceği düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- Abraham, K., Gürtler, R., Berg, K., Heinemeyer, G., Lampen, A., & Appel, K. E. (2011). Toxicology and risk assessment of 5-Hydroxymethylfurfural in food. *Molecular Nutrition & Food Research*, 55(5), 667–678.
- Acar J., Gökmen V., (2014). *Fenolik bileşikler* Saldamlı, İ.(Editör), Gıda Kimyası. Hacettepe Üniversitesi Yayınları. Ankara
- Adler, B. B., & Beuchat, L. R. (2002). Death of Salmonella, Escherichia coli O157:H7, and Listeria monocytogenes in garlic butter as affected by storage temperature. *Journal of food protection*, 65(12), 1976–1980.
- Agarwal K. C. (1996). Therapeutic actions of garlic constituents. *Medicinal research reviews*, 16(1), 111–124.
- Ait-Ameur, L., Mathieu, O., Lalanne, V., Trystram, G., & Birlouez-Aragon, I. (2007). Comparison of the effects of sucrose and hexose on furfural formation and browning in cookies baked at different temperatures. *Food Chemistry*, 101, 1424e1433.
- Akan, S . (2014b). Sarımsak *Allium sativum* L. Tüketiminin İnsan Sağlığına Yararları . *Akademik Gıda* , 12 (2) , 95-100
- Akan, S. (2014a). Siyah sarımsak. *Akademik Gıda* 12(2) 95-100
- Akan, S., Aydın M., Yanmaz, R. .(2012). Ankara Koşullarında Yetiştirilen Kastamonu ve Çin Sarımsağının Morfolojik Özellikler Yönünden Karşılaştırılması. Conference: 9. Ulusal Sebze Tarımı Sempozyumu
- Alarcón-Flores, M.I., Romero-González, R., Martínez-Vidal, J.L., and Garrido-Frenich, A. (2014). Determination of phenolic compounds in artichoke, garlic and spinach by ultra-high-performance liquid chromatography coupled to tandem mass spectrometry. *Food Analytical Methods* 7:2095–2106.
- Amagase H. (2006). Clarifying the real bioactive constituents of garlic. *The Journal of nutrition*, 136(3 Suppl), 716S–725S.
- Amagase, H., Petesch, B. L., Matsuura, H., Kasuga, S., & Itakura, Y. (2001). Intake of Garlic and Its Bioactive Components. *The Journal of Nutrition*, 131(3), 955S–962S.
- Anadón, A., Martínez-Larrañaga, M. R., Ares, I., & Martínez, M. A. (2016). Interactions between Nutraceuticals/Nutrients and Therapeutic Drugs. *Nutraceuticals*, 855–874.
- Anadón, A., Martínez-Larrañaga, M. R., Ares, I., & Martínez, M. A. (2016). Interactions between Nutraceuticals/Nutrients and Therapeutic Drugs. *Nutraceuticals*, 855–874.

- AOAC International. 2007. Official methods of analysis. Method 976.06, 976.05, 960.52.
- Atanasova-Goranova, V. K., Dimova, P. I., & Pevicharova, G. T. (1997). Effect of food products on endogenous generation of N-nitrosamines in rats. *The British journal of nutrition*, 78(2), 335–345.
- Atoui, A., Mansouri, A., Boskou, G., & Kefalas, P. (2005). Tea and herbal infusions: Their antioxidant activity and phenolic profile. *Food Chemistry*, 89, 27-36.
- Bachmann, S., Meier, M., & Kaenzig, A. (1997). 5-Hydroxymethyl-2-furfural (HMF) in Lebensmitteln. *Lebensmittelchemie*, 51, 49e50.
- Bae, S. E., Cho, S. Y., Won, Y. D., Lee, S. H., & Park, H. J. (2012). A comparative study of the different analytical methods for analysis of S-allyl cysteine in black garlic by HPLC. *LWT - Food Science and Technology*, 46(2), 532-535.
- Bae, S. E., Cho, S. Y., Won, Y. D., Lee, S. H., & Park, H. J. (2014). Changes in S-allyl cysteine contents and physicochemical properties of black garlic during heat treatment. *LWT - Food Science and Technology*, 55(1), 397-402.
- Ban, J. O., Lee, D. H., Kim, E. J., Kang, J. W., Kim, M. S., Cho, M. C., Jeong, H. S., Kim, J. W., Yang, Y., Hong, J. T., & Yoon, D. Y. (2012). Antiobesity effects of a sulfur compound thiacremonone mediated via down-regulation of serum triglyceride and glucose levels and lipid accumulation in the liver of db/db mice. *Phytotherapy research : PTR*, 26(9), 1265–1271.
- Ban, J. O., Oh, J. H., Kim, T. M., Kim, D. J., Jeong, H. S., Han, S. B., & Hong, J. T. (2009). Anti-inflammatory and arthritic effects of thiacremonone, a novel sulfur compound isolated from garlic via inhibition of NF-kappaB. *Arthritis research & therapy*, 11(5), R145.
- Banerjee, S. K., Mukherjee, P. K., & Maulik, S. K. (2003). Garlic as an antioxidant: The good, the bad and the ugly. *Phytotherapy Research*, 17, 97 –106.
- Beato, V., Orgaz, F., Mansilla, F., & Montañó, A. (2011). Changes in phenolic compounds in garlic (*Allium sativum* L.) owing to the cultivar to the cultivar and location of growth. *Plant Foods for Human Nutrition*, 66(3), 218-223
- Benabderrahim, Mohamed Ali; Yahia, Yassine; Bettaieb, Imen; Elfalleh, Walid; Nagaz, Kameleddine (2019). Antioxidant activity and phenolic profile of a collection of medicinal plants from Tunisian arid and Saharan regions. *Industrial Crops and Products*, 138(), 111427
- Berns RS. (2000). *Billmeyer and Saltzman's principles of color technology*, 3rd edn. Wiley, NY

- Blecker, C., Fougnyes, C., Herck, J.V., Chevalier, J., & Paquot, M. (2002). Kinetic study of the acid hydrolysis of various oligofructose samples. *Journal of agricultural and food chemistry*, 50 6, 1602-7 .
- Blecker, C., Fougnyes, C., Van Herck, J. C., Chevalier, J. P., & Paquot, M. (2002). Kinetic study of the acid hydrolysis of various oligofructose samples. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50(6), 1602.
- Block E. (1985). The chemistry of garlic and onions. *Scientific American*, 252(3), 114–119.
- Bommegowda Rashmi, H., & Singh Negi, P. (2020). Phenolic acids from vegetables: A review on processing stability and health benefits. *Food Research International*, 109298.
- Bonasia, A.; Conversa, G.; Lazzizera, C.; Loizzo, P.; Gambacorta, G.; Elia, A. (2020). Evaluation of Garlic Landraces from Foggia Province' (Puglia Region; Italy). *Foods*, 9(7), 850
- Borrelli, R. C., Visconti, A., Mennella, C., Anese, M., & Fogliano, V. (2002). Chemical characterization and antioxidant properties of coffee melanoidins. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50(22), 6527–6533.
- Botas, J., Â. Fernandes, L. Barros, M.J. Alves, A.M. Carvalho, and I.C.F.R. Ferreira. (2019).A Comparative Study of Black and White Allium Sativum L.: Nutritional Composition and Bioactive Properties.” *Molecules* 24, no. 11.
- Bourgaud, F., Gravot, A., Milesi, S., & Gontier, E. (2001). Production of plant secondary metabolites: A historical perspective. *Plant Science*, 161(5), 839–851.
- Bradley C. New black magic: black garlic is new food sensation. Herald Times. Retrieved 2009-03,01,<http://archive.is/http://www.heraldtimesonline.com/stories/2009/02/25/recipe.qp-1681035.sto>
- Brand-Williams, W., Cuvelier, M,E., & Berset, C. (1995). Antioxidative activity of phenolic composition of commercial extracts of sage and rosemary. *LWT* 28, 25-30.
- Capuano, E., & 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.
- Carlsen, M. H., Halvorsen, B. L., Holte, K., Bøhn, S. K., Dragland, S., Sampson, L., Willey, C., Senoo, H., Umezono, Y., Sanada, C., Barikmo, I., Berhe, N., Willett, W. C., Phillips, K. M., Jacobs, D. R., Jr, & Blomhoff, R. (2010). The total antioxidant content of more than 3100 foods, beverages, spices, herbs and supplements used worldwide. *Nutrition journal*, 9, 3.
- Cavallito, C.J. and Bailey, J.H. (1944) Allicin, the Antibacterial Principle of Allium sativum. I. Isolation, Physical Properties and Antibacterial Action. *Journal of the American Chemical Society*, 66, 1950-1951.

- Cazzola, R., Camerotto, C., & Cestaro, B. (2011). Anti-oxidant, anti-glycant, and inhibitory activity against α -amylase and α -glucosidase of selected spices and culinary herbs. *International journal of food sciences and nutrition*, 62(2), 175–184.
- Cemeroğlu, B. (2014). Gıda analizlerinde genel yöntemler: In Gıda Analizleri edt. Bekir Cemeroğlu, Gıda Teknolojisi Derneği, Ankara.
- Cemil, B., Gokce, E.C., Erdamar, H., Karabork, A., Onur, O., Heper Okcu, A., Yigitoglu, R., Erdogan, B. (2012). Effects of the aged garlic extract on spinal cord injury model in rat. *Ulus. Travma. Acil. Cerrahi. Derg.* 18, 463–468
- Chan, J. Y., Yuen, A. C., Chan, R. Y., & Chan, S. W. (2013). A review of the cardiovascular benefits and antioxidant properties of allicin. *Phytotherapy research : PTR*, 27(5), 637–646.
- Chauhan, N. B., & Sandoval, J. (2007). Amelioration of early cognitive deficits by aged garlic extract in Alzheimer's transgenic mice. *Phytotherapy research : PTR*, 21(7), 629–640.
- Chauhan, N.B. (2006). Effect of aged garlic extract on APP processing and tau phosphorylation in Alzheimer's transgenic model Tg2576. *J. Ethnopharmacol.* 108, 385–394.
- Chen, S., Shen, X., Cheng, S., Li, P., Du, J., Chang, Y., & Meng, H. (2013). Evaluation of garlic cultivars for polyphenolic content and antioxidant properties. *PloS one*, 8(11), e79730.
- Ching, S. M., Zakaria, Z. A., Paimin, F., & Jalalian, M. (2013). Complementary alternative medicine use among patients with type 2 diabetes mellitus in the primary care setting: a cross-sectional study in Malaysia. *BMC complementary and alternative medicine*, 13, 148.
- Choi, D.-J.; Lee, S.-J.; Kang, M.-J.; Cho, H.-S.; Sung, N.-J.; Shin, J.-H. (2008). Physicochemical characteristics of black garlic (*Allium sativum* L.). *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.* 2008, 37, 465–471
- Choi, I., Cha, H., & Lee, Y. (2014). Physicochemical and Antioxidant Properties of Black Garlic. *Molecules*, 19(10), 16811–16823.
- Cicero, A. F., Ferroni, A., & Ertek, S. (2012). Tolerability and safety of commonly used dietary supplements and nutraceuticals with lipid-lowering effects. *Expert opinion on drug safety*, 11(5), 753–766.
- Colín-González, A. L., Santana, R. A., Silva-Islas, C. A., Chánez-Cárdenas, M. E., Santamaría, A., & Maldonado, P. D. (2012). The antioxidant mechanisms underlying the aged garlic extract- and S-allylcysteine-induced protection. *Oxidative medicine and cellular longevity*, 2012, 907162.

- Colín-González, A.L., Santamaría, A., (2017). Garlic, gastrointestinal protection and oxidative stress. *Gastrointestinal Tissue*, 275–288.
- Corzo-martinez, M., Corzo, N., & Villamiel, M. (2007). Biological properties of onions and garlic. *Trends in Food Science & Technology*, 18(12), 609–625.
- Czepukojc, B., Baltes, A. K., Cerella, C., Kelkel, M., Viswanathan, U. M., Salm, F., Burkholz, T., Schneider, C., Dicato, M., Montenarh, M., Jacob, C., & Diederich, M. (2014). Synthetic polysulfane derivatives induce cell cycle arrest and apoptotic cell death in human hematopoietic cancer cells. *Food and chemical toxicology : an international journal published for the British Industrial Biological Research Association*, 64, 249–257.
- Çelebi, I., (2006). Color formation in wheat starch based glucose syrups and use of activated carbons for sugar decolorization, A thesis of Master, Natural And Applied Sciences of Middle East Technical University, p:27-33.
- Dai, J., & Mumper, R. J. (2010). Plant phenolics: Extraction, analysis and their antioxidant and anticancer properties. *Molecules*, 15(10), 7313–7352.
- Darbyshire, B., & Henry, R. J. (1981). Differences in fructan content and synthesis in some *Allium* species. *New Phytologist*, 87, 249–256.
- Davidek, T., Devaud, S., Robert, F., & Blank, I. (2006). Sugar fragmentation in the maillard reaction cascade: isotope labeling studies on the formation of acetic acid by a hydrolytic beta-dicarbonyl cleavage mechanism. *Journal of agricultural and food chemistry*, 54 18, 6667-76 .
- Davidson M. H. (2009). Apolipoprotein measurements: is more widespread use clinically indicated?. *Clinical cardiology*, 32(9), 482–486.
- De Greef, Danielle; Barton, Emily M.; Sandberg, Elise N.; Croley, Courtney R.; Pumarol, Joshua; Wong, Tin Lok; Das, Niranjana; Bishayee, Anupam (2020). Anticancer potential of garlic and its bioactive constituents: A systematic and comprehensive review. *Seminars in Cancer Biology*,
- DE Wit, J. C., Notermans, S., Gorin, N., & Kampelmacher, E. H. (1979). Effect of Garlic Oil or Onion Oil on Toxin Production by *Clostridium botulinum* in Meat Slurry. *Journal of food protection*, 42(3), 222–224.
- Delaha, E. C., & Garagusi, V. F. (1985). Inhibition of mycobacteria by garlic extract (*Allium sativum*). *Antimicrobial agents and chemotherapy*, 27(4), 485–486.

- Dewanto, V., Wu, X., Adom, K. K., & Liu, R. H. (2002). Thermal processing enhances the nutritional value of tomatoes by increasing total antioxidant activity. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50(10), 3010–3014.
- Ding, Y., Jiang, Y., Deng, Y., & Zhao, Y. (2020). Effect of packaging materials and storage temperature on water status, mechanical and thermal properties of black garlic. *Food Packaging and Shelf Life*, 24, 100507.
- Dong, M., Yang, G., Liu, H., Liu, X., Lin, S., Sun, D., & Wang, Y. (2014). Aged Black Garlic Extract Inhibits Ht29 Colon Cancer Cell Growth Via The P13k/Akt Signaling Pathway. *Biomedical Reports*, 2(2), 250–254.
- Ebrahimi, M., Mohammad Hassan, Z., Mostafaie, A., Zare Mehrjardi, N., & Ghazanfari, T. (2013). Purified Protein Fraction of Garlic Extract Modulates Cellular Immune Response against Breast Transplanted Tumors in BALB/c Mice Model. *Cell journal*, 15(1), 65–75.
- Edwards, W.P., (2000). The Maillard Reactions. In: The Science of Sugar Confectionery, Edited by W.P. Edwards, *Royal Society of Chemistry Publication*, Cambridge, pp. 9–13.
- Fратиanni, F., Ombra, M., Cozzolino, A., Riccardi, R., Spigno, P., Tremonte, P., Coppola, R., & Nazzaro, F. (2016). Phenolic constituents, antioxidant, antimicrobial and anti-proliferative activities of different endemic Italian varieties of garlic (*Allium sativum* L.). *Journal of Functional Foods*, 21, 240–248.
- Giampieri, Francesca; Alvarez-Suarez, José M.; Battino, Maurizio (2014). Strawberry and Human Health: Effects beyond Antioxidant Activity. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 62(18), 3867–3876.
- Gilchrist TL (1985) *Heterocyclic chemistry*. Pitman Publishing LTD, London, p 239
- Goleniowski M., Bonfill M., Cusido R., Palazón J. (2013) *Phenolic Acids*. In: Ramawat K., Mérillon JM. (eds) *Natural Products*. Springer, Berlin, Heidelberg
- Gorinstein, S., Jastrzebski, Z., Namiesnik, J., Leontowicz, H., Leontowicz, M., & Trakhtenberg, S. (2007). The atherosclerotic heart disease and protecting properties of garlic: contemporary data. *Molecular Nutrition & Food Research*, 51(11), 1365–1381.
- Green, O. C., III & Polydoris, N. G. (1993) *The chemistry of garlic and onions. Garlic, Cancer and Heart Disease: Review and Recommendations* :21–41 GN Communications Chicago, IL.
- Guo, S., Duan, J. A., Qian, D., Tang, Y., Qian, Y., Wu, D., Su, S., & Shang, E. (2013). Rapid determination of amino acids in fruits of *Ziziphus jujuba* by hydrophilic interaction

- ultra-high-performance liquid chromatography coupled with triple-quadrupole mass spectrometry. *Journal of agricultural and food chemistry*, 61(11), 2709–2719.
- Haber-Mignard, D., Suschetet, M., Bergès, R., Astorg, P., & Siess, M. H. (1996). Inhibition of aflatoxin B1- and N-nitrosodiethylamine-induced liver preneoplastic foci in rats fed naturally occurring allyl sulfides. *Nutrition and cancer*, 25(1), 61–70.
- Habtemariam, Solomon (2019). *The chemical and pharmacological basis of garlic (Allium sativum L.) as potential therapy for type 2 diabetes and metabolic syndrome*, Medicinal Foods as Potential Therapies for Type-2 Diabetes and Associated Diseases . 689–749.
- Hanum, T., Sinha, N. K., & Cash, J. N. (1995). Characteristics of g-glutamyl transpeptidase and alliinase of onion and their effects on the enhancement of pyruvate formation in onion macerates. *Journal of Food Biochemistry*, 19, 51-65.
- Hasani-Ranjbar, S., Larijani, B., & Abdollahi, M. (2009). A systematic review of the potential herbal sources of future drugs effective in oxidant-related diseases. *Inflammation & allergy drug targets*, 8(1), 2–10.
- Hasim Kelebek; Serkan Selli; Ahmet Canbas; Turgut Cabaroglu (2009). HPLC determination of organic acids, sugars, phenolic compositions and antioxidant capacity of orange juice and orange wine made from a Turkish cv. Kozan. , *Microchemical Journal* 91(2), 187–192.
- Heng, Y., Sun, L., Chen, M., and Wang, J. (2016). The Comparison of the Contents of Sugar, Amadori, and Heyns Compounds in Fresh and Black Garlic. *Journal of Food Science*, no. 7: 1662.
- Hermawati, E., Sari, D. C. R., & Partadiredja, G. (2015). The effects of black garlic ethanol extract on the spatial memory and estimated total number of pyramidal cells of the hippocampus of monosodium glutamate-exposed adolescent male Wistar rats. *Anatomical Science International*, 90(4), 275– 286.
- Hodge, J.E., (1953). Chemistry of browning reactions in model systems. *Journal of Agriculture and Food Chemistry* 1: 928-943.
- Hofmann T, Schieberle P. (2000). Formation of aroma-active strecker-aldehydes by a direct oxidative degradation of Amadori compounds. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 48(9):4301–5.
- Hofmann, T., & Schieberle, P. (2000). Formation of aroma-active strecker-aldehydes by a direct oxidative degradation of Amadori compounds. *Journal of agricultural and food chemistry*, 48(9), 4301–4305.

- Huang, X. S., Wang, M., & Bai, W. B. (2011b). Some characteristics to the related food processing for garlic fructan. *Advanced Materials Research*, 197, 79–85.
- Huang, Y. S., Xie, N., Su, Q., Su, J., Huang, C., & Liao, Q. J. (2011a). Diallyl disulfide inhibits the proliferation of HT-29 human colon cancer cells by inducing differentially expressed genes. *Molecular medicine reports*, 4(3), 553–559.
- Hwang, I. G., Kim, H. Y., Woo, K. S., Lee, J., & Jeong, H. S. (2011). Biological activities of Maillard reaction products (MRPs) in a sugar–amino acid model system. *Food Chemistry*, 126(1), 221–227.
- Imai J, Ide N, Nagae S, Moriguchi T, Matsuura H & Itakura Y., (1994). Antioxidant and radical scavenging effects of aged garlic extract and its constituents. *Planta Medica* 60:417-420.
- Jangam, G. B., & Badole, S. L. (2014). Garlic (*Allium sativum*). *Polyphenols in Human Health and Disease*, 611–614.
- Jeong, J. H., Jeong, H. R., Jo, Y. N., Kim, H. J., Shin, J. H., & Heo, H. J. (2013). Ameliorating effects of aged garlic extracts against A β -induced neurotoxicity and cognitive impairment. *BMC complementary and alternative medicine*, 13, 268.
- Jeong, Y. Y., Ryu, J. H., Shin, J. H., Kang, J. R., Han, J., & Kang, D. (2016). Comparison of antioxidant and anti-inflammatory effects between fresh and aged black garlic extracts. *Molecules*, 21, 430.
- Jezowa, L., T. Rafinski and T. Wrocinski. (1996). Investigations on the antibiotic activity of *Allium sativum* L. *Herba Pot.* 12: 3-13
- Jin, F., Zhou, Z., Enomoto, H., Moriya, T., & Higashijima, H. (2004). Conversion Mechanism of Cellulosic Biomass to Lactic Acid in Subcritical Water and Acid–base Catalytic Effect of Subcritical Water. *Chemistry Letters*, 33(2), 126–127.
- Jin, Z. Y., Wu, M., Han, R. Q., Zhang, X. F., Wang, X. S., Liu, A. M., Zhou, J. Y., Lu, Q. Y., Zhang, Z. F., & Zhao, J. K. (2013). Raw garlic consumption as a protective factor for lung cancer, a population-based case-control study in a Chinese population. *Cancer prevention research (Philadelphia, Pa.)*, 6(7), 711–718.
- Jo, M., Yun, H.M., Park, K.R., Park, M.H., Lee, D.H., Cho, S.H., Yoo, H.S., Lee, Y.M., Jeong, H.S., Kim, Y., Jung, J.K., Hwang, B.Y., Lee, M.K., Kim, N.D., Han, S.B., Hong, J.T., (2014). Anti-cancer effect of thiacremonone through down regulation of peroxiredoxin 6. *PLoS One* 9, 3.
- Johnson, M. G., & Vaughn, R. H. (1969). Death of *Salmonella typhimurium* and *Escherichia coli* in the presence of freshly reconstituted dehydrated garlic and onion. *Applied microbiology*, 17(6), 903–905.
- Josling, P. (2007). *Allicin-The Heart of Garlic*. NWI Publishing: Callahan Florida, FL, USA.

- Jung, E. S., Park, S. H., Choi, E. K., Ryu, B. H., Park, B. H., Kim, D. S., Kim, Y. G., & Chae, S. W. (2014). Reduction of blood lipid parameters by a 12-wk supplementation of aged black garlic: a randomized controlled trial. *Nutrition (Burbank, Los Angeles County, Calif.)*, 30(9), 1034–1039.
- Jung, Y.M., Lee, S.H., Lee, D.S., You, M.J., Chung, I.K., Cheon, W.H., Ku, S.K. (2011). Fermented garlic protects diabetic: obese mice when fed a high-fat diet by antioxidant effects. *Nutrients*. 31, 387–396.
- Kahn, G. (1996). *History of garlic*. Koch, H. P. Lawson, L. D. eds. *Garlic: The Science and Therapeutic Application of Allium sativum L. and Related Species*:25-36 Williams and Wilkins New York, NY.
- Kammerer, Dietmar R.; Kammerer, Judith; Valet, Regine; Carle, Reinhold (2014). Recovery of polyphenols from the by-products of plant food processing and application as valuable food ingredients. *Food Research International*, 65(), 2–12.
- Kanjahn, D., Jarms, U., & Maier, H. G. (1996). Hydroxymethylfurfural and furfural in coffee and related beverages. *Deutsche Lebensmittel-Rundschau*, 92, 328e331.
- Kelebek, H., & Selli, S. (2011). Determination of volatile, phenolic, organic acid and sugar components in a Turkish cv. Dört Yol (Citrus sinensis L. osbeck) orange juice. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 91(10), 1855-1862.
- Kelebek, H., & Selli, S. (2013). Comparative evaluation of the phenolic content and antioxidant capacity of sun-dried raisins. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 93(12), 2963–297
- Kelebek, H., Selli, S., Canbas, A., & Cabaroğlu, T. (2009). HPLC determination of organic acids, sugars, phenolic compositions and antioxidant capacity of orange juice and orange wine made from a Turkish cv. Kozan. *Microchemical Journal*, 91(2), 187–192.
- Kelebek, Hasim; Selli, Serkan; Kadiroğlu, Pınar; Kola, Osman; Kesen, Songul; Uçar, Burçak; Çetiner, Başak (2016). Bioactive compounds and antioxidant potential in tomato pastes as affected by hot and cold break process. *Food Chemistry*,
- Khacı, G. (1996). *History of garlic*. Koch, H. P. Lawson, L. D. eds. *Garlic: The Science and Therapeutic Application of Allium sativum L. and Related Species* :25–36 Williams and Wilkins New York, NY.
- Kim, J.S., Kang, O.J. And Gweon, O.C. (2013b). Changes In The Content Of Fat-And Water-Soluble Vitamins In Black Garlic At The Different Thermal Processing Steps. *Food Science and Biotechnology*. 1, 283–287

- Kim, A. J., & Rho, J. O. (2011). The quality characteristics of jelly added with black garlic concentrate. *Korean Journal of Human Ecology*, 20(2), 467–473.
- Kim, J. H., Nam, S. H., Rico, C. W., & Kang, M. Y. (2012b). A comparative study on the antioxidative and anti-allergic activities of fresh and aged black garlic extracts. *International Journal of Food Science & Technology*, 47(6), 1176–1182
- Kim, J. S., Kang, O. J., Gweon, O. C. (2013a). Comparison of phenolic acids and flavonoids in black garlic at different thermal processing steps, *Journal of Functional Foods* 5 80-86
- Kim, K., Chun, S., Koo, M., Choi, W., Kim, T., Kwon, Y., Chung, H., Billiar, T.R., Kim, Y. (2001). Differential regulation of NO availability from macrophages and endothelial cells by the garlic component S-allyl cysteine. *Free Radical Biology and Medicine* 30(7):747–756.
- Kim, M. H., Son, C. W., Kim, M. Y., & Kim, M. R. (2008). Physicochemical, sensory characteristics and antioxidant activities of jam prepared with black garlic. *Journal of the Korean Society of Food Science and Nutrition*, 37(12), 1632–1639.
- Kim, S. H., Jung, E. Y., Kang, D. H., Chang, U. J., Hong, Y. H., & Suh, H. J. (2012a). Physical stability, antioxidative properties, and photoprotective effects of a functionalized formulation containing black garlic extract. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 117, 104–110.
- Kimura, S., Tung, Y. C., Pan, M. H., Su, N. W., Lai, Y. J., & Cheng, K. C. (2017). Black garlic: A critical review of its production, bioactivity, and application. *Journal of food and drug analysis*, 25(1), 62–70.
- Kock HP, Lawson LD (1996). *Garlic: The Science and Therapeutic Application of Allium sativum and Related Species*. 2nd Edition. Williams and Willins, New York. p. 812.
- Konishi, Y., Zhao, Z., & Shimizu, M. (2006). Phenolic acids are absorbed from the rat stomach with different absorption rates. *Journal of agricultural and food chemistry*, 54(20), 7539–7543.
- Kopeć, A., Piatkowska, E., Leszczyńska, T., & Sikora, E. (2013). Healthy Properties of Garlic. *Current Nutrition & Food Science*, 9, 59-64.
- Koyuncu, M. (2013). Sarımsağın tarihçesi, kullanım alanları, faydaları. *Taşköprü Sarımsak Paneli Bildiri Notları*. Kastamonu: Kuzey Anadolu Kalkınma Ajansı.
- Krishnaswamy K. (2008). Traditional Indian spices and their health significance. *Asia Pacific journal of clinical nutrition*, 17 Suppl 1, 265–268.
- Kumar, R., Chhatwal, S., Arora, S., Sharma, S., Singh, J., Singh, N., Bhandari, V., & Khurana, A. (2013). Antihyperglycemic, antihyperlipidemic, anti-inflammatory and adenosine

- deaminase– lowering effects of garlic in patients with type 2 diabetes mellitus with obesity. *Diabetes, Metabolic Syndrome and Obesity: Targets and Therapy*, 6, 49 - 56.
- Lademann, J., Schanzer, S., Meinke, M., Sterry, W., & Darvin, M. E. (2011). Interaction between carotenoids and free radicals in human skin. *Skin pharmacology and physiology*, 24(5), 238–244
- Lafay, S., & Gil-Izquierdo, Á. (2007). Bioavailability of phenolic acids. *Phytochemistry Reviews*, 7, 301-311.
- Lansalot-Matras, C., & Moreau, C. (2003). Dehydration of fructose into 5-hydroxymethylfurfural in the presence of ionic liquids'. *Catalysis Communications*, 4(10), 517–520.
- Lansalot-Matras, C., & Moreau, C. (2003). Dehydration of fructose into 5-hydroxymethylfurfural in the presence of ionic liquids. *Catalysis Communications*, 4(10), 517–520.
- Lawson, L. (1998) Garlic: A Review of Its Medicinal Effects and Indicated Active Compounds. In: Lawson, L. and Bauer, R., Eds., *Phytomedicines of Europe: Chemistry and Biological Activity*, American Chemical Society, Washington DC, 177-209.
- Lee, H. H., Kim, I. J., Kang, S. T., Kim, Y. H., Lee, J. O., & Ryu, C. H. (2010). Development of black garlic Yakju and its antioxidant activity. *Korean Journal of Food Science and Technology*, 42(1), 69–74.
- Lee, H. S., Coates, G. A. (2000). Quantitative Study Of Free Sugars And Myo-Inositol In Citrus Juices By Hplc And A Literature Compilation. *Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies*, 23(14), 2123–2141.
- Lee, J., & Harnly, J. M. (2005). Free amino acid and cysteine sulfoxide composition of 11 garlic (*Allium sativum* L.) cultivars by gas chromatography with flame ionization and mass selective detection. *Journal of agricultural and food chemistry*, 53(23), 9100–9104.
- Lee, Y. M., Gweon, O. C., Seo, Y. J., Im, J., Kang, M. J., Kim, M. J., & Kim, J. I. (2009). Antioxidant effect of garlic and aged black garlic in animal model of type 2 diabetes mellitus. *Nutrition Research and Practice*, 3(2), 156–161.
- Leon, K., Mery, D., Pedreschi, F., & Leon, J. (2006). Color measurement in $L^* a^* b^*$ units from RGB digital images. *Food Research International*, 39(10), 1084–1091.
- Li, Liyan; Huang, Tao; Lan, Chong; Jia, An; Mao, Yang (2017). The growth inhibitory effects of garlic polysaccharide combined with cis-dichlorodiamine platinum on human HepG2 cells. *Biologia*, 72(11),

- Li, M. M.; Wu, L. Y.; Zhao, T.; Xiong, L.; Huang, X.; Liu, Z. H.; Fan, X. L.; Xiao, C. R.; Gao, Y.; Ma, Y. B.; Chen, J. J.; Zhu, L. L.; Fan, M.. (2010). The protective role of 5-HMF against hypoxic injury. *Cell Stress and Chaperones*, 16(3), 267
- Li, M., Yan, Y. X., Yu, Q. T., Deng, Y., Wu, D. T., Wang, Y., et al. (2017). Comparison of immunomodulatory effects of fresh garlic and black garlic polysaccharides on RAW 264.7 macrophages. *Journal of Food Science*, 82(3), 765–777.
- Li, Ningyang; Lu, Xiaoming; Pei, Houbao; Qiao, Xuguang (2015). Effect of Freezing Pretreatment on the Processing Time and Quality of Black Garlic. *Journal of Food Process Engineering*, 38(4), 329–335.
- Liang, T., Wei, F., Lu, Y., Kodani, Y., Nakada, M., Miyakawa, T. (2015). Comprehensive NMR analysis of compositional changes of black garlic during thermal processing. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 63(2), 683–691.
- Liu, J., Zhang, G., Cong, X., & Wen, C. (2018). Black Garlic Improves Heart Function in Patients With Coronary Heart Disease by Improving Circulating Antioxidant Levels. *Frontiers in Physiology*, 9.
- Liu, P., Weng, R., Sheng, X., Wang, X., Zhang, W., Qian, Y., & Qiu, J. (2019). Profiling of organosulfur compounds and amino acids in garlic from different regions of China. *Food Chemistry*, 125499.
- Liu, Y. (2006). Structure determination of garlic polysaccharides and key technologies in its industrialization. Guangzhou, China: Jinan University Press.
- Losso, J. N., & Nakai, S. (1997). Molecular size of garlic fructooligosaccharides and fructopolysaccharides by matrix-assisted laser desorption ionization mass spectrometry. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 45, 4342–4346.
- Lu, X. M. (2017a). Study on formation mechanism and function of black garlic oligosaccharides (PhD dissertation). Shandong Agricultural University, Shandong, China
- Lu, X., Li, N., Qiao, X., Qiu, Z. ve Liu, P. (2017b). Composition analysis and antioxidant properties antioxidant properties of black garlic extract. *Journal of Food and Drug Analysis* 25:340-349.
- Manach, Claudine; Williamson, Gary; Morand, Christine; Scalbert, Augustin; Rémésy, Christian (2005). Bioavailability and bioefficacy of polyphenols in humans. I. Review of 97 bioavailability studies. *The American Journal of Clinical Nutrition*, 81(1), 230S–242S.

- Manzocco, L.; Calligaris, S.; Mastrocola, D.; Nicoli, M.C.; Lerici, C.R. (2000) Review of non-enzymatic browning and antioxidant capacity in processed foods. *Trends in Food Science & Technology*, 11, 340–346.
- Martínez-Casas, L., Lage-Yusty, M., & López-Hernández, J. (2017). Changes in the aromatic profile, sugars, and bioactive compounds when purple garlic is transformed into black garlic. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 65(49), 10804–10811.
- Martins Sara, I.F.S., Van Boekel Martinus A.J.S., (2005). A kinetic model for the glucose/glycine Maillard reaction pathways. *Food Chemistry* 90: 257-269.
- Mathew, B., & Biju, R. (2008). Neuroprotective effects of garlic a review. *The Libyan journal of medicine*, 3(1), 23–33.
- Matsutomo, T., Stark, T. D., Hofmann, T. (2013). In vitro activity-guided identification of antioxidants in aged garlic extract, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 61 3059-3067.
- Michail, K., Matzi, V., Maier, A., Herwig, R., Greilberger, J., Juan, H., Kunert, O., & Wintersteiger, R. (2007). Hydroxymethylfurfural: an enemy or a friendly xenobiotic? A bioanalytical approach. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 387(8), 2801–2814.
- Miron, T., Mironchik, M., Mirelman, D., Wilchek, M., Rabinkov, A. (2003). Inhibition of tumor growth by a novel approach: In situ allicin generation using targeted alliinase delivery. *Molecular Cancer Therapeutics*, 2, 1295–1301.
- Molina-Calle, M., de Medina, V. S., Priego-Capote, F., & de Castro, M. D. L. (2017). Establishing compositional differences between fresh and black garlic by a metabolomics approach based on LC–QTOF MS/MS analysis. *Journal of Food Composition and Analysis*, 62, 155–163.
- Mollica, Adriano; Zengin, Gokhan; Locatelli, Marcello; Picot-Allain, Carene Marie Nancy; Mahomoodally, Mohamad Fawzi (2018). Multidirectional investigations on different parts of *Allium scorodoprasum* L. subsp. *rotundum* (L.) Stearn: Phenolic components, in vitro biological, and in silico propensities. *Food Research International*, S0963996918302485–.
- Morales, J.F., Jimenez-Perez, S., (2001). Free radical scavenging capacity of Maillard reaction products as related to colour and fluorescence. *Food Chemistry* 72: 119-125.
- Mousa, S.A., (2010). Antithrombotic effects of naturally derived products on coagulation and platelet function. *Methods Mol. Biol.* 663,229–240.
- Moyers, S. (1996) History of garlic. *Garlic in Health, History and World Cuisine* :1–36 Suncoast Press St. Petersburg, FL.
- Murkovic, M., & Pichler, N. (2006). Analysis of 5-hydroxymethylfurfural in coffee, dried fruits and urine. *Molecular Nutrition and Food Research*, 50, 842e846.

- Nencini, C., Menchiari, A., Franchi, G. G., & Micheli, L. (2011). In vitro Antioxidant Activity of Aged Extracts of some Italian Allium Species. *Plant Foods for Human Nutrition*, 66(1), 11–16.
- Nicastro, H. L., Ross, S. A., & Milner, J. A. (2015). Garlic and onions: their cancer prevention properties. *Cancer prevention research (Philadelphia, Pa.)*, 8(3), 181–189.
- O'Gara, E. A., Hill, D. J., & Maslin, D. J. (2000). Activities of garlic oil, garlic powder, and their diallyl constituents against *Helicobacter pylori*. *Applied and environmental microbiology*, 66(5), 2269–2273.
- Padiya, R., & Banerjee, S. K. (2013). Garlic as an anti-diabetic agent: recent progress and patent reviews. *Recent patents on food, nutrition & agriculture*, 5(2), 105–127.
- Pahlavani, N., Jafari, M., Sadeghi, O., Rezaei, M., Rasad, H., Rahdar, H. A., & Entezari, M. H. (2014). L-arginine supplementation and risk factors of cardiovascular diseases in healthy men: a double-blind randomized clinical trial. *F1000Research*, 3, 306. 2
- Pastoriza de la Cueva, S., Álvarez, J., Végvári, Á., Montilla-Gómez, J., Cruz-López, O., Delgado-Andrade, C., & Rufián-Henares, J. A. (2016). Relationship between HMF intake and SMF formation in vivo: An animal and human study. *Molecular Nutrition & Food Research*, 61(3), 1600773.
- Peng, J. P., Chen, H., Qiao, Y. Q., Ma, L. R., Narui, T., Suzuki, H., et al. (1996). Two new steroidal saponins from *Allium sativum* and their inhibitory effects on blood coagulability. *Acta Pharmaceutica Sinica*, 31, 607e612
- Peters, R. J., Flory, J. E., Jetter, R., Ravn, M. M., Lee, H.-J., Coates, R. M., & Croteau, R. B. (2000). Abietadiene Synthase from Grand Fir (*Abies grandis*): Characterization and Mechanism of Action of the “Pseudomature” Recombinant Enzyme. *Biochemistry*, 39(50), 15592–15602.
- Petropoulos, S.A., Fernandes, Â., Ntatsi, G., Petrotos, K., Barros, L., Ferreira, I.C.F.R., (2018). Nutritional value, chemical characterization and bulb morphology of Greek Garlic landraces. *Molecules*, 23, 1–14.
- Pöldma, P., Tõnutare, T., Viitak, A., Luik, A., & Moor, U. (2011). Effect of selenium treatment on mineral nutrition, bulb size, and antioxidant properties of garlic (*Allium sativum* L.). *Journal of agricultural and food chemistry*, 59(10), 5498–5503.
- Qiu, Z., Lu, X., Li, N., Zhang, M., & Qiao, X. (2018). Characterization of garlic endophytes isolated from the black garlic processing. *MicrobiologyOpen*, 7(1), e00547.
- Qiu, Z., Zheng, Z., Zhang, B., Sun-Waterhouse, D., & Qiao, X. (2020). Formation, nutritional value, and enhancement of characteristic components in black garlic: A review for

- maximizing the goodness to humans. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*.
- Queiroz, Y. S., Ishimoto, E. Y., Bastos, D. H. M., Sampaio, G. R., & Torres, E. A. F. S. (2009). Garlic (*Allium sativum* L.) and ready-to-eat garlic products: In vitro antioxidant activity. *Food Chemistry*, 115(1), 371–374.
- Raghu, R., Lu, K. H., & Sheen, L. Y. (2012). Recent Research Progress on Garlic (dà suàn) as a Potential Anticarcinogenic Agent Against Major Digestive Cancers. *Journal of traditional and complementary medicine*, 2(3), 192–201.
- Rahman K. (2001). Historical perspective on garlic and cardiovascular disease. *The Journal of nutrition*, 131(3s), 977S–9S.
- Ramírez-Jiménez, A., Guerra-Hernández, E., & García-Villanova, B. (2000). Browning indicators in bread. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 48, 4176e4181.
- Rana, S. V., Pal, R., Vaiphei, K., Sharma, S. K., & Ola, R. P. (2011). Garlic in health and disease. *Nutrition Research Reviews*, 24(01), 60–71.
- Rashmi, H. B., & Negi, P. S. (2020). Phenolic acids from vegetables: A review on processing stability and health benefits. *Food research international (Ottawa, Ont.)*, 136, 109298.
- Ray, B., Chauhan, N. B., & Lahiri, D. K. (2011a). The "aged garlic extract:" (AGE) and one of its active ingredients S-allyl-L-cysteine (SAC) as potential preventive and therapeutic agents for Alzheimer's disease (AD). *Current medicinal chemistry*, 18(22), 3306–3313.
- Ray, B., Chauhan, N. B., & Lahiri, D. K. (2011b). Oxidative insults to neurons and synapse are prevented by aged garlic extract and S-allyl-L-cysteine treatment in the neuronal culture and APP-Tg mouse model. *Journal of neurochemistry*, 117(3), 388–402.
- Resende Nassur, R. de C., Vilas Boas, E., & Resende, F. (2018). Black garlic: transformation effects, characterization and consumer purchase intention. *Comunicata Scientiae*, 8(3), 444-451.
- Ried, K., Toben, C., & Fakler, P. (2013). Effect of garlic on serum lipids: an updated meta-analysis. *Nutrition reviews*, 71(5), 282–299.
- Riordan, J. F. (2003). Angiotensin-I-converting enzyme and its relatives. *Genome Biology*, 4(8), 225.
- Ríos-Ríos, K. L., Montilla, A., Olano, A., & Villamiel, M. (2019). Physicochemical changes and sensorial properties during black garlic elaboration: A review. *Trends in Food Science & Technology*, 88, 459–467

- Ritota, M., Casciani, L., Han, B. Z., Cozzolino, S., Leita, L., Sequi, P., & Valentini, M. (2012). Traceability of Italian garlic (*Allium sativum* L.) by means of HRMAS-NMR spectroscopy and multivariate data analysis. *Food Chemistry*, 135(2), 684–693.
- Rivlin R. S. (2001). Historical perspective on the use of garlic. *The Journal of nutrition*, 131(3s), 951S–4S.
- Roberfroid, M. B., Van Loo, J. A., & Gibson, G. R. (1998). The bifidogenic nature of chicory inulin and its hydrolysis products. *The Journal of nutrition*, 128(1), 11–19.
- Rojas, P., Serrano-García, N., Medina-Campos, O. N., Pedraza-Chaverri, J., Maldonado, P. D., & Ruiz-Sánchez, E. (2011). S-Allylcysteine, a garlic compound, protects against oxidative stress in 1-methyl-4-phenylpyridinium-induced parkinsonism in mice. *The Journal of nutritional biochemistry*, 22(10), 937–944.
- Rose A. J. (2019). Amino Acid Nutrition and Metabolism in Health and Disease. *Nutrients*, 11(11), 2623.
- Saafi, E.B., El Arem, A., Issaoui, M., Hammami, M., & Achour, L. (2009). Phenolic content and antioxidant activity of four date palm (*Phoenix dactylifera* L.) fruit varieties grown in Tunisia. *International Journal of Food Science & Technology*, 44(11), 2314–2319.
- Sanchez-Moreno, C., Larrauri, J.A., & Saura-Calixto, F. (1998). A procedure to measure the antiradical efficiency of polyphenols. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 76(2), 270–276.
- Sanz, M. L., del Castillo, M. D., Corzo, N., & Olano, A. (2001). Formation of Amadori compounds in dehydrated fruits. *Journal of agricultural and food chemistry*, 49(11), 5228–5231.
- Sasaki, J. I., Lu, C., Machiya, E., Tanahashi, M., & Hamada, K. (2007). Processed black garlic (*Allium sativum*) extracts enhance anti-tumor potency against mouse tumors. *Medicinal and Aromatic Plant Science and Biotechnology*, 1(2), 278–281.
- Sato, E., Kohno, M., Hamano, H., & Niwano, Y. (2006). Increased anti-oxidative potency of garlic by spontaneous short-term fermentation. *Plant Foods for Human Nutrition*, 61(4), 157–160.
- Saxena, M., Saxena, J., & Pradhan, A. (2012). Flavonoids and phenolic acids as antioxidants in plants and human health. *International Journal of Pharmaceutical Sciences Review and Research*, 16(2), 130–134.
- Schaechter, J. D., & Wurtman, R. J. (1990). Serotonin release varies with brain tryptophan levels. *Brain research*, 532(1-2), 203–210.

- Schäfer, G., & Kaschula, C. H. (2014). The immunomodulation and anti-inflammatory effects of garlic organosulfur compounds in cancer chemoprevention. *Anti-cancer agents in medicinal chemistry*, 14(2), 233–240.
- Schäfer, G., & Kaschula, C. H. (2014). The immunomodulation and anti-inflammatory effects of garlic organosulfur compounds in cancer chemoprevention. *Anti-cancer agents in medicinal chemistry*, 14(2), 233–240.
- Schwingshackl, L., Missbach, B., & Hoffmann, G. (2016). An umbrella review of garlic intake and risk of cardiovascular disease. *Phytomedicine: international journal of phytotherapy and phytopharmacology*, 23(11), 1127–1133.
- Seki, T., Hosono, T., Hosono-Fukao, T., Inada, K., Tanaka, R., Ogihara, J., & Ariga, T. (2008). Anticancer effects of diallyl trisulfide derived from garlic. *Asia Pacific Journal of Clinical Nutrition*, 17, 249–252.
- Shahidi, F., & Zhong, Y. (2015). Measurement of antioxidant activity. *Journal of Functional Foods*.
- Shang, A., Cao, S. Y., Xu, X. Y., Gan, R. Y., Tang, G. Y., Corke, H., ... Li, H. B. (2019). Bioactive compounds and biological functions of garlic (*allium sativum* L.). *Foods*, 8(7), 246. MDPI Multidisciplinary Digital Publishing Institute
- Sharma, V. D., Sethi, M. S., Kumar, A., & Rarotra, J. R. (1977). Antibacterial property of *Allium sativum* Linn.: in vivo & in vitro studies. *Indian journal of experimental biology*, 15(6), 466–468.
- Shin, J. H., Choi, D. J., Chung, M. J., Kang, M. J., & Sung, N. J. (2008a). Changes of physicochemical components and antioxidant activity of aged garlic at different temperatures. *Journal of the Korean Society of Food Science and Nutrition*, 37(9), 1174–1181.
- Shin, J. H., Kim, G. M., Kang, M. J., Yang, S. M., & Sung, N. J. (2010). Preparation and quality characteristics of yogurt with black garlic extracts. *Korean Journal of Food and Cookery Science*, 26(3), 307–313.
- Sim, H. J., Seo, W. T., Choi, M. H., Kim, K. H., Shin, J. H., & Kang, M. J. (2016). Quality characteristics of vinegar added with different levels of black garlic. *Korean Society of Food and Cookery Science*, 32(1), 16–26.
- Sobenin, I., Pryanishnikov, V., Kunnova, L.M., Rabinovich, Y.A., Martirosyan, D., & Orekhov, A. (2010). The effects of time-released garlic powder tablets on multifunctional cardiovascular risk in patients with coronary artery disease. *Lipids in Health and Disease*, 9, 119 - 119.

- Srinivasan, K. (2014). Antioxidant potential of spices and their active constituents. *Critical reviews in food science and nutrition*, 54(3), 352–372.
- Stabler, S. N., Tejani, A. M., Huynh, F., & Fowkes, C. (2012). Garlic for the prevention of cardiovascular morbidity and mortality in hypertensive patients. *The Cochrane database of systematic reviews*, 2012(8),
- Surh Y. J. (2003). Cancer chemoprevention with dietary phytochemicals. *Nature reviews. Cancer*, 3(10), 768–780.
- Szabo, M. R., Idrîoiu, C., Chambre, D., & Lupea, A. X. (2007). Improved DPPH determination for antioxidant activity spectrophotometric assay. *Chemical Papers*, 61(3), 214–216.
- Takechi, R., Pallegage-Gamarallage, M. M., Lam, V., Giles, C., & Mamo, J. C. (2013). Nutraceutical agents with anti-inflammatory properties prevent dietary saturated-fat induced disturbances in blood-brain barrier function in wild-type mice. *Journal of neuroinflammation*, 10, 73.
- Tresserra-Rimbau, A., Rimm, E. B., Medina-Remón, A., Martínez-González, M. A., de la Torre, R., Corella, D., Salas-Salvadó, J., Gómez-Gracia, E., Lapetra, J., Arós, F., Fiol, M., Ros, E., Serra-Majem, L., Pintó, X., Saez, G. T., Basora, J., Sorlí, J. V., Martínez, J. A., Vinyoles, E., Ruiz-Gutiérrez, V., ... PREDIMED Study Investigators (2014). Inverse association between habitual polyphenol intake and incidence of cardiovascular events in the PREDIMED study. *Nutrition, metabolism, and cardiovascular diseases : NMCD*, 24(6), 639–647.
- Tucakov J. Beograd: Kultura; (1971). *Lecenje biljem - fitoterapija*; s. 180–90.
- Turkmen, N., Sari, F., Poyrazoglu, E.S., Y., Velioglu, Y.S, (2006). Effects of prolonged heating on antioxidant activity and colour of honey. *Food Chemistry* 95: 653-657.
- U. S. Department of Agriculture (USDA). (2018). Agricultural research service. FoodData Central(“Garlic,raw”).Washington,DC:USDA. Retrieved from <https://fdc.nal.usda.gov/fdc-app.html#/food-details/169230/nutrients>
- Uribe, G., Alejandra J., Nollet, Leo, M. (2018). *Phenolic compounds in food: characterization and analysis*. CRC Press
- USDA. Garlic origins. 2006.
- Velderrain-Rodríguez, G. R., Palafox-Carlos, H., Wall-Medrano, A., Ayala-Zavala, J. F., Chen, C. Y., Robles-Sánchez, M., Astiazaran-García, H., Alvarez-Parrilla, E., & González-Aguilar, G. A. (2014). Phenolic compounds: their journey after intake. *Food & function*, 5(2), 189–197.
- Vermerris, W. & Nicholson, R. (2006). *Phenolic compounds chemistry*. Springer

- Vhangani, L. N., & Van Wyk, J. (2016). Antioxidant activity of Maillard reaction products (MRPs) in a lipid-rich model system. *Food Chemistry*, 208, 301–308.
- Vural, H., Eşiyok, D. ve Duman. İ. (2000). *Kültür sebzeleri (sebze yetiştirme)*. Ege Üniversitesi Ziraat Fakültesi Bahçe Bitkileri Bölümü, ISBN:975-97190-0-2, 440 s., Bornova, İzmir
- Wallock-Richards, D., Doherty, C. J., Doherty, L., Clarke, D. J., Place, M., Govan, J. R., & Campopiano, D. J. (2014). Garlic revisited: antimicrobial activity of allicin-containing garlic extracts against *Burkholderia cepacia* complex. *PloS one*, 9(12), e112726.
- Wang, D., Feng, Y., Liu, J., Yan, J., Wang, M., Sasaki, J., Lu, C. (2010). Black garlic (*allium sativum*) extracts enhance the immune system. *Medicinal and aromatic plant science and biotechnology* .4(1):37–40.
- Wang, H. Y., Qian, H., & Yao, W. R. (2011). Melanoidins produced by the Maillard reaction: Structure and biological activity. *Food Chemistry*, 128, 573–584.
- Wang, H., Zhang, Q., Mujumdar, A. S., Fang, X. M., Wang, J., Pei, Y. P., Wu, W., Zielinska, M., & Xiao, H. W. (2020). High-humidity hot air impingement blanching (HHAIB) efficiently inactivates enzymes, enhances extraction of phytochemicals and mitigates brown actions of chili pepper. *Food Control*, 111, 107050.
- Wang, S. J., Lee, J. H., & Lee, S. K. (2013). Effect of black garlic extracts on quality characteristics of white Pan bread. *Journal of the Korean Society of Food Science and Nutrition*, 42(8), 1283–1289.
- Wang, Y., Zhang, J. L., & Jing, H. (2016). Composition analysis of black garlcs prepared by different garlic types of and processing technologies. *Journal of Food Safety and Quality*, 7(9), 3085–3091.
- Whaley, W. M., & Govindachari, T. R. (2004). The Pictet-Spengler synthesis of tetrahydroisoquinolines and related compounds. *Organic Reactions*, 6, 151–190.
- Wongsa, P., Chaiwarit, J., and Zamaludien, A. (2012). In vitro screening of phenolic compounds, potential inhibition against α -amylase and α -glucosidase of culinary herbs in Thailand. *Food Chemistry* 131:964–971.
- Wrolstad R.E., Smith D.E. (2017) *Color Analysis*. In: Nielsen S. (eds) Food Analysis. Food Science Text Series. Springer, Cham.
- Wuest, D.M. (2011). *Comprehensive Biotechnology*, Metabolic Engineering. 617–628.
- Xu, G., Ye, X., Chen, J., & Liu, D. (2007). Effect of heat treatment on the phenolic compounds and antioxidant capacity of citrus peel extract. *Journal of Agriculturaland Food chemistry*, 55(2),330–335.

- Yang, J. S., Kok, L. F., Lin, Y. H., Kuo, T. C., Yang, J. L., Lin, C. C., Chen, G. W., Huang, W. W., Ho, H. C., & Chung, J. G. (2006). Diallyl disulfide inhibits WEHI-3 leukemia cells in vivo. *Anticancer research*, 26(1A), 219–225.
- Yang, S. M., Shin, J. H., Kang, M. J., & Sung, N. J. (2011). Quality characteristics of pork ham containing different amounts of black garlic extracts. *Korean Journal of Food Preservation*, 18(3), 349–357.
- Yashin, A., Yashin, Y., Xia, X., & Nemzer, B. (2017). Antioxidant Activity of Spices and Their Impact on Human Health: A Review. *Antioxidants (Basel, Switzerland)*, 6(3), 70.
- Yoo, J. M., Sok, D. E., & Kim, M. R. (2014). Anti-allergic action of aged black garlic extract in RBL-2H3 cells and passive cutaneous anaphylaxis reaction in mice. *Journal of medicinal food*, 17(1), 92–102.
- Yoon, H. S., Shin, J. H., & Kang, M. J. (2014). Quality characteristics of sausage prepared with black garlic extract and dried powder of specialized crops cultivated in namhae. *Korean Journal of Food and Cookery Science*, 30(4), 444–453.
- Yu, G. (2008). The enzymatic browning mechanism of fruits and its restraint ways. *Dandong Medical*, 3, 34–37.
- Yuan, H., Sun, L., Chen, M., & Wang, J. (2018). An analysis of the changes on intermediate products during the thermal processing of black garlic. *Food Chemistry*, 239, 56–61.
- Yuan, H.; Sun, L.; Chen, M.; Wang, J. (2016). The Comparison of the Contents of Sugar, Amadori, and Heyns Compounds in Fresh and Black Garlic. *Journal of Food Science*, 81(7)
- Zeng, T., Zhang, C. L., Zhao, X. L., & Xie, K. Q. (2013). The roles of garlic on the lipid parameters: a systematic review of the literature. *Critical reviews in food science and nutrition*, 53(3), 215–230.
- Zhang, X. Y., Li, N. Y., Lu, X. M., Liu, P. L., & Qiao, X. G. (2016). Effects of temperature on the quality of black garlic. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 96(7), 2366–2372.
- Zhang, Z., Lei, M., Liu, R., Gao, Y., Xu, M., & Zhang, M. (2014). Evaluation of Alliin, Saccharide Contents and Antioxidant Activities of Black Garlic during Thermal Processing. *Journal of Food Biochemistry*, 39(1), 39–47.
- Zhang, Z., Lei, M., Liu, R., Gao, Y., Xu, M., & Zhang, M. (2015). Evaluation of alliin, saccharide contents and antioxidant activities of black garlic during thermal processing. *Journal of Food Biochemistry*, 39(1), 39–47.

- Zhao, L., Chen, J., Su, J., Li, L., Hu, S., Li, B., Zhang, X., Xu, Z., Chen, T. (2013). In Vitro Antioxidant and Antiproliferative Activities of 5-Hydroxymethylfurfural. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 61(44).
- Zhu, J. W., Chen, T., Guan, J., Liu, W. B., & Liu, J. (2012). Neuroprotective effects of allicin on spinal cord ischemia-reperfusion injury via improvement of mitochondrial function in rabbits. *Neurochemistry international*, 61(5), 640–648.

