

**T.C.**  
**ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**  
**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**DOMATES SALÇASININ FARKLI SICAKLIKLARDA**  
**DEPOLANMASI SIRASINDA ENZİMATİK**  
**OLMAYAN ESMERLEŞME KİNETİĞİNİN**  
**BELİRLENMESİ**

**Esin APUHAN**

**Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Tezin Sunulduğu Tarih: 10/02/2012**

**Tez Danışmanı:**

**Doç. Dr. Ayşegül KIRCA TOKLUCU**

**ÇANAKKALE**

## YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU

ESİN APUHAN tarafından DOÇ. DR. AYŞEGÜL KIRCA TOKLUCU yönetiminde hazırlanan “DOMATES SALÇASININ FARKLI SICAKLIKLARDA DEPOLANMASI SIRASINDA ENZİMATİK OLMAYAN ESMERLEŞME KİNETİĞİNİN BELİRLENMESİ” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir

Doç. Dr. Ayşegül KIRCA TOKLUCU

Danışman

Yrd. Doç. Dr. Murat ZORBA

Jüri Üyesi

Yrd. Doç. Dr. Sema EKİCİ

Jüri Üyesi

Sıra No:

Tez Savunma Tarihi: 10.02.2012

Prof. Dr. İsmet Kaya

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

Hazırlanan bu Yüksek Lisans Tezi, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi tarafından BAP 2010/17 No' lu projeden desteklenmiştir.

## İNTİHAL (AŞIRMA) BEYAN SAYFASI

**Bu tezde görsel, işitsel ve yazılı biçimde sunulan tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uyularak tarafımdan elde edildiğini, tez içinde yer alan ancak bu çalışmaya özgü olmayan tüm sonuç ve bilgileri tezde kaynak göstererek belirttiğimi beyan ederim.**

Esin APUHAN

## TEŞEKKÜR

Bu tezin şekillenmesi, gerçekleştirilmesi ve tamamlanması aşamalarında bana her türlü desteği sağlayan ve her an yanımda olan değerli hocam Sayın Doç. Dr. Ayşegül KIRCA TOKLUCU'ya,

Çalışmalarım sırasında benden hiçbir yardımını esirgemeyen, her ihtiyacım olduğunda bana yardımcı olan, HPLC ve diğer laboratuvar çalışmalarında yanıbaşımdaya bulunan, istatistiksel çalışmalarda yol gösterici olan, bilgi ve tecrübelerine her an başvurduğum Araş. Gör. Dr. Çiğdem UYSAL PALA'ya,

Tez projesinin gerçekleşmesinde maddi desteklerinden dolayı Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu'na,

Tezin başlangıcından bitirilmesi aşamasına kadar her türlü manevi desteği sağlayan ve her an yanıbaşımdaya olan değerli eşim Cem APUHAN'a,

Analizler için gerekli numunelerin sağlanmasında bizzat yardımcı olan Sn. Mehmet Cahit KIRICI'ya,

Her zaman yanıbaşımdaya olduklarını hissettiğim, benden hiçbir desteklerini esirgemeyen dünyanın en muhteşem insanları; Annem'e, Babam'a, Kardeşim'e

Sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Esin APUHAN

## SİMGELER VE KISALTMALAR

HMF	Hidroksimetil Furfural
k	Reaksiyon Hız Sabiti
E <sub>a</sub>	Aktivasyon Enerjisi
a*	Kırmızılık Değeri
b*	Sarılık Değeri
L*	Aydınlık Değeri
ΔE	Renk Değişim Değeri
mg	Miligram
HTST	Yüksek Sıcaklık Kısa Süre
LTLT	Düşük Sıcaklık Uzun Süre
a <sub>w</sub>	Su Aktivitesi
MPa	Megapaskal
μmol	Mikromol
m	Metre
s	Saniye
kg	Kilogram
g	Gram
μg	Mikrogram
ml	Mililitre
μm	Mikrometre
HPLC	Yüksek Basınç Sıvı Kromatografisi
UV	Ultraviyole
μL	Mikrolitre
nm	Nanometre
A	Absorbans
BHT	Butillendirilmiş Hidroksi Toluen
kJ/mol	kiloJoule/molarite

dak	Dakika
L	Litre
°C	Santigrad derece
K	Kelvin
cal	Kalori
R <sup>2</sup>	Determinasyon Katsayısı
$\beta$	Beta
$\alpha$	Alfa
m <sup>2</sup>	metrekare
s <sup>-1</sup>	Birim saniye
SO <sub>2</sub>	Kükürtdioksit
bar	Bar
m	Meta
rpm	Dakikadaki dönüm sayısı
mm	Milimetre
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	Potasyum fosfat
mAU	Mili alan birim
p	Para
N	Normalite
NaOH	Sodyum hidroksit
w/v	Ağırlık/hacim
t	Zaman
J	Joule
R	Gaz sabiti

## ÖZET

# DOMATES SALÇASININ FARKLI SICAKLIKLARDA DEPOLANMASI SIRASINDA ENZİMATİK OLMAYAN ESERLEŞME KİNETİĞİNİN BELİRLENMESİ

Esin APUHAN

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Doç. Dr. Ayşegül KIRCA TOKLUCU

Şubat 2012, 46 sayfa

Bu çalışmada, domates salçasının 20 °C, 30 °C ve 40°C sıcaklıklarda depolanması sırasında enzimatik olmayan esmerleşme kinetiği araştırılmıştır. Bu amaçla 12 ay süreyle depolanan ürünlerden periyodik olarak her ay örnek alınmış ve bu örneklerde askorbik asit, hidroksimetil furfural (HMF) miktarı ve renk değişimi incelenmiştir. Beklenildiği gibi, depolama sıcaklığı ve süresi arttıkça salça örneklerinin askorbik asit içeriklerinin hızla azaldığı saptanmıştır. Kinetik veriler, depolama süresince askorbik asitin parçalanmasının sıfırıncı derece reaksiyon kinetiğine uyduğunu ve reaksiyon hız sabitlerinin (k) 20, 30 ve 40°C’lerde sırasıyla 52.69, 83.45 ve 128.58 mg askorbik asit/100 g ay olduğunu göstermektedir. Askorbik asit degradasyonuna ilişkin aktivasyon enerjisinin (Ea) 34.41 kJ/mol düzeyinde olduğu, Q<sub>10</sub> değerinin ise 20–30°C ve 30–40°C sıcaklık aralığında sırasıyla 1.58 ve 1.54 düzeyinde bulunduğu saptanmıştır.

Salça örneklerinin HMF miktarları depolama başlangıcında bir miktar azalırken, depolama süresi ilerledikçe HMF oluşumu artmaya başlamıştır. HMF oluşumunun da sıfırıncı derece reaksiyon kinetiğine göre geliştiği ve 20, 30 ve 40°C’lerde hız sabitlerinin sırasıyla 4.572, 8.870 ve 24.557 mg HMF/100 g ay düzeyinde olduğu saptanmıştır. HMF oluşumuna ilişkin aktivasyon enerjisi değeri 63.91 kJ/mol, Q<sub>10</sub> değeri ise 20-30°C arasında 1.94 ve 30-40°C arasında 2.77 olarak belirlenmiştir.

Depolama süresince salça örneklerinde renk değişiminin de sıfırıncı derece reaksiyon kinetiğine uyduğu görülmüş ve 20, 30 ve 40°C’lerde hız sabitlerinin sırasıyla 0.212, 0.602 ve 1.496 ΔE/ay olduğu saptanmıştır. Sıcaklık artışından örneklerin rengi önemli düzeyde etkilenmiş olup, Q<sub>10</sub> değerleri 20-30°C ve 30-40°C sıcaklık aralığında sırasıyla 2.84 ve 2.49, aktivasyon enerjisi ise 74.52 kJ/mol düzeyinde bulunmuştur.

Araştırma sonuçları, depolama sıcaklığı yükseldikçe salça örneklerinin HMF miktarının arttığını, askorbik asit içeriği ve renk kalitesinin ise önemli düzeyde düştüğünü

göstermektedir. Bu nedenle, salça ve benzeri domates ürünlerinin kalitesinin korunması açısından, depolamada mümkün olduğunca en düşük sıcaklıklar sağlanmalıdır.

**Anahtar Sözcükler:** Domates salçası, depolama, enzimatik olmayan esmerleşme, askorbik asit, HMF, renk değişimi, kinetik,  $Q_{10}$



## **ABSTRACT**

### **DETERMINATION OF KINETICS OF NON-ENZYMATIC BROWNING OF TOMATO PASTE DURING STORAGE AT DIFFERENT TEMPERATURES**

Esin APUHAN

Çanakkale Onsekiz Mart University

Graduate School

Chair for Food Engineering Division Thesis of Master of Science

Advisor : Assoc. Prof. Dr. Ayşegül KIRCA TOKLUCU

February 2012, 46 pages

In this study, non-enzymatic browning kinetics of tomato pastes was investigated during storage at 20, 30 and 40°C. For this purpose, samples were taken out periodically (each month) over a 12 month period of storage and analysed for ascorbic acid, hydroxy metil furfural (HMF) and color changes. As expected, the ascorbic acid contents of paste samples decreased rapidly as the storage temperature and time increased. Analysis of kinetics data suggested a zero-order reaction for the degradation of ascorbic acid during storage with the reaction rate constants (k values) of 52.69, 83.45 and 128.58 mg/100 g month at 20, 30 and 40°C, respectively. The activation energy (E<sub>a</sub>) for the ascorbic acid degradation was 34.41 kJ/mol and Q<sub>10</sub> values were 1.58 and 1.54 at 20-30°C and 30-40°C, respectively.

While the HMF contents of tomato pastes decreased during the initial period of storage, the formation of HMF began to increase as the storage time increased. The formation of HMF was also fitted to a zero-order kinetic model with the reaction rate constants (k values) of 4.572, 8.877 and 24. 557 mg/100 g at 20, 30 and 40°C, respectively. The activation energy for the HMF formation was 63.91 kJ/mol and Q<sub>10</sub> values were 1.94 at 20-30°C and 2.77 at 30-40°C.

The color change was also fitted to a zero-order kinetic model during storage. The color of samples were significantly affected by the storage temperature. The Q<sub>10</sub> values were 2.84 and 2.49 at 20-30°C and 30-40°C, respectively and the activation energy was 74.52 kJ/mol.

Results from this study showed that the HMF content of paste samples increased while the ascorbic acid content and color quality decreased significantly as the storage temperature increased. Thus, the storage temperature of tomato paste and other tomato products should be as low as possible in order to protect their quality.

**Key Words:** Tomato paste, storage, non-enzymatic browning, ascorbic acid, HMF, color change, kinetic,  $Q_{10}$

<b>İÇERİK</b>	<b>Sayfa</b>
TEZ SINAVI SONUÇ FORMU .....	ii
İNTİHAL (AŞIRMA) BEYAN SAYFASI.....	iii
TEŞEKKÜR .....	iv
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	v
ÖZET .....	vii
ABSTRACT .....	ix
<b>BÖLÜM 1 – GİRİŞ .....</b>	<b>1</b>
<b>BÖLÜM 2 – ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR .....</b>	<b>3</b>
<b>2.1. Domates Ürünlerinin İşlenmesi Sırasında Meydana Gelen Kalite</b>	
<b>Değişimleri .....</b>	<b>5</b>
<b>2.2. Domates Ürünlerinin Depolanması Sırasında Meydana Gelen</b>	
<b>Kalite Değişimleri .....</b>	<b>9</b>
<b>BÖLÜM 3 – MATERYAL VE YÖNTEM.....</b>	<b>12</b>
<b>3.1. Materyal.....</b>	<b>12</b>
<b>3.2. Yöntem.....</b>	<b>12</b>
<b>3.2.1. Depolama deneyleri.....</b>	<b>12</b>
<b>3.2.2. Analiz yöntemleri.....</b>	<b>12</b>
<b>3.2.2.1. Askorbik asit tayini.....</b>	<b>12</b>
<b>3.2.2.2. Hidroksimetil Furfural (HMF) tayini.....</b>	<b>13</b>
<b>3.2.2.3. Renk tayini.....</b>	<b>14</b>
<b>3.2.2.4. Suda çözünür kuru madde (Briks) tayini.....</b>	<b>14</b>

3.2.2.5. pH tayini.....	14
3.2.2.6. Titrasyon asitliği tayini.....	15
3.2.2.7. Likopen tayini.....	15
3.2.3. Kinetik katsayıların hesaplanması.....	15
3.2.3.1. Reaksiyon hız sabitinin (k) hesaplanması.....	16
3.2.3.2. Aktivasyon Enerjisinin ( $E_a$ ) hesaplanması.....	16
3.2.3.3. $Q_{10}$ Değerinin hesaplanması.....	17
3.2.4. İstatistiksel Analiz.....	17
<b>BÖLÜM 4 – ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....</b>	<b>18</b>
4.1. Domates Salçasının Bazı Fiziko-Kimyasal Özellikleri.....	18
4.2. Domates Salçasının Farklı Sıcaklıklarda Depolanması Süresince Esmerleşme Düzeyindeki Değişimler.....	20
4.2.1. Askorbik asit düzeyindeki değişim.....	20
4.2.2. Hidroksimetil Furfural düzeyindeki değişim.....	24
4.2.3. Renk değerlerindeki değişim.....	29
4.3. Domates Salçasının Depolanması Süresince Bazı Fizikokimyasal Özelliklerindeki Değişimler.....	35
<b>BÖLÜM 5 – SONUÇ VE ÖNERİLER .....</b>	<b>39</b>
<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>41</b>
<b>Çizelgeler.....</b>	<b>I</b>
<b>Şekiller.....</b>	<b>II</b>

<b>Özgeçmiş.....</b>	<b>III</b>
----------------------	------------

**BÖLÜM 1****GİRİŞ**

İnsan beslenmesinin vazgeçilmez ürünlerinden biri olan domates (*Lycopersicon esculentum*), dünyada en çok üretilen, tüketilen ve ticarete konu olan tarım ürünlerinin başında gelmektedir. Domates, taze veya farklı ürünlere işlenmiş olarak geniş bir alanda tüketilmektedir. Domates ve domates ürünlerinin tüketimi, kardiyovasküler hastalıklar ve başta prostat kanseri olmak üzere birçok kanser hastalığı riskini azaltması sebebiyle önerilmektedir (Hollman ve ark., 1996; Rao ve Agarwal, 1999). Ayrıca, domates ve ürünleri tüketimi kan serumunda bulunan lipid seviyesini ve LDL oksidasyonunu düşürmektedir (Agarwal ve ark., 2001). Domates ve ürünlerinin sağlığı koruyucu etkileri, içeriğinde bulunan likopen,  $\beta$ -karoten, askorbik asit ve fenolik bileşikler gibi biyoaktif bileşiklerden kaynaklanmaktadır (Rao ve Agarwal, 1999; Abushita ve ark., 2000). Bunlar arasında özellikle likopen, domates ve ürünlerine tipik kırmızı rengini veren temel bileşik olup, aynı zamanda güçlü bir doğal antioksidandır. Son yıllardaki araştırmalar, likopenin insan sağlığında çok önemli rolleri olduğunu ortaya koymuştur.

Ülkemizde yetiştirilen domatesin %20' si işlenmekte olup, işlenen toplam miktarın %80'i ise salça üretiminde kullanılmaktadır. Domates salçası, olgun ve sağlıklı domateslerin yıkanması, ayıklanması, parçalanması ve ısıtılmasından sonra kabuk, çekirdek ve kaba liflerinin ayrılması amacıyla bir palper-finişer grubundan geçirilmek suretiyle üretilen pulpun belli bir kurumadde düzeyine kadar konsantre edilmesiyle üretilmektedir. Türkiye sahip olduğu yıllık 400.000 ton domates salçası üretim kapasitesiyle dünyada altıncı sırada yer almaktadır. Domates salçası, ülkemiz sebze ve meyve işleme sanayi ihracatında en önemli grubu oluşturan ürünlerden birisidir. Nitekim, üretilen domates salçasının yaklaşık % 50' si ihraç edilmektedir (Anonim, 2008).

Domates salçasının başlıca kalite kriterleri renk, viskozite, lezzet, küf yükü ve genel görünüşüdür. Bunlar arasında kuşkusuz renk, tüketicinin satın alma davranışını etkileyen en önemli kalite kriteridir (Thakur ve ark., 1996b). Nitekim tüketici ilk olarak rengi algılamakta ve renk yardımı ile lezzet ve aroma gibi diğer kalite kriterleri için bir ön fikir oluşturmaktadır. Bu nedenle, renk domates salçasının toplam kalitesinin bir ölçütü olarak önemli rol oynamaktadır.

Diğer yandan, gerek domatesin salçaya işlenmesi sırasında uygulanan ısıl işlem aşamasında gerekse de salçanın depolanması süresince, ürünün rengini etkileyen birçok reaksiyon gerçekleşmektedir. Bunların içinde en önemli olanları; pigment (karetonoid ve

klorofil) degradasyonu ile esmerleşme reaksiyonlarıdır (Bontovits, 1981; Eskin, 1990). Esmerleşme reaksiyonları, enzimatik ve enzimatik olmayan reaksiyonlar olmak üzere başlıca iki şekilde meydana gelmektedir. Enzimatik esmerleşme reaksiyonunda; polifenoloksidaz enziminin fenolik bileşikleri okside etmesi sonucunda meydana gelen bileşikler polimerize olarak, kahverengi pigmentler oluşturmaktadır (Richard-Forget ve ark., 1992). Enzimatik olmayan esmerleşme reaksiyonları ise, askorbik asit degradasyonu, karamelizasyon ve Maillard reaksiyonudur (Eskin, 1990). Son yıllarda enzimatik olmayan esmerleşme reaksiyonlara olan ilgi, işlenmiş ve depolanmış ürünlerin son rengine olan etkileri sebebiyle ön plana çıkmıştır. Rengin yanısıra, askorbik asit kaybı ile furfural ve hidroksimetilfurfural (HMF) gibi Maillard reaksiyonu sonucunda oluşan istenmeyen bileşikler, ürünün besleyici ve duyuşsal özelliklerini olumsuz olarak etkilediği için, enzimatik olmayan esmerleşme reaksiyonlarının kontrolü büyük önem taşımaktadır.

Bilindiği gibi, domates salçası uzun süre depolanan bir üründür. Ürünün depolanması sırasında da, depolama koşullarına (sıcaklık, süre gibi) bağılı olarak esmerleşme reaksiyonları meydana gelmekte ve bunun sonucunda da salçanın en önemli kalite kriteri olan renginde önemli değışmeler meydana gelmektedir. Bu değışimlerin farklı sıcaklıklarda kinetik verilerle ortaya konması, salçaların depolanması sırasında uygun sıcaklık ve sürenin seçiminde ve buna bağılı olarak kalitenin korunmasında önemli bir rol oynamaktadır. Bu çalışmanın temel amacı, domates salçasının farklı sıcaklıklarda depolanması sırasında enzimatik olmayan esmerleşme kinetiğinin belirlenmesidir. Çalışma kapsamında, domates salçaları bir yıl süreyle üç farklı sıcaklıkta (20, 30 ve 40°C) depolanmış ve depolama süresince ürünün esmerleşme düzeyinde meydana gelen değışiklerin belirlenmesi amacıyla, periyodik olarak her ay alınan salça örneklerinde başlıca hidroksimetilfurfural (HMF), askorbik asit ve renk analizleri yapılmıştır. Elde edilen veriler değılendirilerek, depolama boyunca HMF, askorbik asit ve renk değıerlerindeki değışimlere ilişkin en uygun kinetik model ve parametreler belirlenmiştir.

## **BÖLÜM 2**

### **ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR**

Domatesin salçaya işlenmesi ve sonrasında salçanın depolanması sırasında, uygulanan sıcaklık ve süreye bağlı olarak ürünün rengini olumsuz olarak etkileyen birçok reaksiyon meydana gelmektedir. Bunlar arasında en önemlileri, pigment degradasyonu ve esmerleşme reaksiyonlarıdır (Bontovits, 1981; Mauron, 1981). Nitekim, ısı işlem sırasında uygulanan sıcaklık ve süreye bağlı olarak, likopen pigmentinin miktarında azalma olmakta, buna paralel olarak da salçada renk kaybı meydana gelmektedir (Noble, 1975). Diğer yandan, esmerleşme reaksiyonları da renk üzerine son derece önemlidir. Esmerleşme reaksiyonları enzimatik ve enzimatik olmayan reaksiyonlar olmak üzere başlıca iki şekilde gerçekleşmektedir. Enzimatik esmerleşme reaksiyonunda; polifenoloksidaz enziminin fenolik bileşikler okside etmesi sonucunda meydana gelen bileşikler polimerize olarak, kahverengi pigmentler oluşturmaktadır (Richard-Forget ve ark., 1992). Bu reaksiyon, özellikle meyve ve sebzelerin dondurulması ve kurutmaları gibi değişik proseslerde büyük sorun yaratmaktadır (Hall, 1989).

Enzimatik olmayan esmerleşme reaksiyonları ise, askorbik asit degradasyonu, karamelizasyon ve Maillard reaksiyonu olmak üzere başlıca üç grup altında incelenmektedir (Eskin, 1990). Bunlardan askorbik asit degradasyonu, ortamdaki ürüne ve oksijene bağlı olarak oksidatif veya oksidatif olmayan yollarla gerçekleşebilmektedir (Gregory, 1996). Askorbik asidin oksidasyonu sonucu oluşan dehidro askorbik asit, ortamdaki amino asitlerle reaksiyona girerek kahverengi pigmentlerin oluşumuna neden olmaktadır.

Karamelizasyon ise, şekerlerin alkali ve asidik koşullarda erime noktalarının üzerindeki sıcaklıklarda ısıtılmaları sonucunda renklerinin koyulaşarak kahverengiye dönüşmesidir. Şekerleme ve fırıncılık ürünleri gibi bazı durumlarda ve bazı gıdalarda arzu edilen bu reaksiyon, kontrol edilmediğinde tatta ve görüntüde acılık ve yanık bir görünümlerle sonuçlanan durumlar meydana getirmektedir (Eskin, 1990).

Enzimatik olmayan esmerleşme reaksiyonlarından en önemlisi ise, Maillard reaksiyonlarının neden olduğu esmerleşmedir. Maillard reaksiyonu, karbonil grubu ile aminoasit ve proteinlerdeki amino grubu arasında gerçekleşmekte ve reaksiyon sonucunda melanoidin pigmentleri oluşmaktadır. Maillard reaksiyonu daha çok ısı işlem görmüş ve depolanan ürünlerde oluşmakta ve reaksiyon sonucunda istenmeyen acı bir tat ve koku oluşumu gözlenmektedir (Stamp ve Labuza, 1983) ve ayrıca besin kayıpları meydana



gelmektedir (Gazzani ve ark., 1987).

Maillard reaksiyonu oluşumunda rol alan başlıca maddeler indirgen şekerler ve proteinlerdeki  $\alpha$ -amino nitrojenidir (O'brien, 1996). Şekerlerin indirgen özellikte olması yani serbest aldehit ya da keton grupları içermesi onların nitrojenle kolayca tepkimeye girmesini sağlamaktadır (Burdurlu, 2001). Maillard reaksiyonunun hızı ortam sıcaklığına, asitliğe, su aktivitesine ( $a_w$ ) ve ortamda bulunan indirgen şekerler ve aminoasit içeriği ile metal iyonlarına bağlı olarak değişiklik göstermektedir. (Gazzani ve ark., 1987; Eskin, 1990). Ayrıca, pH değerindeki azalmaya bağlı olarak esmerleşmenin azaldığı bildirilmektedir (Danziger ve ark.,1970). Nitekim, yüksek pH değerlerinin reaksiyon hızını arttırdığı saptanmıştır (Petriella ve ark., 1985; Baxter, 1995). Ashoor ve Zent (1984) ise, pH değerinin 10 olduğu bir ortamda Maillard reaksiyonunun maksimum düzeyde gerçekleştiğini belirlemiştir. Maillard reaksiyonunun, sıcaklık artışına bağlı olarak da hızlandığı yapılan çalışmalarda tespit edilmiş (Petriella ve ark., 1985) ve 10 °C'lik sıcaklık artışının Maillard reaksiyonu hızını 4 misli arttırdığı bildirilmiştir (Eskin,1990). Sıcaklık faktörünün yanında esmerleşme reaksiyona üzerine depolama süresinin de etkili olduğu ve depolama süresi uzadıkça esmerleşmenin arttığı saptanmıştır (Toribio ve Lozano, 1984).

Maillard reaksiyonuna bağlı olarak HMF ve furfural gibi bileşikler de meydana gelmektedir. Bu durum, aminoasitlerle reaksiyona giren şekerlerin Amadori dönüşümünden sonra enolizasyona uğraması ile açıklanmaktadır (Yaylayan, 1990). Domatesin salçaya işlenmesi ve salçanın depolanması sırasında Maillard reaksiyonu ürünü olarak oluşan HMF, gerek ısıl işlem koşulları hakkında bilgi vermesi, gerekse polimerize olarak esmer renkli pigmentlerin oluşumuna neden olması açısından büyük önem taşımaktadır (Lee ve Nagy, 1988b). Isıl işlemde uygulanan sıcaklık ve süredeki artış (Lee ve Nagy, 1988a) ile ürünün asitlik düzeyindeki yükselmenin (Nakama ve ark., 1993), HMF oluşumunu arttırdığı bilinmektedir. Furfural ise, pentozların parçalanması ve şekerlerle, Amadori bileşiklerinin degradasyona uğraması sonucu oluşmakta ve furfural oluşumunda, fruktoz glukoz ve sukrozdan daha fazla etkili olmaktadır (Lee ve Nagy, 1988b).

Maillard tipi esmerleşme reaksiyonu kinetiği, oldukça karmaşık reaksiyonlardan oluşmasına rağmen literatürde çoğu kez basit kinetik hesaplamalar ile açıklanmaya çalışılmıştır. Bu amaçla çoğunlukla reaktif kaybı (şekerler, amino asitler, proteinlerdeki amino asit kalıntıları gibi) ya da çeşitli ürünlerin oluşumu (HMF, furfural, Amadori ürünleri) ölçülerek bunlara ilişkin reaksiyon dereceleri belirlenmiştir (van Boekel, 2001).

Örneğin literatürde, Maillard reaksiyonunun belirleyicisi olarak kullanılan HMF oluşumunun kinetiği üzerinde çok sayıda çalışma bulunmakta olup, bu bileşiğin oluşumu genellikle sıfıncı derece kinetik modelle açıklanmıştır. Maillard reaksiyonunun en fazla çalışılan yönü, çoğunlukla 420 nm’de absorbans değerlerinin ölçümü ya da reflektans renk değerlerinin saptanması ile izlenen renk oluşumudur. Pek çok araştırmacı renk oluşumunu, genellikle belli bir lag (gecikme) periyodunu takiben, sıfıncı derece kinetik modele uygun olarak açıklamışlardır. Gecikme periyodu, melanoidinlerin son ürün olmaları nedeniyle, oluşmalarının zaman almasından kaynaklanmaktadır. Bu periyodun uzunluğu deneysel koşullara, özellikle uygulanan sıcaklık ve süreye bağlı olarak değişiklik göstermektedir (van Boekel, 2001).

Gıdaların gerek işlenmesinde ve gerekse depolanmasında oluşan ve kalite üzerine genellikle olumsuz etkide bulunan çeşitli reaksiyonların oluşumunun izlenmesi ve hızının saptanmasında reaksiyon kinetiği önemli bir araç olarak kullanılmaktadır (Özkan ve ark., 2010). Gıdaların kalite unsurlarının korunması açısından, meydana gelen bir reaksiyonun hızının bilinmesinin büyük bir önemi vardır. Eğer reaksiyon hızı ve bunu etkileyen faktörler bilinirse, gerek üretim gerekse de depolama koşulları (sıcaklık ve süre) kontrol altında tutulmakta ve böylece kalitenin korunması sağlanabilmektedir.

Literatürde domates ürünlerinin gerek işlenmesi gerekse de depolanması sırasında çeşitli kalite değişimlerinin incelendiği pek çok çalışma bulunmaktadır. Ancak, bu konuda yapılmış kinetik çalışma sayısı sınırlı düzeydedir. Söz konusu kinetik çalışmalar ve kalite değişimlerini ortaya koyan diğer araştırma sonuçları aşağıda iki ayrı başlık altında ayrıntılı olarak verilmiştir.

### **2.1. Domates Ürünlerinin İşlenmesi Sırasında Meydana Gelen Kalite Değişimleri**

Domates ürünlerine ısıl işlem uygulanması sırasında meydana gelen renk kaybı üzerinde en fazla çalışılan konulardan birisidir. Daha önce belirtildiği gibi, domates ürünlerinin karakteristik pembe-kırmızı rengi likopenden kaynaklanmaktadır. Likopenin parçalanmasına neden olan en önemli etkenlerden birisi de ısı uygulamalarıdır. Nitekim oksijen varlığında 100°C’ de ısıtılan domates pulpu örneklerinde önemli oranda likopen kaybı olduğu belirlenmiştir (Cole ve Kapur, 1957- Nguyen ve Schwartz, 1999’ dan alınmıştır). Sharma ve Maguer (1996) ise domates pulpunun 100°C’ de 2 saat ısıtılması sonucunda likopen konsantrasyonunun 185 mg/100 g’ dan 142 mg/100 g’ a düştüğünü saptamışlardır.

Domates ürünlerinde likopenin ısıl parçalanması (degradasyon), genellikle birinci derece reaksiyon kinetiğine göre gelişmektedir. Örneğin, Sevindik (2007) domates pulpunda likopenin 80, 95 ve 110°C sıcaklıklardaki ısıl stabilitesini incelemiş ve likopenin ısıl degradasyonunun birinci derece kinetik modele uyduğunu saptamıştır. Sharma ve Maguer (1996) ise, domates pulpunun 100°C’ de ısıtılması sonucunda likopen degradasyonunun pseudo-birinci derecede reaksiyon kinetiğine uyduğunu saptamışlardır. Benzer bir çalışmada da, çift konsantre domates salçasının 70-100°C’ lerde ısıtılması sonucu renkte meydana gelen değişiklikler Hunter “L”, “a”, “b” değerleri ile izlenmiş ve ısıl uygulamalar sonucunda örneklerdeki Hunter “a” ve “a/b” değerlerindeki değişimlerin birinci derece kinetiğe göre gerçekleştiği belirlenmiştir (Barreiro ve ark., 1997).

Domates pulpunun ısıl yolla konsantrasyonunun, likopen içeriği ve renk değişimi üzerine etkilerinin incelendiği bir çalışmada 10, 15 ve 20° Briks değerlerine kadar konsantrasyon işleminin sırasıyla %11, 22 ve 57 likopen kaybına neden olduğu belirlenmiştir (Noble, 1975). Diğer taraftan Thompson ve ark. (2000) tarafından yapılan bir çalışmada, 100°C’ de 4, 8 ve 16 dakika pişirilen domateslerin likopen içerikleri ile pişmemiş domateslerin likopen içerikleri arasında önemli bir fark saptanmamıştır. Aynı şekilde, 8 dakika pişirme işlemi uygulanmış domateslerdeki likopen ve  $\beta$ -karoten gibi hidrokarbon karotenoilerin miktarının değişmediği belirlenmiştir (Khachik ve ark., 1992). Mayeaux ve ark. (2006) ise farklı pişirme tekniklerinin (fırın, mikrodalga, kızartma) likopen stabilitesi üzerine etkisini incelemişler ve fırında 177 ve 218°C’ de 15 dakika pişirme sonucunda likopen düzeyinin sırasıyla %64.1 ve %51.5 seviyelerine indiği, mikrodalgada 1 dakika pişirme sonunda ise likopenin %64.4 seviyesine indiği saptanmıştır. Kızartma işleminde ise 145 -165°C’ lerde 1 dakika sonunda likopenin sadece % 36.6 -35.5’ inin kaldığı belirlenmiştir.

Domates ürünlerinde likopenin kaybı üzerine ısıl işlemin yanısıra ışığın da önemli etkileri vardır. Nitekim, Lee ve Chen (2002), farklı sıcaklıklarda (50, 100 ve 150°C) ısıtma ve 2000-3000 lux aralığında aydınlatma uygulamasının likopenin stabilitesi üzerine etkisini incelemişlerdir. Isıtma süresince başlangıçta izomerizasyon hakimken, sıcaklık arttıkça degradasyon işlemi ortamda hakim olan reaksiyon haline gelmiştir. Ayrıca, ışık ve ısıl işleme maruz kalma esnasında likopenin parçalanmasının 1. derece reaksiyon kinetiğine uygun olarak gerçekleştiği saptanmıştır. Yine Shi ve ark. (2008), su ve yağ bazlı gıdalarda likopen stabilitesi üzerine sıcaklık (80-140°C) ve ışınlamanın (140-2000  $\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ ) etkilerini araştırmışlardır. Uygulanan işlemler sonucunda, likopenin

izomerizasyon ve oksidasyon derecelerinin farklılık gösterdiği ve buna bağlı olarak da örneklerin likopen içeriklerinin değiştiği saptanmıştır. Su bazlı örneklerde, büyük miktarda likopen kayıplarına rastlanmıştır. Yağ bazlı gıdalarda ise, ısı işlem sonrası kayıpların su bazlı gıdalara nazaran daha az düzeyde olduğu saptanmıştır. Kayıpların az olması; likopenin lipofilik yapıda olması ve yağ içinde daha az oksijen bulunmasına bağlanmıştır. Ayrıca, ışık şiddeti arttıkça likopen miktarı da dramatik bir şekilde düşmüştür.

Domates ürünlerinde renk değişimine neden olan olaylardan birisi de Maillard reaksiyonunun neden olduğu esmerleşmedir. Danziger ve ark. (1970), domates ürünlerinde toplam kuru madde konsantrasyonuna ve farklı ısı uygulamalarına bağlı olarak esmerleşme düzeyini incelemişlerdir. %95 kuru madde içeren ürünlerde (domates tozu) maksimum esmerleşme gözlenirken, %5-50 kuru madde konsantrasyonları arasında esmerleşme düzeyinin artan katı konsantrasyonuyla birlikte çok yavaş yükseliş gösterdiği saptanmıştır. Farklı sıcaklıklarda (55, 75 ve 95°C) ısıtılan domates suyu örneklerinde de esmerleşme meydana gelmiştir. 95°C’ de, domates suyunun esmerleşmesindeki artışın %80’ i ısıtmanın ilk 15 dakikasında gerçekleşmiş, bundan sonra ise, esmerleşme hızı çok yavaş olmuştur. Diğer taraftan pH ve SO<sub>2</sub>’ nin domates suyunun esmerleşmesi üzerine inhibisyon etkileri de incelenmiş ve domates suyunda esmerleşmenin pH 2.5 değerinde minimum olduğu saptanmıştır. Domates suyuna eklenen SO<sub>2</sub>’ nin konsantrasyonu arttıkça esmerleşme düzeyinin azaldığı belirlenmiştir.

Literatürde domatesin çeşitli ürünlere işlenmesi sırasında çeşitli kalite özelliklerindeki değişimlerin incelendiği çalışmalar da bulunmaktadır. Örneğin Hidalgo ve ark. (1998), domatesin pulpa ve salçaya işlenmesi sırasında furosin düzeyindeki değişimi incelemiş ve uygulanan ısı işlemin yoğunluğuna bağlı olarak furosin konsantrasyonunun doğrusal bir artış gösterdiğini saptamıştır. Farklı kurumadde içeriğindeki (%10.2, 25.5, 28.6 ve 34.5) domates ürünlerine, 80-120°C’ lerde farklı sürelerle ısı işlem uygulaması sonucunda ise, HMF ve furosin oluşumunun pseudo sıfırıncı derece reaksiyon kinetiğine göre gerçekleştiği saptanmıştır (Hidalgo ve Pompei, 2000)

Isıl işlem sırasında domates ve ürünlerinin antioksidan özelliklerinde de değişimler meydana gelmektedir. Nitekim, Anese ve ark. (2000) domates püresine farklı sıcaklıklarda (90-120°C) uygulanan ısı işlemin antioksidan aktivite üzerine etkisini araştırmışlar ve domates püresinde antioksidan aktivite kaybının önlenmesi için HTST (yüksek sıcaklıkta kısa süreli işlem) uygulamaları yerine LTLT (düşük sıcaklıkta uzun süreli işlem) uygulamalarının daha uygun olduğunu belirlemişlerdir. Gahler ve ark., (2003) ise,

domatesin laboratuvar ölçüğünde farklı ürünlere (domates suyu, sos, salça ve çorba) işlenmesi sırasında C vitamini, antioksidan kapasite ve toplam fenolik madde düzeyindeki değişimleri araştırmışlar ve üretim sırasında antioksidan kapasite ile toplam fenolik madde konsantrasyonunun artış gösterdiğini, buna karşın C vitaminin azaldığını saptamışlardır. Benzer şekilde, Abushita ve ark. (2000) domatesin pulpa ve salçaya işlenmesi sonucunda, askorbik asit miktarında sırasıyla %38 ve %16 kayıp olduğunu saptamışlardır. Diğer yandan aynı araştırmada, likopen içeriğinin salçaya işlenme aşaması sonunda %27 artış gösterdiği belirlenmiştir.

Takeoka ve ark. (2001), iki farklı işletmeden aldıkları örneklerde yaptıkları çalışmada, domatesin salçaya işlenmesi sonucunda %9-28 arasında likopen kaybı olduğunu belirtmektedirler. Domatesin üç farklı yöntemle domates sosuna işlenmesi sırasında antioksidan özelliklerdeki (karotenoid ve flavonoidler) değişimleri inceleyen Re ve ark. (2002) ise, farklı işleme yöntemleri sonucunda başlıca domateste bulunan naringenin konsantrasyonunun azaldığını, buna karşın hem hidrofilik hem de hidrofobik ekstraktların, antioksidan aktivite düzeylerinin artış gösterdiğini ve bireysel antioksidan bileşiklerin yararlılığının gelişmiş olduğunu saptamışlardır. Benzer şekilde, Dewanto ve ark. (2002) ısıl işlemin domatesin toplam antioksidan aktivitesini artırarak besin değerini geliştirdiğini belirtmektedirler.

Son zamanlarda yapılan bir çalışmada da, bir domates salçası fabrikasında, domatesin salçaya işlenmesi sırasında antioksidan bileşiklerdeki değişimler incelenmiştir (Çapanoğlu ve ark., 2008). Domatesin salçaya işlenmesi sonucunda, all-trans-likopen,  $\beta$ -karoten ve lutein içeriğinde sırasıyla %32, %36 ve %75 oranında kayıp meydana geldiği, buna karşın  $\alpha$ -tokoferol ile  $\beta$ -tokoferol düzeylerinde önemli bir değişikliğin olmadığı saptanmıştır. Ayrıca, üretim sonunda domatesin askorbik asit içeriğinin de yarıya indiği belirtilmektedir.

Conesa ve ark. (2008), domates püresine uygulanan homojenizasyon (100, 150 ve 200 bar) ve pastörizasyon işlemleri (98, 108 ve 128°C) sırasında biyoaktif bileşikler ve antioksidan aktivitedeki değişimleri araştırmışlardır. Hot break işleme tekniğine (82°C' de 2 dakika) göre üretilen domates püresi örneklerinin daha yüksek likopen içeriğine sahip olduğu saptanmıştır. Bu durum, likopenin kabuk kısmında daha yoğun olarak bulunması ve sıcak parçalama ile püreye geçişinin daha etkili olması ile açıklanmaktadır. Diğer yandan Seybold ve ark. (2004) tarafından yapılan başka bir çalışmada, palperde yüksek sıcaklık ve süre uygulaması (80°C' de 20 dakika) sonucu, domates pulpu örneklerinin likopen ve  $\beta$ -

karoten içeriklerinin önemli düzeyde düştüğü belirtilmiştir.

Patras ve ark. (2008), domates püresinin renk ve antioksidan aktivitesi üzerine ısıtma işlemi (70°C’ de 2 dakika) ve yüksek basınç uygulamasının (400-600 MPa, 15 dakika) etkilerini araştırmışlardır. Yüksek basınç uygulanmış örneklerde kırmızı rengin daha baskın olduğu saptanmıştır. Bu durum, basınç uygulaması sonucunda kromoplastın parçalanmasına bağlı olarak karotenoidlerin daha iyi ekstrakte olması ile açıklanmıştır. Isıtma işlemi uygulamasının, domates püresindeki karotenoidler üzerinde ise önemli bir etkisinin olmadığı gözlemlenmiştir. Diğer yandan, askorbik asitin karotenoidlere göre daha çok etkilendiği görülmüştür. Benzer şekilde, Sanchez-Moreno ve ark. (2006) da, yüksek basınç uygulaması (400 MPa) sonrasında domates püresinde askorbik asitin azaldığını saptamışlardır. Yine de Sanchez-Moreno ve ark. tarafından yapılan bu çalışmada yüksek basınç uygulamasının, ısıtma işlemine göre karotenoidlerin ve askorbik asitin korunmasına daha çok yardımcı olduğu görülmüştür. Nitekim yüksek basınçta toplam askorbik asitin %93’ü korunurken, bu değer ısıtma işlemde sadece %39.8 olarak saptanmıştır.

## **2.2. Domates Ürünlerinin Depolanması Sırasında Meydana Gelen Kalite Değişimleri**

Çoğunlukla uzun bir raf ömrüne sahip olan domates ürünlerinin, depolanması sırasında kalite değişimlerini ortaya koyan çalışma sayısı sınırlı olup, bu çalışmalarda da depolama deneylerinin genellikle 3-6 ayla sınırlı kaldığı görülmüştür. Örneğin, Giovanelli ve Lavelli (2002) farklı domates ürünlerinin (domates pulpu, püresi ve salçası) 30-50°C’ lerde 3 ay depolanması süresince HMF ve furosin oluşumu ile renkteki değişimleri incelemişlerdir. HMF oluşumu domates pulpunda pseudo-birinci derece, domates salçası ve püresinde ise pseudo-sıfırıncı derece reaksiyon kinetiğiyle açıklanmıştır. Domates ürünlerinde furosin oluşumu ile renkteki değişimin ( $\Delta E$ ) ise, pseudo-sıfırıncı derece reaksiyon kinetiğine göre gerçekleştiği belirlenmiştir. Aynı çalışmanın devamında ise, depolama sıcaklığı (30-50°C) ve süresinin (3 ay) domates ürünlerinde bulunan biyoaktif bileşikler (likopen,  $\beta$ -karoten, askorbik asit, rutin, toplam fenolik madde) üzerine etkisi incelenmiştir (Lavelli ve Giovanelli, 2003). Depolama sıcaklığı ve süresine bağlı olarak ürünlerin likopen içeriklerinin değişiklik göstermediği,  $\beta$ -karoten ve toplam fenol düzeylerinin ise çok az değiştiği, buna karşın askorbik asitin önemli düzeyde kayba uğradığı saptanmıştır.

Ordenez-Santos ve ark. (2009) ise, domates pulpunun 20°C’ de 6 ay süreyle depolanması süresince üründeki likopen,  $\beta$ -karoten, organik asit ve HMF düzeyindeki

değişimi incelemişlerdir. Depolama süresince domates pulpunun likopen içeriği değişmezken, 6 aylık depolama sonunda  $\beta$ -karoten düzeyinin %46, toplam fenol içeriğinin ise %33 düzeyinde arttığı saptanmıştır. Diğer yandan, depolama sonunda askorbik asit, sitrik asit, ve malik asit düzeylerinde sırasıyla %53, %71 ve %51 oranında azalma meydana geldiği belirlenmiştir. Üründe HMF konsantrasyonunun ise, %152 oranında artış gösterdiği ve bu artışın organik asit düzeylerindeki kayıp ile korelasyon gösterdiği saptanmıştır.

Sekin ve Bağdatlıoğlu (2005), domates konservesinin depolanması (oda sıcaklığında  $\sim 25^{\circ}\text{C}$  ve ışık görmeyecek şekilde) süresince oluşan likopen kaybını ve likopenin depolanma stabilitesi üzerine askorbik asitin etkisini incelemişlerdir. Çalışmada, domates konservesine ilave edilen askorbik asitin likopenin depolanma stabilitesi üzerine herhangi bir olumlu etkisinin olmadığı saptanmıştır.

Oksijen ve ışık ortamında depolamanın da domates ürünlerinin rengi üzerine etkisi bulunmaktadır. Örneğin, farklı koşullarda depolanan domates pulpu örneklerinde en fazla likopen kaybı (%77.6)  $25^{\circ}\text{C}$ ' de hava ve ışık bulunan ortamda depolanan örneklerde meydana gelmiştir (Sharma ve Maguer, 1996). Karanlık ve vakum altında depolanan domates pulpu örneklerinde ise likopen kaybının düşük olduğu saptanmıştır. Bu durum oksijen ve ışığın likopenin parçalanması üzerine oldukça etkili olduğunu göstermektedir.

Farklı atmosfer ortamlarında ve farklı sıcaklıklarda depolanan domates tozu örneklerindeki renk değişimi oldukça farklılık göstermiştir (Lovric ve ark., 1970). Örneğin azot atmosferinde,  $20^{\circ}\text{C}$ ' de 7 aylık depolama sonunda domates tozu örneklerinde % 30.2 düzeyinde likopen kaybı meydana gelirken, aynı sıcaklıkta normal atmosferik koşullarda depolanan örneklerde kayıp oranı %77' ye yükselmiştir. Aynı süre sonunda  $+2^{\circ}\text{C}$ ' de depolan örneklerde likopen kayıpları ise azot ve normal atmosferik koşullarda sırasıyla %46.7 ve 91.45 olarak saptanmıştır (Lovric ve ark., 1970).

Diğer taraftan Anguelova ve Warthesen (2000), florasan ışık altında oda sıcaklığında ya da karanlık ortamda  $+6^{\circ}\text{C}$ ' de 6 hafta boyunca depoladıkları domates tozu örneklerinde meydana gelen likopen kaybının (%30-40) pek farklılık göstermediğini belirlemişlerdir. Domates tozu örneklerinde, depolama sonunda renk kaybının yanısıra saman ya da otsu koku oluşumu da gözlenmiştir.

Lin ve Chen (2005) ise, domates suyunun 4, 25 ve  $35^{\circ}\text{C}$ ' lere karanlık ve ışıklı ortamda 12 hafta depolanması süresince karotenoidlerin stabilitesini incelemişlerdir. Depolama süresi arttıkça, domates suyunda bulunan all-trans lutein ve onun cis

izomerlerinin azaldığı, ışıklı ortamda depolanan örneklerde parçalanma düzeyi ve izomerizasyonun daha yüksek olduğu saptanmıştır. Depolama sıcaklığı ve süresi arttıkça örneklerin, likopen ve  $\beta$ -karoten içeriklerinde de benzer kayıplar meydana gelmiştir.

Diğer yandan, ambalaj materyallerinin de domates ürünlerinin depolanması sırasındaki kalite kayıplarına etkisi olabilmektedir. Örneğin, Garcia-Alonso ve ark. (2009) farklı ambalajlardaki (tetra pak ve cam şişe) ticari domates sularının 8, 22 ve 37°C' lerde 12 ay depolanması süresince antioksidan bileşiklerin (likopen, askorbik asit, toplam fenolik ve flavonoid madde) stabilitesini araştırmışlardır. Çalışmada, ambalaj materyalinden bağımsız olarak, domates sularında bulunan likopen, toplam fenolik ve flavonoid madde düzeyinin depolama süresince hemen hemen stabil kaldığı saptanmıştır. Diğer yandan, örneklerin askorbik asit miktarında önemli düzeyde kayıp meydana geldiği belirlenmiştir.



**BÖLÜM 3****MATERYAL VE YÖNTEM****3.1 Materyal**

Araştırmada materyal olarak, Demko Demirci Konservcılık A.Ş. Salça ve Konserve Fabrikasından (Biga, Çanakkale), 2009 yılı üretim sezonunda temin edilen domates salçası örnekleri kullanılmıştır. Salça örnekleri, sıcak işleme tekniğine göre üretilmiş olup, üretim sonunda 1/2 kg'lık ambalajlara (metal kutu) sıcak dolum yapılmış ve hermetik kapama sonrasında derhal soğutulmuştur. Soğutma hattından alınan salça örnekleri, doğrudan depolama deneylerine alınmıştır.

**3.2 Yöntem****3.2.1. Depolama deneyleri**

Depolama deneyleri 20, 30 ve 40°C olmak üzere 3 farklı sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla, salça örnekleri istenilen sıcaklığa ayarlanmış inkübatörlere (Memmert, Almanya) yerleştirilerek, 12 aylık depolama süresince periyodik olarak her ay ikişer adet örnek alınmış ve bu örneklerde 2 paralel olarak aşağıda verilen analizler yapılmıştır.

**3.2.2. Analiz yöntemleri**

Salça örneklerinde, esmerleşme düzeyinin belirlenmesi amacıyla askorbik asit, HMF ve renk analizleri yapılmıştır. Ayrıca, depolama süresince salça örneklerinin kuru madde, pH ve titrasyon asitliği değerlerindeki değişimler de izlenmiştir.

**3.2.2.1. Askorbik asit tayini**

Salça örneklerinin askorbik asit içeriklerinin belirlenmesi amacıyla Lee ve Coates (1999) tarafından önerilen yöntem kullanılmıştır. Örnek hazırlama aşamasında, 15 mL hacmindeki bir santrifüj tüpüne 0.5 g salça alınarak üzerine 10 mL m-fosforik çözeltisi (%2.5) eklenmiş ve ardından +4°C'de 9000 rpm hızda 10 dakika süreyle santrifüjlenmiştir. Santrifüj sonrası berrak kısımdan 0.5 mL alınarak, 0.45 µm'lik teflon filtreden geçirildikten sonra HPLC cihazına enjekte edilmiştir. HPLC çalışma koşulları aşağıda verilmiştir:

HPLC kolonu: Retsek Allure C18 (150 mm, 4.6 ID, 5µ)

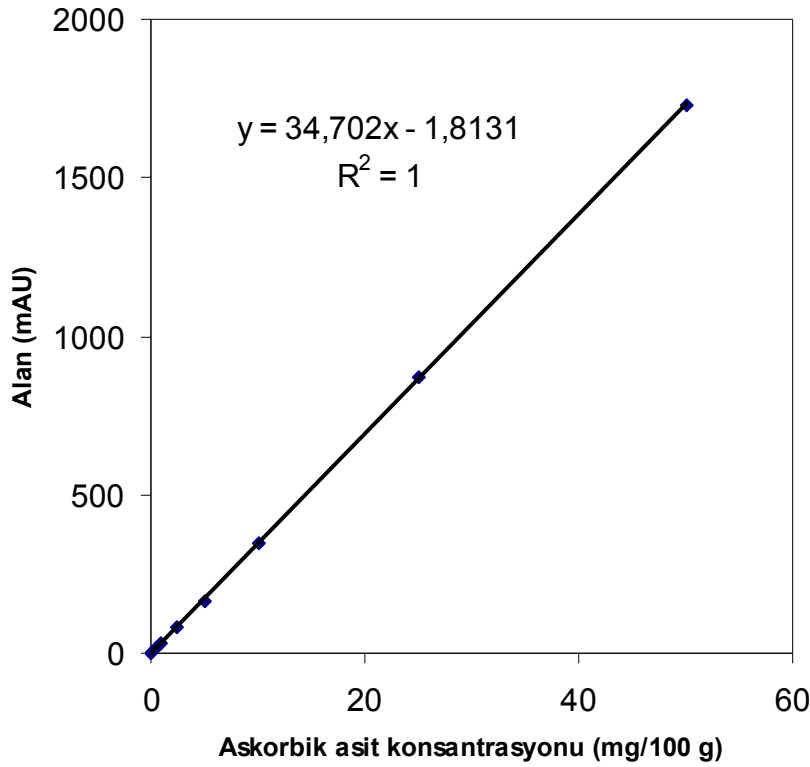
Mobil Faz: %2 KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (pH 2.5), izokratik akış

Akış Hızı: 0.5 mL/dak.

Enjeksiyon miktarı: 10 µL

UV dedektör: 244 nm

Salça örneklerine ait kromotogramlarda görülen askorbik asit pikleri, standart maddeye ait pikin alıkonma zamanı dikkate alınarak kalitatif olarak belirlenmiştir. Örneklerin askorbik asit konsantrasyonu ise, askorbik asit standart eğrisi (Şekil 3.1) yardımı ile “mg askorbik asit/g salça” olarak hesaplanmıştır.



Şekil 3.1. Askorbik asit için çalışma grafiği (ayar)

### 3.2.2.2. Hidroksimetil Furfural (HMF) tayini

Bu yöntem, hidroksimetil furfuralın barbiturik asit ve *p*-toluidin ile reaksiyona girerek kırmızı renkli bir bileşik oluşturması ve oluşan rengin yoğunluğunun HMF miktarına bağlı olması esasına dayanmaktadır. Reaksiyon maksimum bir renge kadar gelişmekte ve o noktada absorpsiyon ölçülerek HMF konsantrasyonu belirlenmektedir. Bu amaçla, 100 mL’lik bir behere 20 g tartılan salça örneği, damıtık su ile cam kapaklı 100

mL'lik bir ölçü balonuna aktarılmış ve çalkalanarak iyice karıştırıldıktan sonra filtre edilmiştir. Bu şekilde hazırlanmış örnekten 2 test tüpüne 2'şer mL alınıp, her iki tüpe 5'er mL *p*-toluidin (10 g/100 mL) eklenmiş ve iyice karıştırılmıştır. Tüplerden şahit olana 1 mL damıtık su, diğerine ise, 1 mL barbitürik asit (500 mg/100 mL) çözeltisi ilave edilmiştir. İkinci tüpün absorbansı 550 nm'de şahite karşı okunarak saptanmış ve bu absorbans değeri ( $A_{550}$ ) kullanılarak örnekteki HMF miktarı aşağıdaki eşitliğe göre "mg/L" olarak hesaplanmıştır. (Cemeroğlu, 2007)

$$\text{HMF, mg/L} = 162 \times (A_{550}) \quad (3.1)$$

### 3.2.2.3. Renk tayini

Salça örneklerinde renk tayini, Demko fabrikasının kalite kontrol laboratuvarında bulunan Hunterlab renk ölçme cihazı (DP 9000, Amerika) ile yapılmıştır. Bu amaçla, damıtık su ile 12 brikse getirilen salça örneklerinde  $L^*$ ,  $a^*$  ve  $b^*$  değerleri belirlenmiştir. Elde edilen bu değerler kullanılarak da, renkteki değişim ( $\Delta E$ ) değeri belirlenmiştir.

" $\Delta E$ " değeri, aşağıda verilen 3.2. nolu eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır (Giovannelli ve Lavelli, 2002). Buradaki  $L_o^*$ ,  $a_o^*$  ve  $b_o^*$  değerleri örneklerin depolama başlangıcındaki renk değerleridir.

$$(\Delta E) = [(a^*-a_o^*)^2 + (b^*-b_o^*)^2 + (L^*-L_o^*)^2]^{1/2} \quad (3.2)$$

### 3.2.2.4. Suda çözünür kuru madde (Briks) tayini

Suda çözünür kuru madde oranı, refraktometrik olarak saptanmış olup, bu amaçla Abbe tipi refraktometreden (Abbe5 Refractometer, Bellingham-Stanley Ltd., İngiltere) yararlanılmıştır (Cemeroğlu, 2007).

### 3.2.2.5. pH tayini

pH değeri, potansiyometrik olarak Sartorius PB-11 (Almanya) marka pH-metre kullanılarak saptanmıştır. Bu amaçla, 50 g salça üzerine 50 mL damıtık su eklenip karıştırılarak homojen bir kitle haline getirildikten sonra pH metre ile ölçüm yapılmıştır (Cemeroğlu, 2007).

**3.2.2.6. Titrasyon asitliği tayini**

Bu amaçla, 25 g salça tartılıp 250 mL’lik bir ölçü balonuna aktarılmış ve damıtık su ile 250 mL’ye tamamlanmıştır. Buradan alınan 25 mL filtrat, fenolfitaleyn eşliğinde 0.1 N NaOH ile titre edilmiş ve titrasyondaki harcama miktarı kullanılarak titrasyon asitliği değeri, susuz sitrik asit cinsinden “g/100 g” olarak hesaplanmıştır (Cemeroğlu, 2010).

**3.2.2.7. Likopen tayini**

Yöntemin ilkesi; polar organik solventlerle likopenin dokudan serbest bırakılması ve serbest kalan likopenin, polar olmayan bir solventle (hekzan) ekstrakte edilmesine dayanmaktadır. Bu amaçla 5 g salça örneği tartılıp, seyreltik su ile 100 mL’lik balon jøjeye aktararak 100 mL’ ye tamamlanmıştır. Paralel deney için amber renkli viallerin her birine, 5 mL asetonda hazırlanmış % 0.05 (w/v) konsantrasyonda butillenmiş hidroksi toluen (BHT) içeren çözelti, 5 mL % 95’lik etanol ve 10 mL hekzan aktarılmıştır. Vialler karıştırıldıktan sonra üzerine 0.4-0.6 g örnek eklenmiştir. 180 rpm’de 15 dakika karıştırılan viallere 3 mL deiyonize su eklenmiş ve 5 dakika daha çalkalanmıştır. Çalkalama sona erince oda sıcaklığında 5 dakika bekletilen viallerden, faz ayrımı sonrası üst katmandan alınan likopen içerikli hekzan katmanının, hekzana karşı 503 nm’de absorbans değeri saptanmıştır. Saptanmış absorbans değeri ( $A_{503}$ ), aşağıda verilen 3.3 nolu eşitlikte yerine konularak, örnekteki likopen miktarı “ $\mu\text{g}/\text{kg}$  örnek” olarak hesaplanmıştır (Cemeroğlu, 2007).

$$\text{Likopen, } \mu\text{g/g örnek} = (A_{503}) \times (31.2) \quad (3.3)$$

**3.2.3. Kinetik katsayıların hesaplanması**

Domates salçasının farklı sıcaklıklarda depolanması süresince askorbik asit içeriğindeki azalış ile, HMF ve renkteki değişim ( $\Delta E$ ) değerlerindeki artışın sıfırıncı derece kinetik modele uygun olarak geliştiği saptanmıştır. Bu nedenle, sıfırıncı derece kinetik modeli tanımlayan 3.4a ve 3.4b No’ lu eşitlikler kullanılmıştır (Özkan ve ark., 2010).

$$C = (-k) \times (t) + C_0 \quad (\text{azalma}) \quad (3.4a)$$

$$C = (+k) \times (t) + C_0 \quad (\text{artma}) \quad (3.4b)$$

Burada:

- $C_0$  : İncelenen bileşenin başlangıç konsantrasyonu  
 $C$  : İncelenen bileşenin t süre sonundaki konsantrasyonu  
 $k$  : Reaksiyon hız sabiti  
 $t$  : Süre

### 3.2.3.1 Reaksiyon hız sabitinin (k) hesaplanması

Herbir depolama sıcaklığı için askorbik asit, HMF ve renkteki değişime ilişkin değerlerin “y” eksenine, depolama sürelerinin “x” eksenine yerleştirilmesiyle doğrusal bir eğri elde edilmiştir. Bu eğriye ilişkin regresyon denkleminin eğimi kullanılarak, aşağıda verilen 3.5 no’ lu eşitliğe göre reaksiyon hız sabiti ( $k$ ) hesaplanmıştır :

$$k = (\text{eğim}) \quad (3.5)$$

### 3.2.3.2 Aktivasyon enerjisinin ( $E_a$ ) hesaplanması

Reaksiyonun sıcaklığa bağımlılığı, 3.6 no’lu Arrhenius eşitliği yardımıyla aktivasyon enerjisinin ( $E_a$ ) hesaplanmasıyla belirlenmiştir.

$$k = k_0 \exp^{-E_a/RT} \quad (3.6)$$

Hesaplamalarda 3.6 no’ lu eşitliğin, 3.7 no’ lu formu kullanılmıştır:

$$\ln k = \frac{-E_a}{R} \frac{1}{T} + \ln k_0 \quad (3.7)$$

Burada;

- $k$  : Hız sabiti  
 $k_0$  : Reaksiyon oran sabiti  
 $E_a$  : Aktivasyon enerjisi ( $\text{cal mol}^{-1}$  veya  $\text{J mol}^{-1}$ )  
 $R$  : Gaz sabiti ( $1.987 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  veya  $8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ )  
 $T$  : Sıcaklık ( $^{\circ}\text{K}$ )

Bu amaçla, incelenmekte olan reaksiyona ilişkin hız sabitlerinin ( $k$ ) doğal logaritmaları ( $\ln k$ ) aritmetik ölçekli bir grafiğin “y” eksenine ve sıcaklık değerlerinin (Kelvin) tersi ( $1/T$ ) aynı grafiğin “x” eksenine işlenerek, linear bir eğri elde edilmiştir. Arrhenius grafiği denilen bu eğriye regresyon analizi uygulanmış ve elde edilen denklemin eğimi ile gaz sabiti ( $R$ ) değeri çarpılarak, aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır.

### 3.2.3.3 $Q_{10}$ değerinin hesaplanması

Reaksiyonun sıcaklığa bağımlılık düzeyini gösteren diğer bir parametre olan  $Q_{10}$  değerinin hesaplanmasında ise 3.8 no’ lu eşitlik kullanılmıştır.

$$Q_{10} = (k_2/k_1)^{10/T_2-T_1} \quad (3.8)$$

Burada:

$k_1$  :  $T_1$  derecedeki hız sabiti

$k_2$  :  $T_2$  derecedeki hız sabiti

### 3.2.4. İstatiksel Analiz

Tüm veriler, SAS V8.2 istatistik paket programı kullanılarak analiz edilmiştir. SAS V8.2 programının MIXED prosedürü kullanılarak varyans modellemesi yapılmıştır. Bu amaçla SAS programındaki repeated opsiyonu kullanılmış ve hatalar arası korelasyonlar hesaba katılmıştır (Everitt, 1995; Jennrich ve Schluchter, 1986). Analizde kullanılan faktörün seviyeleri sıcaklık ve süredir. Bağımlı değişkenler ise, briks, pH ve titrasyon asitliği değerleridir. Çoklu karşılaştırmalar Tukey metodu ile yapılmıştır.

**BÖLÜM 4****ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA****4.1. Domates Salçasının Bazı Fiziko-Kimyasal Özellikleri**

Domates salçasının depolama başlangıcındaki başlıca niteliklerini saptamak üzere yapılan bazı kimyasal ve fiziksel analiz sonuçları Çizelge 4.1’ de verilmiştir.

**Çizelge 4.1.** Domates salçasının bazı fiziko-kimyasal özellikleri

<b>Fiziko-Kimyasal Özellikler</b>	<b>Miktar</b>
Briks	28.60±0.17 <sup>2</sup>
pH	4.23±0.01
Titrasyon asitliği <sup>1</sup> (g/100 g)	1.825±0.05
Askorbik asit (mg/100 g)	407.29±14.64
HMF (mg/100 g )	4.24±1.53
Likopen (µg/g)	56.90±1.63
Renk değerleri	
a*	28.43±0.30
b*	12.72±0.12
L*	22.12±0.20

<sup>1</sup>, Susuz sitrik asit cinsinden

<sup>2</sup>, Sonuçlar “Ortalama ±Standart hata” şeklinde verilmiştir.

Asit konsantrasyonu ve pH, domates ve salçada önemli kalite kriterlerindedir. Nitekim, bu değerler ısıtma işlem uygulaması sırasında, ürüne uygulanan sıcaklık ve sürenin belirlenmesinde önem taşımaktadır. Örneğin, yüksek pH’lı ürünler yüksek ısıtma işlem sıcaklığı veya süresi gerektirirken, düşük pH’lı ürünlerde daha düşük sıcaklıkta ve daha kısa süreli ısıtma işlem yeterli olmaktadır (Paulson ve Stevens, 1974). Ayrıca salça, üretildikten sonra daha sonra kullanılmak üzere çoğunlukla aseptik olarak, fiçilerde, koli içi torbalarda veya büyük tanklarda depolanmaktadır. Böyle sistemlerde, daha asidik ürün daha sağlıklı olarak kontrol edilebilmektedir (York ve ark., 1967). Domates ve ürünlerinde termofilik mikroorganizmaların oluşturacağı sıkıntıların önlenmesi açısından pH derecesinin 4.4’ ün altında olması gerekmektedir. Bu açılarından değerlendirildiğinde, çalışmada kullanılan salça örneklerinin pH (4.23) ve titrasyon asitliği değerlerinin (1.82 mg/100 g) istenilen aralıkta olduğu saptanmıştır.

Domatesin askorbik asit içeriği, çeşit ve yetiştirme koşullarına bağlı olarak değişiklik (25-35 mg/100 g) göstermektedir (Cemeroğlu, 2009). Diğer yandan, işleme koşulları salçanın askorbik asit içeriğini önemli düzeyde etkilemektedir. Örneğin, Lavelli ve Giovanelli (2003) ticari olarak üretilen salçalarda (203 g kg<sup>-1</sup> kuru madde) askorbik asit miktarını 62 mg/100 g kuru madde olarak saptamışlardır. Çapanoglu ve ark. (2008) tarafından yapılan çalışmada ise, ticari olarak üretilen salçalarda (28.1° briks) askorbik asit düzeyi 122.0 mg/100g kuru madde olarak belirlenmiştir. Bu çalışmada, askorbik asit kaybının önemli düzeyde, salça üretiminin ilk aşaması olan pulpun ön ısıtılması (60-80°C’ de, 2.0-2.5 dakika) sırasında gerçekleştiği saptanmıştır.

Domates ürünlerindeki HMF miktarı, ürüne uygulanan ısıl işlem düzeyinin ve enzimatik olmayan esmerleşme reaksiyonunun indikatörü olarak değerlendirilmektedir. Çalışmada kullanılan salça örneklerinde 4.24 mg/100 g düzeyinde HMF bulunduğu saptanmıştır. Benzer şekilde, Giovanelli ve Lavelli, (2002) ticari olarak üretilen salçalarda HMF düzeyini 3.66 mg/100 g olarak belirlemişlerdir.

Salçalarda renk, en önemli kalite kriterlerinden birisidir. Salçanın kendi özgü kırmızı rengi, başta likopen olmak üzere domateste bulunan karotenoidlerden kaynaklanmaktadır. Çalışmada kullanılan salça örneklerinde 56.90 µg/g düzeyinde likopen olduğu saptanmıştır. Domateslerde likopen miktarı çeşit, yetiştirme koşulları ve olgunluk aşamasına bağlı olarak oldukça geniş bir aralıkta (2.5-200 mg/100 g) bulunmaktadır (Cemeroğlu, 2010). Yine, işleme koşullarına bağlı olarak salçada bulunan likopen miktarı da değişiklik göstermektedir. Örneğin, Lavelli ve Giovanelli (2003) tarafından yapılan bir çalışmada, ticari olarak üretilen salçalarda (203 g kg<sup>-1</sup> kuru madde) likopen içeriği 147 mg/100 g kuru madde olarak saptanmıştır. Çapanoglu ve ark. (2008) ise salçada (28.1 briks) likopen içeriğini 98.9 mg/100 g kuru madde olarak belirlemişlerdir.

Diğer yandan salça renginin belirlenmesinde daha çok L\*, a\* ve b\* gibi Hunter renk ölçme cihazı ile saptanan renk değerleri kullanılmaktadır. Bu değerlerden “a/b” oranı, salçanın rengini en iyi yansıtan değerdir ve “a/b” oranı 1.9 ve üzerinde olan salçaların renk açısından birinci sınıf olduğu kabul edilmektedir (Cemeroğlu, 2010). Çalışmada kullanılan salçaların “a/b” oranının 2.24 olduğu, dolayısıyla renk açısından birinci sınıf olduğu saptanmıştır.



#### **4.2. Domates Salçasının Farklı Sıcaklıklarda Depolanması Süresince Esmerleşme Düzeyindeki Değişimler**

Domates salçasının depolanması süresince esmerleşme düzeyindeki değişimlerin belirlenmesi amacıyla, salça örnekleri 20, 30 ve 40 °C’lerde 12 ay süre ile depolanmıştır. Depolama süresince her ay periyodik olarak örnek alınarak, salça örneklerinin askorbik asit ve HMF içeriği ile renk değerlerindeki değişim ortaya konmuş ve meydana gelen bu değişimler kinetik olarak (kinetik model, reaksiyon hızı, aktivasyon enerjisi) değerlendirilmeye çalışılmıştır.

##### **4.2.1. Askorbik Asit Düzeyindeki Değişim**

20, 30 ve 40 °C sıcaklıklarda 12 ay süreyle depolanan salça örneklerinden her ay düzenli olarak örnek alınmış ve bu örneklerin askorbik asit düzeylerindeki değişim belirlenmiştir. Beklenildiği gibi, depolama sıcaklığı ve süresi arttıkça salça örneklerinin askorbik asit içeriklerinin hızla azaldığı saptanmıştır. Örneğin, Çizelge 4.2’de görüldüğü üzere 20°C’ de 5 ay depolama sonunda domates salçasındaki askorbik asitin yaklaşık %60’ı kayba uğrarken, 30°C’ de sadece 3 ay depolama sonunda aynı kayıp düzeyine ulaşılmıştır. Benzer şekilde, Ordonez-Santoz ve ark. (2009), domates pulpunun oda sıcaklığında 6 ay depolanması sonunda örneklerdeki askorbik asit kayıplarının %53 düzeylerine ulaştığını saptamışlardır. Lavelli ve Giovanelli (2003) ise 30, 40 ve 50°C sıcaklıklarda 3 ay süreyle depolanan domates pulpu, domates püresi ve domates salçası örneklerinde, askorbik asit kaybının depolama sıcaklığı yükseldikçe arttığını saptamışlardır.

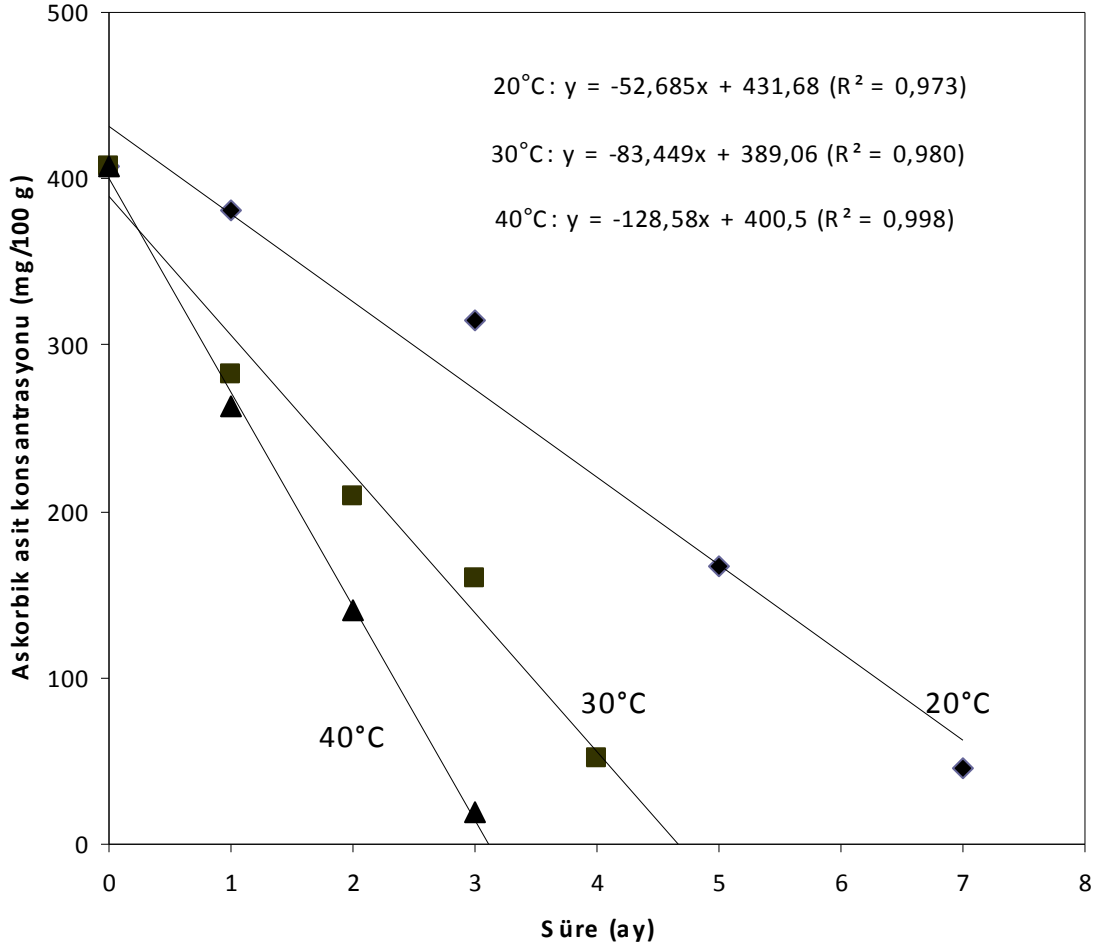
Salça örneklerinin 20 °C’de 7 ay, 30 °C’ de 4 ay ve 40°C’ de 3 ay depolanması sonunda askorbik asit içerikleri önemli düzeyde (> %85) azaldığı için, askorbik asit sonuçları sadece bu depolama sürelerine kadar değerlendirmeye alınarak Çizelge 4.2’de verilmiş ve çizelgede verilen değerler kullanılarak askorbik asitin parçalanma kinetiği belirlenmiştir.

**Çizelge 4.2.** Farklı sıcaklıklarda depolanan salçaların askorbik asit düzeyindeki değişimler

Süre (ay)	Sıcaklık (°C)		
	20°C	30°C	40°C
0	407.29±14.64	407.29±14.64	407.29±14.64
1	380.58±14.64	282.69±14.64	263.20±14.64
2		209.65±14.64	140.40±14.64
3	314.75±14.64	159.53±14.64	19.64±14.64
4		51.62±14.64	
5	166.61±14.64		
7	46.21±14.64		

Sonuçlar “Ortalama ±Standart hata” şeklinde verilmiştir.

Herbir sıcaklık için askorbik asit kaybına ilişkin değerlerin “y” eksenine, sürelerin “x” eksenine yerleştirilmesiyle, aritmetik ölçekli bir grafikte doğrusal bir eğri elde edilmiştir (Şekil 4.1). Bu durum, depolama süresince askorbik asitin parçalanmasının sıfıncı derece reaksiyon kinetiğine uyduğunu göstermektedir. Literatürde, domates salçasının farklı sıcaklıklarda depolanması süresince askorbik asitin parçalanmasının sıfıncı derece reaksiyon kinetiğine uyduğuna dair bir araştırmaya rastlanılmamıştır. Diğer yandan, Lavelli ve Giovanelli (2003) 30, 40 ve 50°C sıcaklıklarda 90 gün süreyle depolanan domates salçası örneklerinde, askorbik asit kaybının birince derece reaksiyon kinetiğine uyduğunu saptamışlardır. Sarıbay (2004) ise domates salçasının raf ömrünün belirlemek amacıyla yaptığı çalışmada, 20, 28 ve 37°C’ lerde 24 ay süreyle depolanan salça örneklerinde askorbik asitin degradasyonunun ikinci derece kinetik modele uygun olarak gerçekleştiğini belirlemiştir.

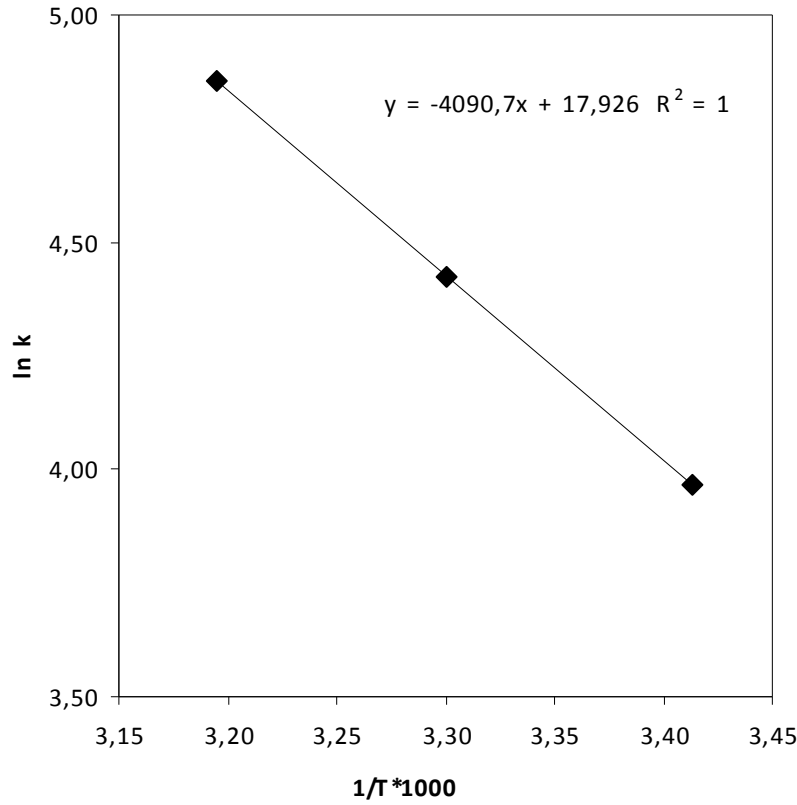


Şekil 4.1. Farklı sıcaklıklarda depolama süresince askorbik asit içeriğindeki değişim

Şekil 4.1’ de elde edilen eğrilere regresyon analizi uygulanarak bu eğrileri tanımlayan eşitlikler elde edilmiş ve bu eşitliklerden reaksiyon hız sabiti ( $k$ ) değerleri hesaplanmıştır. Domates salçası örneklerinde askorbik asitin parçalanmasına ilişkin elde edilen hız sabiti değerleri, sıcaklığa bağlı olarak artış göstermiştir (Çizelge 4.3). Nitekim, 20, 30 ve 40°C sıcaklıklarda hız sabiti değerleri sırasıyla 52.69, 83.45 ve 128.58 mg/100 g ay olarak hesaplanmıştır. Askorbik asitin parçalanmasının, sıcaklığa bağlılığını belirlemek üzere saptanmış olan hız sabiti değerleri, Arrhenius grafiğine işlenmiştir (Şekil 4.2.). Bu amaçla, depolama deneylerinde saptanmış olan hız sabitlerinin ( $k$ ) doğal logaritmaları,  $1/T$ ’ ye karşı aritmetik ölçekli grafiğe işlenmiştir. Arrhenius grafiğinin oluşumuna ilişkin temel veriler Çizelge 4.3.’ de verilmiştir.

**Çizelge 4.3.** Domates salçasında askorbik asitin kaybına ilişkin Arrhenius grafiği için gerekli veriler

Sıcaklık		k	ln k	1/T
(°C)	(°K)	(mg/100 g ay)		(K <sup>-1</sup> )*1000
20	293	52.69	3.9644	3.4
30	303	83.45	4.4242	3.3
40	313	128.58	4.8565	3.2



**Şekil.4.2** Domates salçasında askorbik asit kaybına ilişkin Arrhenius grafiği(  $E_a$  )

Askorbik aside ilişkin Arrhenius eşitliği:

$$k = k_0 \times e^{-34,41 / R T} \quad (4.1)$$

**Çizelge 4.4.** Domates salçasında askorbik asit kaybına ilişkin kinetik katsayılar

Sıcaklık (°C)	k (mg/100 g ay)	Q <sub>10</sub>		Ea (kJ/mol)
		20°– 30°C	30°– 40°C	
20	52.69 (0.973)			
30	83.45 (0.980)	1.58	1.54	34.41 (1)
40	128.58 (0.998)			

Parantez içindeki değer determinasyon katsayısıdır. (R<sup>2</sup>)

Askorbik asit degradasyonuna ilişkin aktivasyon enerjisi (Ea) değeri 34.41 kJ/mol olarak belirlenmiştir. Benzer şekilde, Lavelli ve Giovanelli (2003) domates salçasının depolanması sırasında askorbik asit kaybına ilişkin aktivasyon enerjisi değerini 23.6 kJ/mol olarak belirlemiştir. 20 – 30°C ve 30 – 40°C sıcaklık aralığında Q<sub>10</sub> değerleri ise sırasıyla 1.58 ve 1.54 olarak saptanmıştır.

#### 4.2.2 HMF Düzeyindeki Değişim

20, 30 ve 40° C sıcaklıklarda 12 ay süreyle depolanan salça örneklerinden her ay düzenli olarak örnek alınarak, bu örneklerin HMF (hidroksimetilfurfural) içerikleri belirlenmiş ve sonuçlar Çizelge 4.5’ de verilmiştir. Çizelgede görüldüğü gibi, 20 ve 30°C’ de gerçekleştirilen depolamanın başlangıcında örneklerin HMF içeriklerinde bir miktar azalma olmuş, ancak daha sonra depolamanın ileri aşamalarında HMF içerikleri düzenli olarak artış göstermiştir. Nitekim, 20°C’ de depolama için 5. aydan itibaren, 30°C’de depolama için ise 2. aydan itibaren HMF miktarı artmaya başlamıştır. Literatürde de buna benzer sonuçlarla karşılaşılmıştır. Örneğin, Kırca (2001) kan portakalı suyunun 90° C’de ısıtılması sırasında absorbans değerleri ile izlenen enzimatik olmayan esmerleşme düzeyinin, ısıtma başlangıcında benzer bir gecikme (lag) periyodu gösterdiğini saptamıştır. Benzer şekilde, Lee ve Nagy (1988) tarafından, 10-50°C sıcaklıkta 15 hafta süreyle depolanan portakal sularının esmerleşme düzeyinde başlangıçta bir lag periyodunun olduğu belirlenmiştir. Esmerleşme başlangıcında karşılaşılan bu lag periyodunun, renksiz esmerleşme bileşiklerinin oluştuğu bir zaman aralığı olduğu ve melanoidinlerin son ürün olmaları nedeniyle oluşmalarının zaman almasından kaynaklandığı bildirilmektedir. Bu periyodun uzunluğu ise deneysel koşullara, özellikle uygulanan sıcaklık ve süreye bağlı olarak değişiklik göstermektedir (van Boekel, 2001).

**Çizelge 4.5.** Farklı sıcaklıklarda depolanan salçaların HMF düzeyindeki değişimler

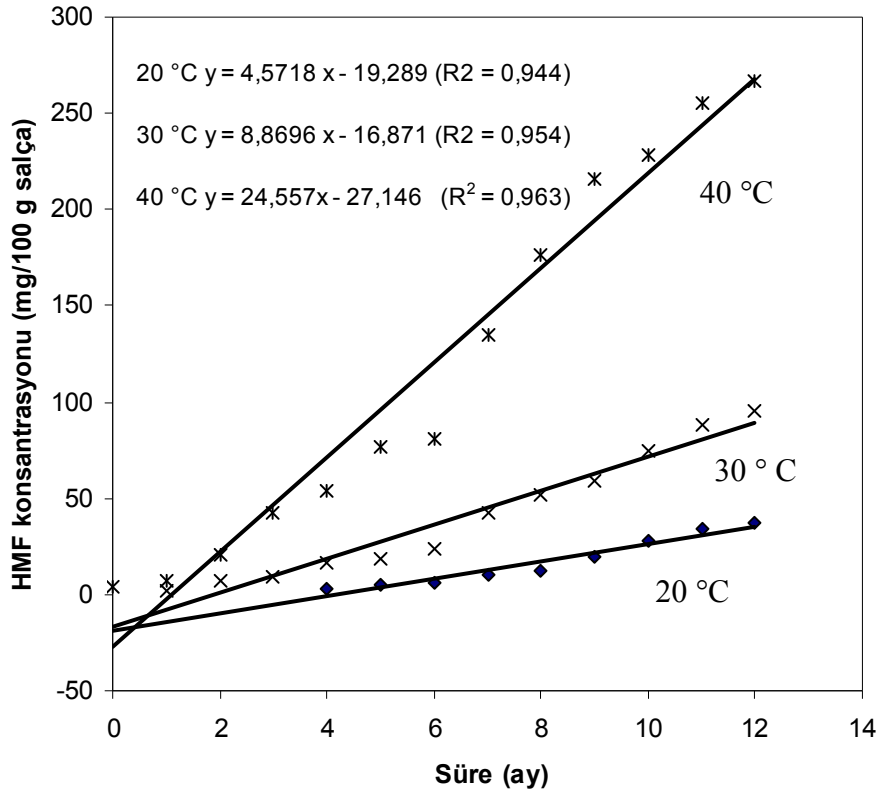
Süre (ay)	HMF (mg/100 g)		
	20°C	30°C	40°C
0	4.24±1.53	4.24±1.53	4.24±1.53
1	3.38±1.53	2.44±1.53	7.35±1.53
2	3.46±1.53	7.63±1.53	20.58±1.53
3	3.22±1.53	9.57±1.53	42.32±1.53
4	2.95±1.53	16.49±1.53	53.77±1.53
5	5.46±1.53	18.26±1.53	76.35±1.53
6	6.36±1.53	23.62±1.53	80.77±1.53
7	9.97±1.53	42.38±1.53	134.46±1.53
8	12.03±1.53	51.64±1.53	176.34±1.53
9	19.80±1.53	58.77±1.53	216.31±1.53
10	28.37±1.53	74.49±1.53	228.18±1.53
11	33.74±1.53	88.58±1.53	255.11±1.53
12	36.86±1.53	95.48±1.53	266.74±1.53

Sonuçlar “Ortalama ±Standart hata” şeklinde verilmiştir.

Domates ürünlerindeki HMF miktarı, ürüne uygulanan ısıl işlem düzeyinin ve enzimatik olmayan esmerleşme reaksiyonunun indikatörü olarak değerlendirilmektedir. Üç farklı sıcaklıkta depolanan salça örneklerinde de depolama sıcaklığı ve süresi arttıkça, oluşan esmerleşme düzeyine bağlı olarak HMF değerleri de artış göstermiştir. 20, 30 ve 40°C sıcaklıklarda 12 aylık depolama sonunda salça örneklerinin HMF düzeyleri, başlangıç değeri olan 4.24 mg/100 g’dan sırasıyla 36.86, 95.48 ve 266.74 mg/100 g düzeylerine çıkmıştır. Benzer şekilde, Ordonez-Santoz ve ark., (2009) domates pulpunun oda sıcaklığında 6 ay depolanması sonunda HMF düzeyinin %157 oranında arttığını saptamışlardır.

Şekil 4.3’de görüldüğü gibi uygulanan her bir sıcaklık için HMF oluşumu değerleri “y” eksenine, sürelerin “x” eksenine yerleştirilmesiyle, aritmetik ölçekli bir grafikte

doğrusal bir eğri elde edilmiştir. Bu durum, domates salçasının depolanması sırasında meydana gelen HMF oluşumunun sıfıncı derece reaksiyon kinetiğine uyduğunu göstermektedir. Benzer şekilde, Hidalgo ve Pompei (2000) domates salçasının depolanması sürecinde HMF oluşumunun sıfıncı derece reaksiyon kinetiğine uyduğunu göstermiştir. Diğer yandan Giovanelli ve Lavelli, (2002) 40°C’de depolanan domates püresi ve domates salçası örneklerinde HMF oluşumunu birinci derece reaksiyon kineği modeli ile açıklamışlardır.



Şekil 4.3. Farklı sıcaklıklarda depolama süresince HMF içeriğindeki değişimler

Şekil 4.3’de elde edilen eğrilere regresyon analizi uygulanarak bu eğrileri tanımlayan eşitlikler elde edilmiş ve bu eşitliklerden HMF oluşumuna ilişkin hız sabitleri ( $k$ ) hesaplanmıştır. HMF oluşumunun, sıcaklığa bağlılığını belirlemek üzere saptanmış olan hız sabiti değerleri, Arrhenius grafiğine işlenmiştir. (Şekil 4.4) Bu grafikten elde

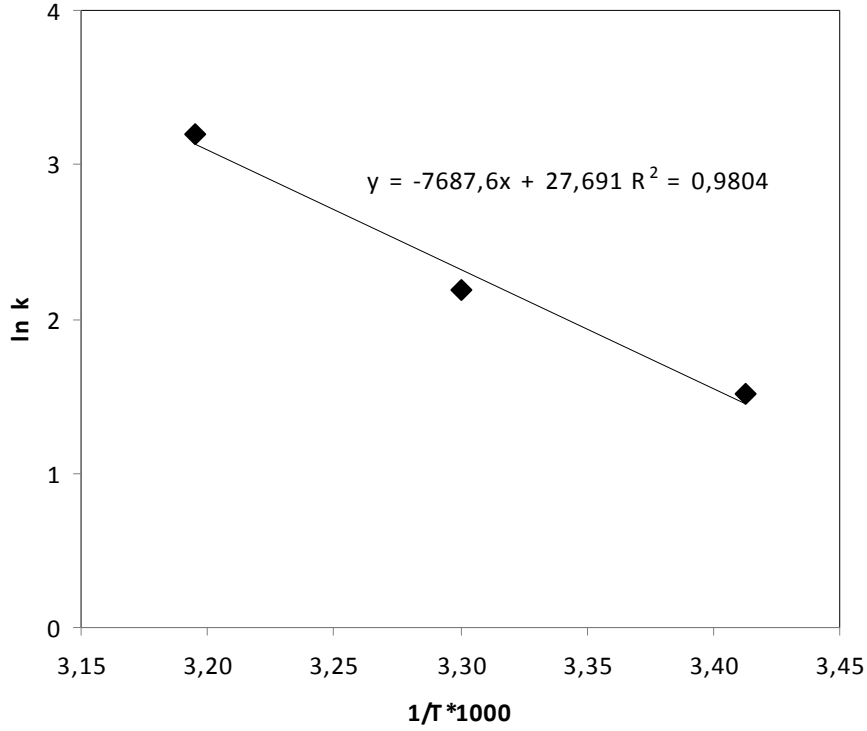
edilen verilerle aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır. Bu amaçla 20, 30 ve 40°C’lerde saptanmış olan hız sabitlerinin doğal logaritmaları ( $\ln k$ ),  $1/T$ ’ye karşı aritmetik ölçekli grafiğe işlenmiştir. Arrhenius grafiğinin oluşumuna ilişkin temel veriler çizelge 4.6’ da verilmiştir.

**Çizelge 4.6.** Domates salçasında HMF oluşumuna ilişkin Arrhenius grafiği için gerekli veriler

Sıcaklık		k	$\ln k$	1/T
(°C)	(K)	(mg/100 g ay)		(K <sup>-1</sup> )*1000
20	293	4.572	1.519951	3.4
30	303	8.870	2.182675	3.3
40	313	24.557	3.200997	1.9

Domates salçasının farklı sıcaklıklarda depolanması süresince HMF oluşumuna ilişkin saptanan kinetik parametreler çizelge 4.7’de verilmiştir. 20, 30 ve 40°C sıcaklıklarda HMF oluşumuna ilişkin hız sabitleri sırasıyla 4.572, 8.870 ve 24.557 mg/100g ay olarak saptanmıştır. 20–40°C aralığında HMF oluşumuna ilişkin aktivasyon enerjisi değeri ise 63.91 kJ/mol olarak belirlenmiştir. Giovanelli ve Lavelli (2002), domates 30-50 °C sıcaklıklarda depolanan domates salçası örnekleri için çok daha yüksek bir aktivasyon enerjisi değeri (108.547 kJ/mol) saptamışlardır. Diğer yandan, 20-30°C arasında Q10 değeri 1.94 olduğu halde, 30-40°C arasında 2.77 olarak saptanmıştır. Sarıbay (2004) ise, 20-37°C’lerde 24 ay süreyle depolanan salçalarda HMF oluşumuna ilişkin çok daha yüksek Q10 değerleri saptamıştır. Çalışmada saptanan Q10 değerleri 20-28°C aralığında 4.25, 28-37°C aralığında 5.62 ve 20-37°C aralığında 4.92’ dir.





**Şekil 4.4.** Domates salçasında HMF oluşumuna ilişkin Arrhenius grafiği ( $E_a$ )

HMF miktarına ilişkin Arrhenius eşitliği:

$$k = k_0 \times e^{-63,91 / RT} \quad (4.2)$$

**Çizelge 4.7.** Domates salçasında HMF oluşumuna ilişkin kinetik katsayılar

Sıcaklık (°C)	k (mg/100 g ay)	$Q_{10}$		$E_a$ (kJ/mol)
		20°– 30°C	30°– 40°C	
20	4.572 (0.944)			
30	8.870 (0.954)	1.94	2.77	63.91 (0.980)
40	24.557 (0.963)			

Parantez içindeki değer determinasyon katsayısıdır. ( $R^2$ )

**4.2.3. Renk Değerlerindeki Değişim**

Domates salçası örneklerinin 20, 30 ve 40°C’lerde 12 ay süreyle depolanması süresince renk değerlerindeki değişimlerin belirlenmesi amacıyla a\*, b\* ve L\* değerleri ölçülmüş ve sonuçlar ayrı ayrı 4.8., 4.9. ve 4.10. no’lu Çizelgelerde verilmiştir.

**Çizelge 4.8.** Salça örneklerinin farklı sıcaklarda depolanması süresince a\* değerlerinde meydana gelen değişimler

Süre (ay)	a* değeri		
	20°C	30°C	40°C
0	28.435±0.304	28.435±0.304	28.435±0.304
1	28.680±0.304	28.435±0.304	28.235±0.304
2	29.080±0.304	28.460±0.304	27.375±0.304
3	28.995±0.304	28.115±0.304	25.655±0.304
4	28.595±0.304	27.265±0.304	24.620±0.304
5	28.810±0.304	26.525±0.304	22.560±0.304
6	27.450±0.304	25.760±0.304	21.985±0.304
7	28.175±0.304	24.945±0.304	20.635±0.304
8	26.495±0.304	24.455±0.304	18.520±0.304
9	27.365±0.304	24.450±0.304	17.230±0.304
10	26.390±0.304	23.900±0.304	16.810±0.304
11	26.325±0.304	22.805±0.304	15.900±0.304
12	26.070±0.304	23.190±0.304	15.075±0.304

Sonuçlar “Ortalama ±Standart hata” şeklinde verilmiştir.

Çizelge 4.8’ de görüldüğü gibi, depolama sıcaklığı ve süresi arttıkça salça örneklerinin a\* (kırmızılık) değerinde belirgin bir azalma olmuştur. Örneğin, a\* değeri 20°C’ de 12 ay süresince depolama sonunda %8.32 azalma gösterirken, 30° C’de %18.45, 40°C’de ise %46.98 oranına kadar ulaşmıştır.

Domates salçasının pozitif b\* (sarılık) değerinde meydana gelen değişimler Çizelge 4.9’ da verilmiştir. Depolama sıcaklığı ve süresine bağlı olarak salça örneklerinin b\* değerlerinde de azalma olduğu gözlenmiştir. Örneğin, 12 ay depolama süresi sonunda 20°C’de %6.33, 30°C’de %10.34 ve 40°C’de % 33.96 oranında azalma saptanmıştır.

**Çizelge 4.9.** Salça örneklerinin farklı sıcaklıklarda depolanması süresince b\* değerlerinde meydana gelen değişim

Süre (Ay)	b* değeri		
	20°C	30°C	40°C
0	12.720±0.116	12.720±0.116	12.720±0.116
1	12.690±0.116	12.540±0.116	12.520±0.116
2	12.795±0.116	12.665±0.116	12.435±0.116
3	12.910±0.116	12.675±0.116	12.035±0.116
4	12.825±0.116	12.655±0.116	11.840±0.116
5	12.990±0.116	12.490±0.116	11.080±0.116
6	12.355±0.116	12.020±0.116	10.845±0.116
7	12.725±0.116	11.565±0.116	10.315±0.116
8	11.195±0.116	11.465±0.116	9.590±0.116
9	12.475±0.116	11.535±0.116	9.165±0.116
10	12.005±0.116	11.310±0.116	8.955±0.116
11	11.960±0.116	11.065±0.116	8.895±0.116
12	11.915±0.116	11.405±0.116	8.400±0.116

Sonuçlar “Ortalama ±Standart hata” şeklinde verilmiştir.

Domates salçasının L\* (aydınlık) değerinde meydana gelen değişimler 4.10 no’lu Çizelgede verilmiştir. a\* ve b\* değerlerinde olduğu gibi, depolama sıcaklığı ve süresine bağlı olarak salça örneklerinin L\* değerlerinde de azalma olduğu gözlenmiştir. Depolama başlangıcında 22.120 olan L\* değerinde, 12 ay depolama sonunda 20°C sıcaklıkta % 5.06, 30°C sıcaklıkta %11.30 ve 40°C sıcaklıkta ise %33.41 düzeyinde azalma olduğu saptanmıştır. Benzer şekilde, Sarıbay (2004) salça örneklerinin 20-37°C’lerde 24 ay süreyle depolanması süresince a\*, b\* ve L\* değerinin azaldığını ve renkteki bu azalmanın sıfırıncı derece kinetik modele uyduğunu saptamıştır.

**Çizelge 4.10.** Salça örneklerinin farklı sıcaklıklarda depolanması süresince L\* değerlerinde meydana gelen değişim

Süre (Ay)	L* değeri		
	20°C	30°C	40°C
0	22.120±0.204	22.120±0.204	22.120±0.204
1	22.150±0.204	21.950±0.204	21.740±0.204
2	22.150±0.204	21.910±0.204	21.380±0.204
3	22.160±0.204	21.540±0.204	20.330±0.204
4	22.040±0.204	21.940±0.204	20.520±0.204
5	22.410±0.204	21.630±0.204	19.430±0.204
6	22.290±0.204	20.820±0.204	18.670±0.204
7	21.970±0.204	20.210±0.204	18.170±0.204
8	22.520±0.204	20.270±0.204	17.300±0.204
9	22.240±0.204	20.510±0.204	16.130±0.204
10	21.070±0.204	19.880±0.204	15.740±0.204
11	21.220±0.204	19.650±0.204	15.800±0.204
12	21.000±0.204	19.620±0.204	14.730±0.204

Sonuçlar “Ortalama ±Standart hata” şeklinde verilmiştir.

Farklı sıcaklıklarda depolanan salçalara ait a\*, b\* ve L\* değerleri kullanılarak, salça örneklerinin depolanması süresince toplam renk değişim değeri ( $\Delta E$ ), “Materyal ve Yöntem” bölümünde verilen “3.2 no’lu eşitlik” kullanılarak hesaplanmış ve sonuçlar Çizelge 4.11’ de verilmiştir.

Şekil 4.5’de görüldüğü gibi uygulanan her bir sıcaklık için hesaplanan  $\Delta E$  değerleri “y” eksenine, sürelerin “x” eksenine yerleştirilmesiyle, aritmetik ölçekli bir grafikte doğrusal bir eğri elde edilmiştir. Bu durum, örneklerde renk değişiminin sıfırncı derece reaksiyon kinetiğine uyduğunu göstermektedir. (Şekil 4.5.) Benzer şekilde, Barreiro ve ark. (1997) domates salçasında  $\Delta E$  değerinin sıfırncı derece kinetik modele göre gerçekleştiğini saptamışlardır. Yine, Giovanelli ve Lavelli (2002) tarafından domates ürünlerinin 30-50°C’lerde depolanması süresince renkteki değişim ( $\Delta E$ ) sıfırncı derece kinetik model ile açıklanmıştır.

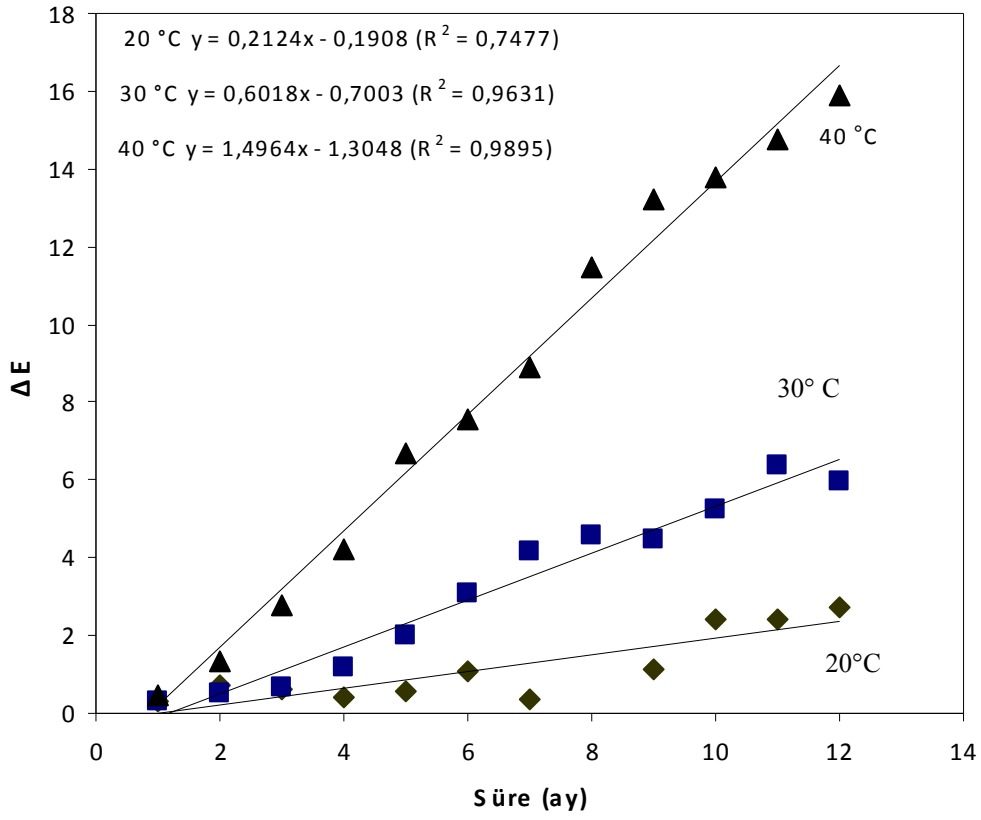
**Çizelge 4.11.** Farklı sıcaklıklarda depolanan salçaların renk değerlerindeki değişimler ( $\Delta E$ )

Süre (ay)	$\Delta E$		
	20°C	30°C	40°C
1	0.312±0.389	0.308±0.389	0.486±0.389
2	0.702±0.389	0.509±0.389	1.344±0.389
3	0.611±0.389	0.675±0.389	2.757±0.389
4	0.392±0.389	1.189±0.389	4.233±0.389
5	0.559±0.389	1.999±0.389	6.668±0.389
6	1.096±0.389	3.065±0.389	7.554±0.389
7	0.378±0.389	4.173±0.389	8.913±0.389
8	-	4.573±0.389	11.465±0.389
9	1.137±0.389	4.462±0.389	13.197±0.389
10	2.411±0.389	5.256±0.389	13.788±0.389
11	2.428±0.389	6.373±0.389	14.780±0.389
12	2.744±0.389	5.951±0.389	15.873±0.389

Sonuçlar “Ortalama  $\pm$ Standart hata” şeklinde verilmiştir.

Şekil 4.5 de elde edilen eğrilere regresyon analizi uygulanarak, bu eğrileri tanımlayan eşitlikler elde edilmiştir. Bu eşitliklerden renk değişimine ilişkin hız sabitleri (k) hesaplanmıştır. Renk değişiminin, sıcaklığa bağlılığını belirlemek üzere saptanmış olan hız sabiti değerleri, Şekil 4.6’da gösterilen Arrhenius grafiğine işlenmiştir.

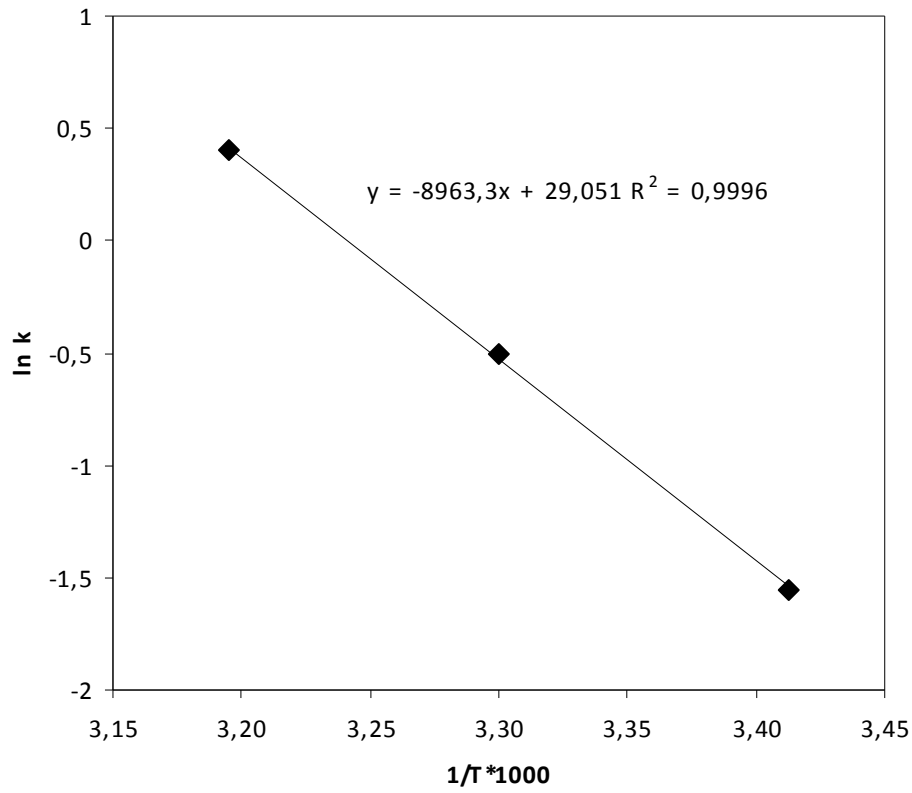
Bu amaçla 20, 30 ve 40°C’de saptanmış olan hız sabitlerinin doğal logaritmaları,  $1/T$ ’ye karşı aritmetik ölçekli grafiğe işlenmiştir. Arrhenius grafiğinin oluşumuna ilişkin temel veriler Çizelge 4.12.’de verilmiştir.



Şekil 4.5. Farklı sıcaklıklarda depolama süresince renk değerlerindeki değişimler ( $\Delta E$ )

**Çizelge 4.12.** Domates salçasında renk değişimine ( $\Delta E$ ) ilişkin Arrhenius grafiği için gerekli veriler

Sıcaklık		k	ln k	1/T
(°C)	(°K)	( $\Delta E / ay$ )		(°K <sup>-1</sup> )*1000
20	293	0.212	-1.55117	3.4
30	303	0.602	-0.5075	3.3
40	313	1.496	0.402795	1.9



**Şekil 4.6.** Domates salçasında renk değişimine ( $\Delta E$ ) ilişkin Arrhenius grafiği ( $E_a$ )

Rnk değişimlerine ilişkin Arrhenius eşitliği:

$$k = k_0 \times \exp^{-74,51 / R T} \quad (4.3)$$

Domates salçasının farklı sıcaklıklarda depolanması süresince renk değişimine ilişkin saptanan kinetik parametreler Çizelge 4.13'de gösterilmiştir. Çizelgede görüldüğü

gibi, depolama sıcaklığı arttıkça renk değişimine ilişkin hız oranı ( $k$ ) değerleri de artmaktadır. Nitekim,  $k$  değerleri 20°C’de 0.212, 30°C’de 0.602 ve 40°C’de 1.496  $\Delta E/ay$  olarak saptanmıştır. Giovanelli ve Lavelli (2002) ise, domates salçasının depolanması süresince renk değişimine ilişkin hız sabiti değerlerini 30, 40 ve 50°C’lerde sırasıyla 0.0117, 0.0440 ve 0.1689 ( $\Delta E/ay$ ) olarak belirlemiştir.

Sıcaklık artışının renk değişimi hızında hangi oranda artışa neden olduğunu ifade eden  $Q_{10}$  değerleri ise 20–30°C ve 30–40°C sıcaklık aralığında sırasıyla 2.84 ve 2.49 olarak hesaplanmıştır. Bu değerlerden, 20–30°C aralığında depolama sıcaklığının reaksiyon hızında daha fazla artışa neden olduğu anlaşılmaktadır. Domates salçası örneklerinde renk değişimine ilişkin aktivasyon enerjisi ( $E_a$ ) değeri ise 74.52 kJ/mol olarak belirlenmiştir. Diğer yandan, Giovanelli ve Lavelli (2002) 30-50°C’de depolanan domates salçalarında renk değişimi ( $\Delta E$ ) için daha yüksek bir  $E_a$  değeri (108.547 kJ/mol) saptamışlardır.

**Çizelge 4.13.** Domates salçasında renk değişimine ilişkin kinetik katsayılar

Sıcaklık (°C)	$k$ ( $\Delta E/ay$ )	$Q_{10}$		$E_a$ (kJ/mol)
		20°– 30°C	30°– 40°C	
20	0.212 (0.748)			
30	0.602 (0.963)	2.84	2.49	74.52 (0.999)
40	1.496 (0.990)			

Parantez içindeki değer determinasyon katsayısıdır.

### **4.3 Domates Salçasının Depolanması Süresince Bazı Fiziko-Kimyasal Özelliklerindeki Değişimler**

Domates salçası örneklerinin 20, 30 ve 40° C’lerde 12 ay süre ile depolanması süresince briks, pH ve titrasyon asitliği değerlerindeki değişimler sırasıyla Çizelge 4.14, 4.15, ve 4.16’ da verilmiştir.

Çizelge 4.14’ de görüldüğü gibi, salça örneklerinin 12 ay süreyle 20, 30 ve 40°C’lerdeyle depolanması süresince domates salçasının briks değerlerinde istatistiksel açıdan önemli bir değişim saptanmamıştır ( $P>0.05$ ).



**Çizelge 4.14.** Farklı sıcaklıklarda depolama süresince domates salçasının briks değerlerindeki değişimler

Süre (ay)	Briks		
	20°C	30°C	40°C
0	28.6±0.17a	28.6±0.17a	28.6±0.17a
1	28.0±0.17a	28.4±0.17a	28.6±0.17a
2	28.0±0.17a	28.1±0.17a	28.0±0.17a
3	28.4±0.17a	28.2±0.17a	28.2±0.17a
4	28.2±0.17a	27.7±0.17a	28.1±0.17a
5	28.0±0.17a	28.3±0.17a	28.2±0.17a
6	28.1±0.17a	28.0±0.17a	28.0±0.17a
7	28.4±0.17a	27.7±0.17a	27.8±0.17a
8	28.0±0.17a	27.7±0.17a	27.9±0.17a
9	28.5±0.17a	28.4±0.17a	27.9±0.17a
10	28.0±0.17a	28.2±0.17a	27.7±0.17a
11	28.0±0.17a	28.0±0.17a	28.3±0.17a
12	28.4±0.17a	28.1±0.17a	27.9±0.17a

Sonuçlar “Ortalama ±Standart hata” şeklinde verilmiştir.

Çizelge 4.15’te görüldüğü üzere salçaya ait pH değerleri 12 ay depolama süresince azalma göstermiştir. 20°C’ de depolama süresince pH değerlerindeki düşme istatistiksel açıdan önemli bulunmamıştır ( $P>0.05$ ). Ancak, 30 ve 40°C’lerde 12 ay süreyle depolanan salça örneklerinde depolama süresince görülen düşmelerde istatistiksel olarak farklılıklar görülmüştür ( $P<0.05$ ). Domates suyunun depolanması sırasında pH değerinde düşme olduğu, aynı zamanda Thakur ve ark. (1996) tarafından da saptanmıştır.

**Çizelge 4.15.** Farklı sıcaklıklarda depolama süresince domates salçasının pH değerlerindeki değişimler

Süre (ay)	pH		
	20°C	30°C	40°C
0	4.23±0.01a	4.23±0.01a	4.23±0.01a
1	4.21±0.01a	4.22±0.01ac	4.21±0.01ad
2	4.22±0.01a	4.20±0.01ac	4.21±0.01ad
3	4.23±0.01a	4.20±0.01acd	4.17±0.01bd
4	4.22±0.01a	4.23±0.01acd	4.20±0.01ad
5	4.21±0.01a	4.21±0.01acd	4.17±0.01bd
6	4.21±0.01a	4.20±0.01acd	4.17±0.01bd
7	4.20±0.01a	4.20±0.01acd	4.13±0.01be
8	4.22±0.01a	4.19±0.01acd	4.14±0.01be
9	4.22±0.01a	4.19±0.01acd	4.11±0.01ce
10	4.21±0.01a	4.17±0.01bcd	4.10±0.01ce
11	4.21±0.01a	4.20±0.01acd	4.14±0.01be
12	4.19±0.01a	4.14±0.01bd	4.07±0.01c

Sonuçlar “Ortalama ±Standart hata” şeklinde verilmiştir.

Farklı küçük harflerle (a,b) gösterilen sütun değerleri birbirinden farklıdır ( $P<0.05$ ).

Çizelge 4.16’ da görüldüğü gibi 20, 30 ve 40°C’lerde 12 ay boyunca depolama süresince domates salçasının titrasyon asitliği değerlerinde bir miktar artış meydana gelmiştir. Bu farklılıklar istatistiksel açıdan değerlendirildiğinde önemli bulunmuştur ( $P<0.05$ ). Benzer şekilde, Thakur ve ark. (1996a) domates suyunun depolama süresince titrasyon asitliği değerinde artma olduğunu belirlemişlerdir.

**Çizelge 4.16.** Farklı sıcaklıklarda depolama süresince domates salçasının titrasyon asitliği değerlerindeki değişimler

Süre (ay)	Titrasyon asitliği (g/100 g)		
	20°C	30°C	40°C
0	1.82±0.05ac	1.82±0.05acd	1.82±0.05a
1	1.69±0.05ab	1.72±0.05ac	1.80±0.05a
2	1.79±0.05a	1.63±0.05a	1.80±0.05a
3	1.63±0.05ab	1.71±0.05ac	1.75±0.05a
4	1.80±0.05a	1.69±0.05a	1.71±0.05a
5	1.67±0.05ab	1.71±0.05a	1.89±0.05ac
6	1.80±0.05a	1.80±0.05acd	1.80±0.05a
7	1.94±0.05ac	2.00±0.05bd	2.08±0.05bc
8	2.02±0.05ac	2.06±0.05b	2.08±0.05bc
9	2.00±0.05ac	2.10±0.05b	2.08±0.05bc
10	1.84±0.05a	2.06±0.05b	2.08±0.05bc
11	2.00±0.05ac	2.06±0.05b	2.06±0.05bc
12	1.92±0.05ac	1.92±0.05bc	2.16±0.05b

Sonuçlar “Ortalama ±Standart hata” şeklinde verilmiştir.

Farklı küçük harflerle (a,b) gösterilen sütun değerleri birbirinden farklıdır ( $P<0.05$ ).

## **BÖLÜM 5**

### **SONUÇ VE ÖNERİLER**

Araştırmada ulaşılmış bulunan başlıca sonuçlar aşağıda maddeler halinde özetle sunulmuştur.

1. Beklenildiği gibi, depolama sıcaklığı ve süresi arttıkça salça örneklerinin askorbik asit içeriklerinin hızla azaldığı saptanmıştır. Örneğin, 20°C’de 7 ay, 30°C’ de 4 ay ve 40°C’ de 3 ay depolama sonucunda salça örneklerinin askorbik asit içeriklerinin %85’ den fazlası kayba uğramıştır.
2. Depolama süresince salça örneklerinde askorbik asitin parçalanmasının sıfıncı derece reaksiyon kinetiğine göre gerçekleştiği saptanmıştır.
3. Salça örneklerinin depolama başlangıcında HMF miktarında bir miktar azalma gözlenmesine rağmen, depolama süresi arttıkça oluşan esmerleşme düzeyine bağlı olarak her üç sıcaklıkta da HMF değerlerinin artış gösterdiği belirlenmiştir. Literatürde de belirtilen bu durum (depolama başlangıcında esmerleşme düzeyinde ve buna bağlı olarak HMF miktarında azalma), araştırılması gereken bir konu olarak değerlendirilmiştir.
4. Domates salçasının depolanması sırasında meydana gelen HMF oluşumunun, literatürdekilere uygun olarak sıfıncı derece reaksiyon kinetiğine göre gerçekleştiği saptanmıştır.
5. Depolama sıcaklığı ve süresi arttıkça salça örneklerinin renklerdeki kırmızının ( $a^*$ ) ve sarının ( $b^*$ ) payı azalmıştır. Benzer şekilde  $L^*$  (aydınlık değeri) değerlerinde de depolama sıcaklığı ve süresine bağlı olarak azalma olduğu belirlenmiştir.
6. Depolama süresince salça örneklerinin renk değişim değerinin ( $\Delta E$ ), literatüre uygun olarak sıfıncı derece reaksiyon kinetiğine uygun olarak gerçekleştiği saptanmıştır.
7. Reaksiyon hızının sıcaklığa bağlı olarak hangi düzeyde değiştiğini gösteren aktivasyon enerjisi ( $E_a$ ) değerleri ise, askorbik asit kaybı için 34.41 kJ/mol, HMF oluşumu için 63.91 kJ/mol ve renk değişimi için 74.52 kJ/mol olarak belirlenmiştir. Bu değerlerden, salça örneklerinin renginin sıcaklık değişiminden en fazla etkilendiği sonucuna varılmaktadır.

8. Depolama süresince salça örneklerinin briks değerlerinde istatistiksel açıdan önemli bir değişim saptanmamıştır ( $P>0.05$ ). Diğer yandan 30 ve 40°C’lerde depolama sırasında, örneklerin pH değerlerinde istatistiksel açıdan önemli düzeyde düşme olduğu belirlenmiştir ( $p<0.05$ ).
9. Sonuç olarak, depolama sıcaklığı yükseldikçe salça örneklerinin HMF miktarı artarken, askorbik asit içeriği ve renk kalitesi önemli düzeyde düşmektedir. Bu durum, salça kalitesinin korunması açısından depolama sıcaklığının önemini açıkça göstermektedir. Bu nedenle, salça ve benzeri domates ürünlerinin kalitesinin korunması için, depolamada mümkün olabildiğince en düşük sıcaklıklar sağlanmalıdır.

## KAYNAKLAR

- Abushita A.A., Daood H.G. ve Biacs P.A., 2000. Change In Carotenoids and Antioxidant Vitamins In Tomato As a Function of Varietal and Technological Factors. *Journal of Agricultural Food Chemistry*, 48: 2075-2081.
- Agarwal A., Shen H., Agarwal S. ve Rao A.V., 2001. Lycopene Content of Tomato Products: Its Stability, Bioavailability and In Vivo Antioxidant Properties. *Journal of Medicinal Food*, 4: 915.
- Anese M., Manzocco L., Nicoli ve Lerici C. R., 2000. Antioxidant Properties of Tomato Juice as Affected by Heating. *Journal of Science Food and Agriculture*, 79: 750-754.
- Anguelova T. ve Warthesen J., 2000. Lycopene stability in Tomato Powders. *Journal of Food Science*, 65:67-70.
- Anonim 2008. Salça sektörü raporu SIID (Salça İhracatçıları ve İmalatçıları Derneği).
- Ashoor S. H. ve Zent J. B., 1984. Maillard Browning of Common Aminoacids and Sugars. *Journal of Food Science*, 49: 1206-1207.
- Barreiro J.A., Milano M. ve Sandoval A.J., 1997. Kinetics of Colour Change of Double Concentrated Tomato Paste During Thermal Treatment, *Journal of Food Engineering*, 33: 359-371.
- Baxter J. H., 1995. Free Amino Acid Stability in Reducing Sugar Systems. *Journal of Food Science*, 60 (2): 405-408.
- Bontovits L., 1981. The Effect of Processing Technologies on Colour Changes in Tomato, *Journal of Food Science*, 10 (3): 215.
- Burdurlu H.S., 2001. Elma Suyu Konsantresinin Depolanması Sırasında Oluşan Enzimatik Olmayan Esmerleşme Reaksiyon Kinetiği. (Yüksek Lisans Tezi). Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri.
- Cemeroğlu B., 2007. Gıda Analizleri. In: Cemeroğlu, B., Ed. *Domates Salçasına Uygulanan Başlıca Test ve Analiz Yöntemleri*. Gıda Teknolojisi Derneği Yayınları No:34, Ankara, 255-278.
- Cemeroğlu B., 2010. Gıda Analizlerinde Genel Yöntemler. Gıda Teknolojisi Derneği Yayınları No:34 Bizim Grup Basımevi. Ankara 1-86.
- Cole ER ve Kapur N.S., 1957. The stability of Lycopene. Oxidation During Heating of Tomato Pulps. *Journal of Science Food Agricultural*, 8: 366-368.

- Conesa D. P., García-Alonso J., García-Valverde V., Iniesta M. D., Jacob K., Sánchez-Siles L. M., Ros G. ve Periago M. J., 2008. Changes In Bioactive Compounds and Antioxidant Activity During Homogenization And Thermal Processing of Tomato Puree. *Food Science and Emerging Technologies*, 1-10.
- Çapanoğlu E., Beekwilder J., Boyacıoğlu D., Hall R., Vos R.D., 2008. Changes In Antioxidant and Metabolite Profiles During Production of Tomato Paste. *Journal of Agricultural Food Chemistry*, 56: 964-973.
- Danziger M.T., Steinberg M.P., Nelson A.I., 1970. Thermal Browning of Tomato Solids as Affected by Concentration and Inhibitors, *Journal of Food Science*, 35: 808-810.
- Dewanto V, Wu X, Adom KK, Liu RH., 2002. Thermal Processing Enhances the Nutritional Value of Tomatoes by Increasing Total Antioxidant Activity. *Journal of Agricultural Food Chemistry* 50: 3010–3014.
- Eskin N.A.M., 1990. Biochemistry of food processing: Browning Reactions In Foods. In: Eskin, N.A.M. Ed. *Biochemistry of Foods*. (Second edition). Academiz Pres. London. 240-295.
- Everitt B.S., 1995. The Analysis of Repeated Measures: A Practical Review with Examples. *Statistician*, 44:113-135.
- Gahler S., Otto K. ve Bohm V., 2003. Alterations of Vitamin C, Total Phenolics and Antioxidant capacity As Effected by Processing Tomatoes to Different Products. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 51:7962-7968.
- Garcia-Alonso F.J., Bravo S., Casas J., Pere-Conesa, D., Jacob, K. ve Periago, M.J., 2009. Changes in Antioxidant Compounds During the Shelf life of Commercial Tomato Juices in Different Packaging Materials. *Journal of Agricultural Food Chemistry* DOI:10.1021/jf900877c.
- Gazzani, G., Vagnarelli, P., Cuzzoni, M. T. and Mazza, P. G., 1987. Mutagenic activity of the Maillard Reaction Products of Ribose with Different Aminoacids. *Journal of Food Science*, 52(3): 757-760.
- Giovanelli G. ve Lavelli V.G., 2002. Evaluation of Heat and Oxidative Damage During Storage of Processed Tomato Products. I. Study of Oxidative Damage Indices. *Journal of Science of Food and Agriculture*. 82: 1263-1267.
- Gregory J. F., 1996. Vitamins. In 'Food Chemistry', O.R. Fennema (Ed.), Third edition , Marcel Dekker, p.532-610, New York.

- Hall, G.C., 1989. Refrigerated, Frozen and Dehydrofrozen Apples. In 'Processed Apple Products', D.L. Downing (Ed.), Van Nostrand Reinhold, p. 239-256, New York.
- Hidalgo A., Pompei C. ve Zambuto R., 1998. Heat Damage Evaluation During Tomato Products Processing. *Journal of Agricultural Food Chemistry*, 46: 4387-4390.
- Hidalgo A., Pompei C., 2000. Hydroxymethylfurfural and furosine reaction kinetics in tomato products. *Journal of Agricultural Food Chemistry* 48: 78-82.
- Hollman P.C.H, Hertog M.G.L. ve Katan, M.B., 1996. Analysis and Health Effects of Flavonoids. *Food Chemistry*, 57: 43-46
- Jennrich, R.I. ve Schluchter, M.D., 1986. Unbalanced repeated measures models with structured covariance matrices. *Biometrics*, 42: 805-820.
- Khachik F., Goli M.B., Beecher G.R., Holden J., Lusby W.R., Tenorio M.D. ve Borrera M.R., 1992. Effect of Food Preparation on Qualitative and Quantitative Distribution of Major Carotenoid Constituents of Tomatoes and Several Green Vegetables. *Journal of Agricultural Food Chemistry*, 40: 390-398.
- Kırca A., 2001. Kan Portakalı Antosiyaninlerinin Termal Degradasyonu. Ankara Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü. (Yüksek Lisans Tezi). Ankara
- Lavelli, V. ve Giovanelli, G. 2003. Evaluation of Heat and Oxidative Damage During Storage of Processed Tomato Products. II. Study of Heat Damage Indices. *Journal of Science Food Agricultural*, 83: 966-971.
- Lee H. S. and Nagy S., 1988a. Quality Changes and Nonenzymatic Browning Intermediates in Grapefruit Juice During Storage. *Journal of Food Science*, 52(1): 168-172.
- Lee M.T. ve Chen B.H., 2002. Stability of Lycopene During Heating and Illumination in a Model System. *Journal of Food Chemistry*, 78(4): 425-432.
- Lee H.S. ve Coates G.A., 1999. Vitamin C in frozen, fresh squeezed, unpasteurized, polyethylene-bottled orange juice: A storage study. *Food Chemistry*, 65: 165-168.
- Lee, H. S. and Nagy, S., 1988b. Relationship of Sugar Degradation to Detrimental Changes in Citrus Juice Quality. *Food Technologies*, 91-97.
- Lin C.H. ve Chen B.H., 2005. Stability of carotenoids in tomato juice during storage. *Food Chemistry*, 90: 837-846.



- Lovric T., Sablek Z. ve Boskovic M., 1970. Cis-trans Isomerisation of Lycopene and Color Stability of Foam-mat Dried Tomato Powder During Storage. *Journal of Science Food Agricultural*, 21: 641-647.
- Mauron J., 1981. The Maillard Reaction in Food: Critical review from the Nutritional Standpoint, Programme. *Food Nutrition Science*, 5: 5.
- Mayeaux M., Xu Z., King J. M. ve Prinyawiwatkul W. 2006. Effects of cooking conditions on the lycopene content in tomatoes. *Journal of Food Science*, 71: 461-464.
- Nakama A., Kim,E., Shinohara,K. ve Omura H. 1993. Formation of Furfural Derivatives in Amino-carbonyl Reaction. *Bioscience Biotechnology Biochemistry*, 57(10): 1757-1759.
- Nguyen M.L. and Schwartz S.J., 1999. Lycopene: Chemical and Biological Properties. *Food Technologies*, 53(2): 38-45.
- Noble A. C., 1975, Investigation of the Color Changes in Heat Concentrated Tomato Pulp, *Journal of Agricultural Food Chemistry*, 23: 48-49.
- O'brien J., 1996. Stability of Trehalose, Sucrose and Glucose to Nonenzymatic Browning in Model Systems. *Journal of Food Science*, 61(4): 679-682.
- Ordenez-Sandoz L. E., Vazquez-Oderiz L., Arbones-Macineira E., Romero-Rodriguez M. A., 2009. The Influence of Storage Time on Micronutrients in Bottled Tomato Pulp. *Journal of Food Chemistry*, 112: 146-149.
- Özkan M., Cemeröglü B. ve Kırca Toklucu A., 2010. Gıda Mühendisliğinde Reaksiyon Kinetiği. *Gıda Teknolojisi Derneği Yayınları*. 42. 174s.
- Pala Uysal, C., Yuceer, Y. K., Pala, A., Savas, T., 2006. Sensory Evaluation of Drinkable Yogurt Made from Different Goa Breeds. *Journal of Sensory Studies*, 21: 520-533.
- Patras A., Brunton N., Pieve S.D., Butler F. ve Downey G., 2008. Effect of Thermal and High Pressure Processing on Antioxidant Activity and Instrumental Colour of Tomato and Carrot Purees. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 10: 16-22.
- Paulson, K.N.; Stevens, M.A., 1974. Relations Among Titrable Acidity, pH and Buffer Composition of Tomato Fruits. *Journal Food Science*, 39: 354-357.

- Petriella C., Resnik S. L., Lozano R. D. ve Chirife J., 1985. Kinetics of Deteriorative Reactions in Model Food Systems of High Water Activity: Color Changes Due to Nonenzymatic Browning. *Journal of Food Science*, 50: 622-626.
- Rao A.V., Agarwal S., 1999. Role of Lycopene As Antioxidant Carotenoid In the Prevention of Chronic Disease. *Nutrition Research*, 19: 305-323.
- Re R., Bramley P. M. ve Rice Evans C., 2002. effects of Food Processing on Flavonoids and Lycopene Status in a Mediterranean tomato variety. *Free Radical Research*, 36: 803-810.
- Richard-Forget F.C., Rouet-Mayer M.A., Goupy P.M., Philippon J. ve Nicolas J.J., 1992. Oxidation of chlorogenic acid, catechins and 4-methyl caechol in model solutions by apple polyphenoloxidase. *Journal of Agricultural Food Chemistry*, 40: 2114-2112.
- Sarıbay M. U., 2004. Domates Salçasının Raf Ömrünün Belirlenmesi. (Doktora Tezi). Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. .
- Sekin, Y., Bağdatlıoğlu, N., 2005. Domates Konservesi Üretiminde Çeşitli Faktörlerin Likopen Niceliğine Etkisi. *C.B.Ü. Fen Bilimleri Dergisi*, 1(1): 7-13.
- Sevindik, H., 2007. Pembe Greyfurt Suyu ve Domates Pulpunda Likopen ve  $\beta$ -karotenin Isıl Stabiliteleri. (Yüksek Lisans Tezi) Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü. 52 s. Ankara.
- Seybold C., Fröhlich K., Bitsch. R., Otto K.ve Böhm V., 2004. Changes in Contents of Carotenoids and Vitamine E During Tomato Processing. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52: 7005-7010.
- Sharma S.K. ve Maguer M.L., 1996. Kinetic of Lycopene Degradation in Tomato Pulp Solids Under Different Processing and Storage Conditions. *Food Research International*, 29: 309-315.
- Shi J., Dai Y., Kakuda Y., Mittal G. ve Xue, S.J., 2008. Effect of heating and exposure to light on the stability of lycopene in tomato puree. *Food Control*, 19: 514-520.
- Stamp J.R. ve Labuza T. P., 1983. Kinetics of the Maillard Reaction Between Aspartame and Glucose in Solution at High Temperatures. *Journal of Food Science*, 48: 543-547.
- Takeoka G.R., Dao L., Flessa S., Gillespie D. M., Jewell W.T., Hueber B., Bertw D. ve Ebeler S. E., 2001. Processing effects on Lycopene Content and Antioxidant

- Activity of Tomatoes. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 49: 3713-717.
- Thakur B.R., Singh R.K., Teiman D.M. ve Handa A.K., 1996a. Quality Attributes of Processed Tomato Products: A Review. *Journal of Food Science*, 61: 245.
- Thakur B.R., Singh, R.K. ve Nelson P.E., 1996b. Quality Attributes of Processed Tomato Products. *Food Reviews International*, 12(3): 375-401.
- Thompson K. A., Marshall M. R. Sims C. A, Wei C.I., Sargent S.A. ve Scott J. W., 2000. Cultivar, maturity and Heat Treatment on Lycopene Content in Tomatoes. *Journal of Food Science*, 65: 791-795.
- Toribio J. L. ve Lozano J. E., 1984. Nonenzymatic Browning in Apple Juice Concentrate During Storage. *Journal of Food Science*, 49: 889-892.
- Uysal Pala, Ç., 2011. Bazı Meyve Sularına Isıl İşleme Alternatif Olarak Ultraviyole Işınlarının Uygulanması. (Doktora Tezi) ÇOMÜ Fen Bilimleri Enstitüsü.
- van Boekel M.A.J.S., 2001. Kinetic Aspects of the Maillard Reaction: A Critical Review. *Nahrung/Food*, 45 (3): 150–159.
- York, G.K.; O'Brian, M.; Trombopoulos, D.; Winter, F.H.; Leonard, S.J., 1967. Insecticides action and metabolism. *Food Technology*, 1967, 21,69.

## ÇİZELGELER

	<b>Sayfa No</b>
Çizelge 4.1. Domates salçasının bazı fiziko-kimyasal özellikler.....	18
Çizelge 4.2. Farklı sıcaklıklarda depolanan salçaların askorbik asit düzeyindeki değişimler.....	21
Çizelge 4.3. Domates salçasında askorbik asitin kaybına ilişkin Arrhenius grafiği için gerekli veriler.....	23
Çizelge 4.4. Domates salçasında askorbik asit kaybına ilişkin kinetik katsayılar.....	24
Çizelge 4.5. Farklı sıcaklıklarda depolanan salçaların HMF düzeyindeki değişimler.....	25
Çizelge 4.6. Domates salçasında HMF oluşumuna ilişkin Arrhenius grafiği için gerekli veriler.....	27
Çizelge 4.7. Domates salçasında HMF oluşumuna ilişkin kinetik katsayılar.....	28
Çizelge 4.8. Salça örneklerinin farklı sıcaklıklarda depolanması süresince a* değerlerinde meydana gelen değişimler.....	29
Çizelge 4.9. Salça örneklerinin farklı sıcaklıklarda depolanması süresince b* değerlerinde meydana gelen değişimler.....	30
Çizelge 4.10. Salça örneklerinin farklı sıcaklıklarda depolanması süresince L* değerlerinde meydana gelen değişimler.....	31
Çizelge 4.11. Farklı sıcaklıklarda depolanan salçaların renk değerlerindeki değişimler ( $\Delta E$ )	32
Çizelge 4.12. Domates salçasında renk değişimine ( $\Delta E$ ) ilişkin Arrhenius grafiği için gerekli veriler.....	34
Çizelge 4.13. Domates salçasında renk değişimine ( $\Delta E$ ) ilişkin kinetik katsayılar.....	35
Çizelge 4.14. Farklı sıcaklıklarda depolama süresince domates salçasının briks değerlerindeki değişimler.....	36
Çizelge 4.15. Farklı sıcaklıklarda depolama süresince domates salçasının pH değerlerindeki değişimler.....	37
Çizelge 4.16. Farklı sıcaklıklarda depolama süresince domates salçasının titrasyon asitliği değerlerindeki değişimler.....	38

## ŞEKİLLER

## Sayfa No

Şekil 3.1. Askorbik asit standart eğrisi.....	13
Şekil 4.1. Farklı sıcaklıklarda depolama süresince askorbik asit içeriğindeki değişim.....	22
Şekil 4.2. Domates salçasında askorbik asit kaybına ilişkin Arrhenius grafiği ( $E_a$ ).....	23
Şekil 4.3. Farklı sıcaklıklarda depolama süresince HMF içeriğindeki değişim.....	26
Şekil 4.4. Domates salçasında HMF oluşumuna ilişkin Arrhenius grafiği ( $E_a$ ).....	28
Şekil 4.5. Farklı sıcaklıklarda depolama süresince renk değerlerindeki değişim ( $\Delta E$ ).....	33
Şekil 4.6. Domates salçasında renk değişimine ( $\Delta E$ ) ilişkin Arrhenius grafiği ( $E_a$ ).....	34

## ÖZGEÇMİŞ

### KİŞİSEL BİLGİLER

**Adi Soyadı:** Esin YAPRAK APUHAN

**Doğum Yeri:** Bozüyük

**Doğum Tarihi:** 16/10/1979

### EĞİTİM DURUMU:

**Lisans:** Ege Üniversitesi mühendislik Fakültesi Gıda Mühendisliği 2001

**Yüksek Lisans:** Anadolu Üniversitesi İşletme Yönetimi-Tezsiz 2004

**Bildiği Yabancı Diller:** İngilizce

### BİLİMSEL FAALİYETLERİ:

#### **Bildiriler – Uluslararası - Ulusal**

Uysal Pala, C., Apuhan, E., Kırca Toklucu, A. ve Karagül Yüceer, Y. 2010. Geleneksel Yöntemlerle Üretilen Domates Salçalarının Fiziksel, Kimyasal ve Duyusal Özellikleri. 1. Uluslararası Adriyatikten Kafkaslara Geleneksel Gıdalar Sempozyumu 15-17 Nisan, Tekirdağ, Bildiri Kitabı Sf: 601.

### İŞ DENEYİMİ:

**2001 – 2004:** Ömür Yemek Sanayi – Kalite Güvence Sorumlusu

**2004 – 2007:** Demko Demirci Konservecilik A.Ş. – Kalite Kontrol Şefi

**2007 – 2009:** Benzerler Gıda A.Ş. – Kalite Kontrol Müdürü

**2009 – Halen:** Fabrika Müdür V.

### İLETİŞİM:

**e-posta:** esinyaprak@gmail.com