

**İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**GAMA IŞINLARI VE MODİFİYE ATMOSFERDE AMBALAJLAMANIN BAZI  
BAHARATLARIN STERİLİZASYONU VE KALİTESİ ÜZERİNE ETKİLERİ**

**DOKTORA TEZİ**

**Celale KIRKIN**

**Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Gıda Mühendisliği Programı**

**EYLÜL 2015**



**İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**GAMA IŞINLARI VE MODİFİYE ATMOSFERDE AMBALAJLAMANIN BAZI  
BAHARATLARIN STERİLİZASYONU VE KALİTESİ ÜZERİNE ETKİLERİ**

**DOKTORA TEZİ**

**Celale KIRKIN  
(506092502)**

**Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Gıda Mühendisliği Programı**

**Tez Danışmanı: Prof. Dr. Gürbüz GÜNEŞ**

**EYLÜL 2015**



İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 506092502 numaralı Doktora Öğrencisi Celale KIRKIN, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “GAMA IŞINLARI VE MODİFİYE ATMOSFERDE AMBALAJLAMANIN BAZI BAHARATLARIN STERİLİZASYONU VE KALİTESİ ÜZERİNE ETKİLERİ” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

**Tez Danışmanı :**      **Prof. Dr. Gürbüz GÜNEŞ**      .....

İstanbul Teknik Üniversitesi

**Jüri Üyeleri:**      **Prof. Dr. Necla ARAN**      .....

İstanbul Teknik Üniversitesi

**Prof. Dr. Cengiz CANER**      .....

Çanakkale On Sekiz Mart Üniversitesi

**Doç. Dr. Esra ÇAPANOĞLU GÜVEN**      .....

İstanbul Teknik Üniversitesi

**Dr. Nihat ÖZCAN**      .....

TÜBİTAK

**Teslim Tarihi :**      **6 Ağustos 2015**

**Savunma Tarihi :**      **11 Eylül 2015**



## ÖNSÖZ

Tez çalışmam boyunca bana zaman ayırarak, yardım ve katkılarını esirgemeyen, danışmanım Prof. Dr. Gürbüz Güneş'e teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca tez izleme jürimde bulunan Prof. Dr. Necla Aran'a ve Prof. Dr. Cengiz Caner'e teşekkür ederim.

Çalışmamın bir kısmını laboratuvarını ziyaret ederek gerçekleştirmeme izin veren Monash Üniversitesi, Kimya Bölümü öğretim üyesi Prof. Philip J Marriott'a ve öğrencilerine Dr Blagoj Mitrevski başta olmak üzere teşekkür ederim. Duyusal analiz panellerine zaman ayırarak katılım gösteren Gıda Mühendisliği Bölümü araştırma görevlisi ve öğrencilerine teşekkür ederim.

Doktora eğitimim sırasında bursiyeri bulunduğum TÜBİTAK'a teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca, doktora çalışmam sırasında yurtdışı bursu sağlayan İTÜ Geliştirme Vakfı ve Tinçel Vakfı'na teşekkür ederim. Bu çalışmaya İTÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından maddi destek sağlanmıştır.

Bu çalışma sırasında manevi destekleri ile yanımda olan Esra, Zeynep, Nalan Abla ve tüm çalışma arkadaşlarıma teşekkür ederim. Vermiş olduğu moral ve motivasyon desteği için Coşar'a, eğitimim ve hayatım boyunca sonsuz destekleri için anneme ve babama teşekkürlerimi sunarım.

Eylül 2015

Celale Kırkın  
(Gıda Y. Mühendisi)





## İÇİNDEKİLER

### Sayfa

ÖNSÖZ.....	v
İÇİNDEKİLER .....	vii
KISALTMALAR .....	xi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xv
ÖZET.....	xix
SUMMARY .....	xxi
1. GİRİŞ .....	1
2. LİTERATÜR ÖZETİ .....	3
2.1 Baharatlar .....	3
2.1.1 Kekik ( <i>Thymus vulgaris</i> L.) .....	4
2.1.2 Biberiye ( <i>Rosmarinus officinalis</i> L.).....	5
2.1.3 Karabiber ( <i>Piper nigrum</i> L.) .....	5
2.1.4 Kimyon ( <i>Cuminum cyminum</i> L.).....	6
2.2 Baharatların Uçucu Yağları ve Aktif Bileşenleri .....	7
2.2.1 Kekik .....	9
2.2.2 Biberiye .....	9
2.2.3 Karabiber.....	10
2.2.4 Kimyon.....	10
2.3 Baharatların Antioksidan Özellikleri .....	11
2.3.1 Kekik .....	13
2.3.2 Biberiye .....	14
2.3.3 Karabiber.....	14
2.3.4 Kimyon.....	14
2.4 Baharatların Antimikrobiyal Özellikleri .....	15
2.4.1 Kekik .....	17
2.4.2 Biberiye .....	17
2.4.3 Karabiber.....	18
2.4.4 Kimyon.....	18
2.5 Baharatların Sterilizasyonu .....	19
2.6 Işınlama .....	20
2.6.1 Baharatların ışınlanması.....	23
2.7 Modifiye Atmosferde Ambalajlama.....	24
2.8 Modifiye Atmosferde Ambalajlama ve Işınlamanın Birlikte Kullanılması .....	25
3. MATERYAL VE METOT .....	27
3.1 Materyal .....	27
3.2 Örneklerin Ambalajlanması, Işınlanması ve Depolama.....	27
3.3 Gaz Ölçümleri .....	28
3.4 Mikrobiyal Sayımlar .....	28
3.5 Renk Ölçümü.....	29

3.6 Duyusal Analiz .....	29
3.7 Uçucu Yağların Elde Edilmesi .....	29
3.8 Baharat Ekstraktlarının Elde Edilmesi .....	30
3.9 Uçucu Yağ Bileşenlerinin Karakterizasyonu .....	30
3.9.1 GC-MS analizi.....	31
3.9.2 GC×GC-FID analizi .....	31
3.9.3 GC×GC-Q-TOFMS analizi .....	32
3.10 Antioksidan Aktivite .....	33
3.10.1 Toplam fenolik madde analizi .....	33
3.10.2 2,2-diphenyl-2-picrylhydrazyl (DPPH) radikal yakalama aktivitesi.....	34
3.10.3 Demir indirgeyici antioksidan gücü (FRAP).....	34
3.10.4 β-karoten-linoleik asit testi.....	35
3.11 Antimikrobiyal Aktivite .....	36
3.12 İstatistiksel analiz .....	36
<b>4. BULGULAR VE TARTIŞMA .....</b>	<b>37</b>
4.1 Gama-Işınlama ve Modifiye Atmosferde Ambalajlamanın Baharatların Kalitesi ve Uçucu Yağlarına Etkisi.....	37
4.1.1 Gaz ölçümleri .....	37
4.1.2 Mikrobiyal kalite .....	37
4.1.3 Renk.....	38
4.1.4 Uçucu yağ verimi .....	40
4.1.5 Uçucu yağ profili.....	42
4.1.6 Işınlanmış baharatların uçucu yağlarının iki-boyutlu gaz kromatografisi ile analizi.....	45
4.1.7 Sonuçlar.....	51
4.2 Gama-Işınlama ve Modifiye Atmosferde Ambalajlamanın Baharat Uçucu Yağ ve Ekstraktlarının Antioksidan ve Antimikrobiyal Özelliklerine Etkileri.....	52
4.2.1 Gaz ölçümleri .....	52
4.2.2 Uçucu yağ verimi .....	53
4.2.3 Toplam fenolik madde içeriği .....	53
4.2.4 DPPH radikali ya kalama aktivitesi.....	56
4.2.5 Demir indirgeyici antioksidan gücü (FRAP).....	58
4.2.6 β-karoten-linoleik asit testi.....	60
4.2.7 Antimikrobiyal aktivite .....	61
4.2.8 Sonuçlar.....	65
4.3 Gama-Işınlama ve Modifiye Atmosferde Ambalajlamanın Baharatların Depolama Sırasındaki Kalitesine Etkileri .....	66
4.3.1 Gaz ölçümleri .....	66
4.3.2 Mikrobiyal kalite .....	66
4.3.3 Renk ölçümü.....	68
4.3.4 Uçucu yağ verimi .....	71
4.3.5 Duyusal analiz .....	72
4.3.6 Toplam fenolik madde içeriği .....	75
4.3.7 DPPH radikali yakalama aktivitesi.....	75
4.3.8 Demir indirgeyici antioksidan gücü (FRAP).....	78
4.3.9 β-karoten-linoleik asit testi.....	79
4.3.10 Antimikrobiyal aktivite .....	81
4.3.11 Sonuçlar.....	84
<b>5. ELDE EDİLEN SONUÇLARIN GENEL DEĞERLENDİRMESİ.....</b>	<b>85</b>
<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>87</b>

<b>EKLER.....</b>	<b>101</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>121</b>



## KISALTMALAR

<b>%AA</b>	: Yüzde Antioksidan Aktivitesi
<b>ABTS</b>	: 2,2'-azino-bis(3-ethylbenzothiazoline-6-sulphonic acid
<b>AOAC</b>	: Official Methods of Analysis
<b>DMSO</b>	: Dimetil sülfoksit
<b>DPPH</b>	: 2,2-diphenyl-2-picrylhydrazyl
<b>DRBC</b>	: Dichloran Rose Bengal Chloramphenicol
<b>EVOH</b>	: Etilen Vinil Alkol
<b>FDA</b>	: Food and Drug Administration
<b>FID</b>	: Alev İyonizasyon Dedektörü
<b>FRAP</b>	: Demir İndirgeyici Antioksidan Gücü
<b>GAE</b>	: Gallik Asit Eşdeğeri
<b>GC</b>	: Gaz Kromatografisi
<b>kob</b>	: koloni oluşturan birim
<b>LDPE</b>	: Düşük Yoğunluklu Polietilen
<b>MAA</b>	: Modifiye Atmosferde Paketleme
<b>MBK</b>	: Minimum Bakterisidal Konsantrasyon
<b>MHA</b>	: Mueller Hinton Agar
<b>MHB</b>	: Mueller Hinton Broth
<b>MİK</b>	: Minimum İnhibisyon Konsantrasyonu
<b>MS</b>	: Kütle Spektrometresi
<b>NCCLS</b>	: National Committee for Clinical Laboratory Standards
<b>NIST</b>	: National Institute of Standards and Technology
<b>PCA</b>	: Plate Count Agar
<b>PE</b>	: Polietilen
<b>PET</b>	: Polietilen tetraftalat
<b>Q-TOFMS</b>	: Kuadrupol Uçuş Zamanlı Kütle Spektrometresi
<b>SDA</b>	: Sabouraud Dekstroz Agar
<b>SDB</b>	: Sabouraud Dekstroz Brot
<b>TE</b>	: Trolox Eşdeğeri
<b>tr</b>	: Alıkonma süresi
<b>UV</b>	: Ultraviyole



## ÇİZELGE LİSTESİ

### Sayfa

<b>Çizelge 2.1</b> : Çeşitli baharatların en fazla miktarda içerdiği aktif bileşikler (Takemasa ve Hirasa, 1998). .....	7
<b>Çizelge 2.2</b> : Çeşitli baharatların yaygın olarak içerdiği antioksidan bileşikler. ....	13
<b>Çizelge 2.3</b> : Uçucu yağ bileşenlerinin bazı patojenlere karşı MİK ( $\mu\text{L}/\text{mL}$ ) değerleri (Burt (2004)'den uyarlanmıştır). .....	16
<b>Çizelge 2.4</b> : Işınlama kaynaklarının özellikleri (Kilcast, 1995). .....	21
<b>Çizelge 2.5</b> : Çeşitli ülkeler tarafından baharatların dekontaminasyon amacıyla ışınlanmasına izin verilen dozlar. ....	23
<b>Çizelge 3.1</b> : Toplam fenolik madde analizlerinde kullanılan uçucu yağ ( $\text{mL}/\text{L}$ ) ve ekstrakt ( $\text{g}/\text{L}$ ) konsantrasyonları. ....	34
<b>Çizelge 3.2</b> : DPPH radikal yakalama aktivitesi analizlerinde kullanılan uçucu yağ ( $\text{mL}/\text{L}$ ) ve ekstrakt ( $\text{g}/\text{L}$ ) konsantrasyonları. ....	34
<b>Çizelge 3.3</b> : FRAP analizlerinde kullanılan uçucu yağ ( $\text{mL}/\text{L}$ ) ve ekstrakt ( $\text{g}/\text{L}$ ) konsantrasyonları. ....	35
<b>Çizelge 4.1</b> : Işınlama öncesi (I.Ö.) ve sonrasında (I.S.) ambalaj içerisindeki gaz bileşimi (%). .....	37
<b>Çizelge 4.2</b> : Işınlama ve MAA'nın kekik, biberiye, karabiber ve kimyonun toplam canlı bakteri sayımına ( $\log \text{kob}/\text{g}$ ) etkileri. ....	38
<b>Çizelge 4.3</b> : Işınlama ve MAA'nın kekik, biberiye, karabiber ve kimyonun küf-maya sayımına ( $\log \text{kob}/\text{g}$ ) etkileri. ....	39
<b>Çizelge 4.4</b> : Işınlama ve modifiye atmosferde ambalajlamanın kekiğin uçucu yağ bileşimine (% alan) etkileri. ....	43
<b>Çizelge 4.5</b> : Işınlama ve modifiye atmosferde ambalajlamanın biberiyenin uçucu yağ bileşimine (% alan) etkileri. ....	44
<b>Çizelge 4.6</b> : Işınlama ve modifiye atmosferde ambalajlamanın karabiberin uçucu yağ bileşimine (% alan) etkileri. ....	46
<b>Çizelge 4.7</b> : Işınlama ve modifiye atmosferde ambalajlamanın kimyonun uçucu yağ bileşimine (% alan) etkileri. ....	47
<b>Çizelge 4.8</b> : Aerobik ambalajlanan (A) ışınlanmamış, (B) ışınlanmış (17 kGy) biberiye uçucu yağının kısmi gaz kromatogramı. Işınlama öncesi ve ışınlama sonrası uçucu yağda tespit edilen birinci bileşene ait pik özellikleri. ....	48
<b>Çizelge 4.9</b> : Işınlama öncesi ve ışınlama sonrası uçucu yağda tespit edilen ikinci bileşene ait pik özellikleri. ....	49
<b>Çizelge 4.10</b> : Işınlama öncesi ve ışınlama sonrası uçucu yağda tespit edilen üçüncü bileşene ait pik özellikleri. ....	50
<b>Çizelge 4.11</b> : Baharatların ışınlama öncesi (IÖ) ve ışınlama sonrası (IS) ambalaj gaz bileşimleri (%). .....	53
<b>Çizelge 4.12</b> : Gama ışınlama ve modifiye atmosferde ambalajlamanın baharat uçucu yağlarının minimum inhibitör konsantrasyonuna ( $\mu\text{L}/\text{mL}$ ) ve	

minimum bakterisidal/fungisidal konsantrasyonuna ( $\mu\text{L}/\text{mL}$ ) etkileri.	63
<b>Çizelge 4.13 :</b> Gama ışınlama ve modifiye atmosferde ambalajlamanın baharat ekstraktlarının minimum inhibitör konsantrasyonuna ( $\text{mg}/\text{mL}$ ) ve minimum bakterisidal/fungisidal konsantrasyonuna ( $\text{mg}/\text{mL}$ ) etkileri.	64
<b>Çizelge 4.14 :</b> Işınlama öncesi (IÖ), sonrası (IS) ve depolama sonundaki ambalaj gaz bileşimleri (% $\text{O}_2$ ve % $\text{N}_2$ ).	67
<b>Çizelge 4.15 :</b> Işınlama ve modifiye atmosfer ambalajlamanın depolama sırasında baharatların toplam aerobik mezofilik bakteri sayımına ( $\log \text{kob}/\text{g}$ ) etkileri.	67
<b>Çizelge 4.16 :</b> Işınlama ve modifiye atmosfer ambalajlamanın depolama sırasında baharatların küf-maya sayımına ( $\log \text{kob}/\text{g}$ ) etkileri.	68
<b>Çizelge 4.17 :</b> Işınlama ve modifiye atmosfer ambalajlamanın depolama sırasında kekik, biberiye, karabiber ve kimyonun uçucu yağ verimine ( $\text{mL}/100\text{g}$ ) etkileri.	71
<b>Çizelge 4.18 :</b> Gama ışınlama ve modifiye atmosferde ambalajlamanın depolama sırasında kekiğin uçucu yağının minimum inhibitör konsantrasyonuna ( $\mu\text{L}/\text{mL}$ ) ve minimum bakterisidal/fungisidal konsantrasyonuna ( $\mu\text{L}/\text{mL}$ ) etkileri.	82
<b>Çizelge 4.19 :</b> Gama ışınlama ve modifiye atmosferde ambalajlamanın depolama sırasında biberiyenin uçucu yağının minimum inhibitör konsantrasyonuna ( $\mu\text{L}/\text{mL}$ ) ve minimum bakterisidal/fungisidal konsantrasyonuna ( $\mu\text{L}/\text{mL}$ ) etkileri.	82
<b>Çizelge 4.20 :</b> Gama ışınlama ve modifiye atmosferde ambalajlamanın depolama sırasında karabiberin uçucu yağının minimum inhibitör konsantrasyonuna ( $\mu\text{L}/\text{mL}$ ) ve minimum bakterisidal/fungisidal konsantrasyonuna ( $\mu\text{L}/\text{mL}$ ) etkileri.	83
<b>Çizelge 4.21 :</b> Gama ışınlama ve modifiye atmosferde ambalajlamanın depolama sırasında kimyonun uçucu yağının minimum inhibitör konsantrasyonuna ( $\mu\text{L}/\text{mL}$ ) ve minimum bakterisidal/fungisidal konsantrasyonuna ( $\mu\text{L}/\text{mL}$ ) etkileri.	83



## ŞEKİL LİSTESİ

### Sayfa

Şekil 2.1 : Geleneksel (A) ve alternatif (B ve C) baharat üretim aşamaları (kesikli çizgiler ile gösterilen basamak mecburi değildir), Schweiggert ve diğ. (2007)'den uyarlanmıştır.....	4
Şekil 2.2 : Kekik ("Thyme," n.d.).....	5
Şekil 2.3 : Biberiye (Kitsteiner, 2013).....	5
Şekil 2.4 : Karabiber ( <i>Piper nigrum</i> ) (Duke, 2002).....	6
Şekil 2.5 : Kimyon ("Cumin," n.d.).....	6
Şekil 2.6 : Baharat uçucu yağlarında yaygın olarak bulunan bazı hidrokarbonlar (Zachariah ve Leela, 2006). ....	8
Şekil 2.7 : Flavonoidlerin yapıları (Rice-Evans ve diğ., 1997). ....	12
Şekil 2.8 : Radura sembolü.....	22
Şekil 2.9 : Modifiye atmosfer ambalajlama sistemi, Gunes ve Kirkin (2012)'den uyarlanmıştır. ....	25
Şekil 3.1 : Hidrodistilasyon düzeneği (A) ve Clevenger aparatı (B). ....	30
Şekil 3.2 : GC×GC-FID analizinde kullanılan GC fırın tasarımı. ....	32
Şekil 4.1 : Işınlama ve MAA'nın (●)kekik, (■)biberiye, (▲) karabiber ve (▼) kimyonun L* değerlerine etkisi. ....	39
Şekil 4.2 : Işınlama ve MAA'nın (●)kekik, (■)biberiye, (▲) karabiber ve (▼) kimyonun a* değerlerine etkisi. ....	40
Şekil 4.3 : Işınlama ve MAA'nın (●)kekik, (■)biberiye, (▲) karabiber ve (▼) kimyonun b* değerlerine etkisi.....	40
Şekil 4.4 : Işınlama ve MAA'nın (A) kekiğin, (B) biberiyenin, (C) karabiberin ve (D) kimyonun uçucu yağ verimine etkisi. ....	41
Şekil 4.5 : %100 N <sub>2</sub> ile ambalajlanan (A) ışınlanmamış, (B) ışınlanmış (17 kGy) biberiye uçucu yağının kısmi gaz kromatogramı. ....	48
Şekil 4.6 : Aerobik ambalajlanan (A) ışınlanmamış, (B) ışınlanmış (17 kGy) biberiye uçucu yağının kısmi gaz kromatogramı. ....	48
Şekil 4.7 : Kekik uçucu yağının (A) tek boyutlu GC ve (B) GC×GC ile elde edilen gaz kromatogramları. ....	51
Şekil 4.8 : Işınlanmış (17 kGy) (A) biberiye, (B) karabiber, (C) kekik ve (D) kimyon baharatlarının uçucu yağlarının kısmi gaz kromatogramlarındaki bileşen 1, 2 ve 3'e ait pikler.....	51
Şekil 4.9 : Işınlama ve MAA'nın baharatların uçucu yağ verimine etkisi. ....	54
Şekil 4.10 : Işınlama ve ambalajlamanın baharat uçucu yağlarının toplam fenolik madde içeriğine etkileri. ....	54
Şekil 4.11 : Işınlama ve ambalajlamanın baharat ekstraktlarının toplam fenolik madde içeriğine etkileri. ....	55
Şekil 4.12 : Işınlama ve ambalajlamanın baharat uçucu yağlarının DPPH radikali yakalama aktivitesine etkileri. ....	56

<b>Şekil 4.13</b> : Işınlama ve ambalajlamanın baharat ekstraktlarının DPPH radikali yakalama aktivitesine etkileri. ....	57
<b>Şekil 4.14</b> : Işınlama ve ambalajlamanın baharat uçucu yağlarının FRAP değerlerine etkileri. ....	59
<b>Şekil 4.15</b> : Işınlama ve ambalajlamanın baharat ekstraktlarının FRAP değerlerine etkileri. ....	59
<b>Şekil 4.16</b> : Işınlama ve ambalajlamanın baharat uçucu yağlarının % antioksidan aktivitesine ( $\beta$ -karoten-linoleik asit oksidasyonu) etkileri. ....	60
<b>Şekil 4.17</b> : Işınlama ve ambalajlamanın baharat ekstraktlarının % antioksidan aktivitesine ( $\beta$ -karoten-linoleik asit oksidasyonu) etkileri. ....	61
<b>Şekil 4.18</b> : Işınlama ve MAA'nın (●)kekik, (■)biberiye, (▲) karabiber ve (▼) kimyonun depolama öncesi (0. ay) ve depolama sonrası (6. ay) L* değerlerine etkisi. ....	69
<b>Şekil 4.19</b> : Işınlama ve MAA'nın (●)kekik, (■)biberiye, (▲) karabiber ve (▼) kimyonun depolama öncesi (0. ay) ve depolama sonrası (6. ay) a* değerlerine etkisi. ....	69
<b>Şekil 4.20</b> : Işınlama ve MAA'nın (●)kekik, (■)biberiye, (▲) karabiber ve (▼) kimyonun depolama öncesi (0. ay) ve depolama sonrası (6. ay) b* değerlerine etkisi. ....	70
<b>Şekil 4.21</b> : Işınlama ve MAA'nın depolama sırasında baharatların koku özelliklerine etkisi. ....	72
<b>Şekil 4.22</b> : Işınlama ve MAA'nın depolama sırasında baharatların renk yoğunluğuna etkisi. ....	73
<b>Şekil 4.23</b> : Işınlama ve MAA'nın depolama sırasında baharatların tüm izlenimine etkisi. ....	74
<b>Şekil 4.24</b> : Işınlama ve MAA'nın depolama sırasında baharatların uçucu yağlarının toplam fenol içeriğine etkisi. ....	76
<b>Şekil 4.25</b> : Işınlama ve MAA'nın depolama sırasında baharatların uçucu yağlarının DPPH radikali yakalama aktivitesine etkisi. ....	77
<b>Şekil 4.26</b> : Işınlama ve MAA'nın depolama sırasında baharatların uçucu yağlarının FRAP değerlerine etkisi. ....	78
<b>Şekil 4.27</b> : Işınlama ve MAA'nın depolama sırasında baharatların uçucu yağlarının % antioksidan aktivitesine ( $\beta$ -karoten-linoleik asit oksidasyonu) etkileri. ....	80
<b>Şekil A.1</b> : $\alpha$ -pinen için kalibrasyon eğrisi (Ac: bileşenin pik alanı, Ais: iç standardın pik alanı). ....	102
<b>Şekil A.2</b> : $\delta$ -3-karen için kalibrasyon eğrisi için kalibrasyon eğrisi (Ac: bileşenin pik alanı, Ais: iç standardın pik alanı). ....	102
<b>Şekil A.3</b> : 1,8-sineol için kalibrasyon eğrisi (Ac: bileşenin pik alanı, Ais: iç standardın pik alanı). ....	102
<b>Şekil A.4</b> : $\gamma$ -terpinen için kalibrasyon eğrisi (Ac: bileşenin pik alanı, Ais: iç standardın pik alanı). ....	102
<b>Şekil A.5</b> : Kuminaldehit için kalibrasyon eğrisi (Ac: bileşenin pik alanı, Ais: iç standardın pik alanı). ....	103
<b>Şekil A.6</b> : Timol için kalibrasyon eğrisi (Ac: bileşenin pik alanı, Ais: iç standardın pik alanı). ....	103
<b>Şekil A.7</b> : $\beta$ -karyofilen için kalibrasyon eğrisi (Ac: bileşenin pik alanı, Ais: iç standardın pik alanı). ....	103
<b>Şekil B.1</b> : Kekik uçucu yağına ait örnek kromatogram. ....	104
<b>Şekil B.2</b> : Biberiye uçucu yağına ait örnek kromatogram. ....	104

<b>Şekil B.3</b> : Karabiber uçucu yağına ait örnek kromatogram. ....	105
<b>Şekil B.4</b> : Kimyon uçucu yağına ait örnek kromatogram. ....	105
<b>Şekil C.1</b> : Biberiye uçucu yağının 2D kromatogramı (MAA, 0 kGy). ....	106
<b>Şekil C.2</b> : Karabiber uçucu yağının 2D kromatogramı (MAA, 0 kGy). ....	106
<b>Şekil C.3</b> : Kekik uçucu yağının 2D kromatogramı (MAA, 0 kGy). ....	106
<b>Şekil C.4</b> : Kimyon uçucu yağının 2D kromatogramı (MAA, 0 kGy). ....	107
<b>Şekil C.5</b> : Biberiye uçucu yağının kısmi 2D kromatogramı (MAA, 0 kGy). ....	107
<b>Şekil C.6</b> : Biberiye uçucu yağının kısmi 2D kromatogramı (AA, 0 kGy). ....	107
<b>Şekil C.7</b> : Biberiye uçucu yağının kısmi 2D kromatogramı (MAA, 7 kGy). ....	108
<b>Şekil C.8</b> : Biberiye uçucu yağının kısmi 2D kromatogramı (AA, 7 kGy). ....	108
<b>Şekil C.9</b> : Biberiye uçucu yağının kısmi 2D kromatogramı (MAA, 12 kGy). ....	108
<b>Şekil C.10</b> : Biberiye uçucu yağının kısmi 2D kromatogramı (AA, 12 kGy). ....	109
<b>Şekil C.11</b> : Biberiye uçucu yağının kısmi 2D kromatogramı (MAA, 17 kGy). ...	109
<b>Şekil C.12</b> : Biberiye uçucu yağının kısmi 2D kromatogramı (AA, 17 kGy). ....	109
<b>Şekil C.13</b> : Karabiber uçucu yağının kısmi 2D kromatogramı (MAA, 0 kGy). ...	110
<b>Şekil C.14</b> : Karabiber uçucu yağının kısmi 2D kromatogramı (AA, 0 kGy). ....	110
<b>Şekil C.15</b> : Karabiber uçucu yağının kısmi 2D kromatogramı (MAA, 7 kGy). ...	110
<b>Şekil C.16</b> : Karabiber uçucu yağının kısmi 2D kromatogramı (AA, 7 kGy). ....	111
<b>Şekil C.17</b> : Karabiber uçucu yağının kısmi 2D kromatogramı (MAA, 12 kGy). ..	111
<b>Şekil C.18</b> : Karabiber uçucu yağının kısmi 2D kromatogramı (AA, 12 kGy). ....	111
<b>Şekil C.19</b> : Karabiber uçucu yağının kısmi 2D kromatogramı (MAA, 17 kGy). ..	112
<b>Şekil C.20</b> : Karabiber uçucu yağının kısmi 2D kromatogramı (AA, 17 kGy). ....	112
<b>Şekil C.21</b> : Kekik uçucu yağının kısmi 2D kromatogramı (MAA, 0 kGy). ....	112
<b>Şekil C.22</b> : Kekik uçucu yağının kısmi 2D kromatogramı (AA, 0 kGy). ....	113
<b>Şekil C.23</b> : Kekik uçucu yağının kısmi 2D kromatogramı (MAA, 7 kGy). ....	113
<b>Şekil C.24</b> : Kekik uçucu yağının kısmi 2D kromatogramı (AA, 7 kGy). ....	113
<b>Şekil C.25</b> : Kekik uçucu yağının kısmi 2D kromatogramı (MAA, 12 kGy). ....	114
<b>Şekil C.26</b> : Kekik uçucu yağının kısmi 2D kromatogramı (AA, 12 kGy). ....	114
<b>Şekil C.27</b> : Kekik uçucu yağının kısmi 2D kromatogramı (MAA, 17 kGy). ....	114
<b>Şekil C.28</b> : Kekik uçucu yağının kısmi 2D kromatogramı (AA, 17 kGy). ....	115
<b>Şekil C.29</b> : Kimyon uçucu yağının kısmi 2D kromatogramı (MAA, 0 kGy). ....	115
<b>Şekil C.30</b> : Kimyon uçucu yağının kısmi 2D kromatogramı (AA, 0 kGy). ....	115
<b>Şekil C.31</b> : Kimyon uçucu yağının kısmi 2D kromatogramı (MAA, 7 kGy). ....	116
<b>Şekil C.32</b> : Kimyon uçucu yağının kısmi 2D kromatogramı (AA, 7 kGy). ....	116
<b>Şekil C.33</b> : Karabiber uçucu yağının kısmi 2D kromatogramı (MAA, 12 kGy). ..	116
<b>Şekil C.34</b> : Kimyon uçucu yağının kısmi 2D kromatogramı (AA, 12 kGy). ....	117
<b>Şekil C.35</b> : Kimyon uçucu yağının kısmi 2D kromatogramı (MAA, 17 kGy). ....	117
<b>Şekil C.36</b> : Kimyon uçucu yağının kısmi 2D kromatogramı (AA, 17 kGy). ....	117
<b>Şekil D.1</b> : Duyusal analizlerde kullanılan form örneği. ....	118
<b>Şekil E.1</b> : Uçucu yağların toplam fenolik madde analizlerinde kullanılan kalibrasyon eğrisi. ....	119
<b>Şekil E.2</b> : Metanol ekstraktlarının toplam fenolik madde analizlerinde kullanılan kalibrasyon eğrisi. ....	119
<b>Şekil E.3</b> : Uçucu yağların DPPH analizlerinde kullanılan kalibrasyon eğrisi. ....	119
<b>Şekil E.4</b> : Metanol ekstraktlarının DPPH analizlerinde kullanılan kalibrasyon eğrisi. ....	120
<b>Şekil E.5</b> : Uçucu yağların FRAP analizlerinde kullanılan kalibrasyon eğrisi. ....	120
<b>Şekil E.6</b> : Metanol ekstraktlarının FRAP analizlerinde kullanılan kalibrasyon eğrisi. ....	120



## GAMA IŞINLARI VE MODİFİYE ATMOSFERDE AMBALAJLAMANIN BAZI BAHARATLARIN STERİLİZASYONU VE KALİTESİ ÜZERİNE ETKİLERİ

### ÖZET

Baharatlar, gıdaların renk ve lezzetini artırmak amacıyla dünya mutfaklarında sıklıkla kullanılmaktadır. Baharatların mikrobiyolojik açıdan çok yüksek kontaminasyona sahip olmaları eklendikleri gıdaların güvenliği açısından sorun yaratabilmektedir. Dolayısıyla baharatların uygun yöntemlerle sterilize edilmeleri gerekmektedir. Gama ışınlama baharat sterilizasyonunda en çok kullanılan yöntemlerden biridir. Ancak, ışınlama çeşitli gıdalarda oksidasyon ve renk kaybı gibi istenmeyen yan etkilere yol açabilmektedir. Bu yan etkilerin azaltılmasında ışınlamanın modifiye atmosferde ambalajlama (MAA) ile birlikte kullanımı etkili olabilmektedir.

Çalışmanın ilk bölümünde toz formdaki kekik (*Thymus vulgaris*), biberiye (*Rosmarinus officinalis*), karabiber (*Piper nigrum*) ve kimyon (*Cuminum cyminum*) hava (aerobik ambalajlama, AA) veya %100 N<sub>2</sub> (%0 O<sub>2</sub>, modifiye atmosfer ambalajlama, MAA) ile ambalajlanmış ve 7 kGy, 12 kGy ve 17 kGy dozlarda ışınlanmıştır. Kontrol olarak ışınlanmamış örnekler kullanılmıştır. Örnekler mikrobiyal kalite, renk ve uçucu yağ verimlerine göre değerlendirilmiştir. Uçucu yağ profilindeki değişimler GC-MS ve iki boyutlu gaz kromatografisi (GC×GC-FID ve GC×GC-Q-TOFMS) ile incelenmiştir.

Gama-ışınlamanın mikrobiyal yükü azaltmada tek başına yeterli olduğu, ancak MAA ile birlikte kullanımının bazı avantajlar sağladığı görülmüştür. Küf-maya ve toplam mezofilik aerobik bakteri sayımları sırasıyla 7 kGy ve 12 kGy ışınlamadan sonra 1 log kob/g seviyesinin altına düşmüştür. Işınlama biberiye ve karabiberde renk kaybına neden olmuş, ancak MAA'nın karabiberdeki renk kaybını azalttığı görülmüştür. Karabiber ve kimyonun uçucu yağ verimleri MAA'da daha yüksek ölçülmüştür. Modifiye atmosferde ambalajlanan örneklerin monoterpen içeriklerinin daha yüksek, oksijenli bileşen ve seskuyiterpen içeriklerinin ise daha düşük olduğu görülmüştür. Ayrıca, modifiye atmosferde ambalajlanan örneklerin uçucu yağ bileşenlerindeki azalmanın daha düşük olduğu görülmüştür.

Uçucu yağ bileşenlerindeki değişim ayrıca GC×GC analizi ile de incelenmiş, 2 boyutlu kromatogramlar sayesinde ışınlama sonrasında bazı yeni piklerin oluştuğu ya da mevcut piklerin miktarında artış olduğu görülmüştür. Bu piklerden üç tanesinin üzerinde durulmuş ve bunlardan ikisi GC×GC-Q-TOFMS ile 4-(1-methylethyl)-1,3-cyclohexadiene-1-methanol ve 2-carene-10-al şeklinde yaklaşık olarak tanımlanmıştır. Diğer pikin ise miktarında artış görülmüş ve GC×GC-FID ile dış standart kullanılarak kuminaldehit olarak tanımlanmış, TOFMS ile de doğrulanmıştır. Elde edilen bu piklerin tek boyutlu GC ile de elde edilebilmesinin neredeyse imkansız olduğu ve GC×GC yönteminin bu tür örneklerin analizinde avantaj sağladığı görülmüştür.

Çalışmanın ikinci bölümünde ise söz konusu baharatlar hava veya modifiye atmosfer ortamında ambalajlandıktan sonra 6 kGy ve 14 kGy dozlarında ışınlanmış, ışınlanmayan örnekler ise kontrol olarak kullanılmıştır. Uçucu yağlar ve metanol ekstraktları elde edildikten sonra ışınlama ve MAA'nın toplam fenolik madde içeriği, DPPH radikal yakalama aktivitesi, FRAP ve %AA ( $\beta$ -karoten-linoleik asit testi) değerlerine etkileri incelenmiştir. Ayrıca uçucu yağ ve ekstraktların *Bacillus cereus*, *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus* ve *Aspergillus niger* mikroorganizmalarına karşı minimum inhibisyon konsantrasyonları (MİK) incelenmiştir.

Işınlamanın uçucu yağ ve ekstraktların antioksidan ve antimikrobiyal aktivitesini genellikle artırdığı görülmüştür. Karabiber uçucu yağı ve kimyon ekstraktının toplam fenol içeriği ışınlama ile artarken, biberiye uçucu yağında azalmıştır. Biberiye, karabiber ve kimyon uçucu yağları ile kekik ekstraktının DPPH yakalama aktivitesi ışınlama ile artış eğilimi göstermiştir. Baharat ekstraktlarının FRAP değerlerinde de artış görülmüştür. Karabiber uçucu yağının %AA değerlerinde ışınlama ile artış, kimyon uçucu yağında ise azalma gözlenmiştir. Aerobik ambalajlanmış örneklerin antioksidan değerleri genel olarak MAA uygulanmış örneklerden daha yüksek bulunmuştur. Kekik'in uçucu yağ ve ekstraktının antioksidan aktivitesinin diğerlerinden daha yüksek olduğu görülmüştür.

Kekik ve kimyon başta olmak üzere baharatların antimikrobiyal kapasitelerinde artış kaydedilmiştir. İncelenen mikroorganizmalar arasında *A. niger*'in uçucu yağlara en hassas olduğu görülmüştür. En hassas bakterinin ise *S. aureus* olduğu görülmüştür.

Çalışmanın son kısmında ise hava veya MAA (%100 N<sub>2</sub>) altında ambalajlanan baharatlar 6 ve 14 kGy dozda ışınlanmış ve altı ay boyunca oda sıcaklığında depolanmıştır. Işınlama ve MAA'nın depolama sırasında mikrobiyal kalite, renk değerleri, duyuşal özellikler, uçucu yağ verimi ve uçucu yağların antioksidan (toplam fenolik madde içeriği, ,2-difenil-2-pikrihidrazil (DPPH) radikal yakalama aktivitesi, demir indirgeyici antioksidan gücü (FRAP) ve  $\beta$ -karoten-linoleik asit testi) ve antimikrobiyal aktivitesine etkileri incelenmiştir.

Çalışmanın ilk kısmında olduğu gibi ışınlama depolama öncesi ve sonrasında mikrobiyal kalitenin korunumunu sağlamıştır. Renk kaybının depolama sırasında arttığı görülmüştür. Işınlamaya bağlı olarak da renk değişimlerinin olduğu ancak bu etkinin depolama sırasında ortadan kalktığı görülmüştür. Genel olarak, uçucu yağ verimi, toplam fenol içeriği, DPPH yakalama aktivitesi ve antimikrobiyal aktivite depolama sırasında azalmıştır. FRAP ve %AA değerlerinde ise depolama sonunda artış görülmüştür. Depolama başlangıcında ışınlama dozu ve ambalaj çeşidine bağlı olarak görülen değişimlerin depolama sonunda yok olduğu görülmüştür.

Sonuç olarak; kekik, biberiye, karabiber ve kimyonun ışınlama işleminden önce modifiye atmosferde ambalajlanması ile renk ve uçucu yağ içeriğinde görülen azalmaların önleneyeceği söylenebilir. Ayrıca elde edilen sonuçlar, GC×GC yönteminin baharatlarda ışınlamanın tespit edilebilmesi adına kullanılabileceği yönünde umut vericidir. Baharatların duyuşal özellikleri ışınlama, modifiye atmosferde ambalajlama ve depolamaya bağlı olarak genellikle değişim göstermemiştir. Işınlama, özellikle aerobik ambalajlanmış baharatları uçucu yağ ve ekstraktlarının antioksidan, modifiye atmosferde ambalajlanmış örneklerin ise antimikrobiyal aktivitelerini artırma eğilimi göstermiştir. Depolama çoğu kez uçucu yağ verimi, antioksidan ve antimikrobiyal aktivitede azalmaya yol açmakla birlikte, depolama başlangıcında ışınlama ve ambalaja bağlı değişimlerin zamanla ortadan kalktığı görülmüştür.

## THE EFFECTS OF GAMMA IRRADIATION AND MODIFIED ATMOSPHERE PACKAGING ON STERILIZATION AND QUALITY OF SOME SPICES

### SUMMARY

Spices are widely used in food recipes all over the world in order to enhance the color and flavor. Unfortunately, these products are very prone to microbial contamination and threaten the safety of the food they are added. Thus, a proper sterilization method, such as gamma irradiation should be used. Even though gamma irradiation is one of the most used methods in spice sterilization, it can result in oxidation and color loss in the food. Combination of irradiation with modified atmosphere packaging (MAP) can decrease the undesired effects of irradiation.

In the first part of the study; thyme (*Thymus vulgaris*), rosemary (*Rosmarinus officinalis*), black pepper (*Piper nigrum*) and cumin (*Cuminum cyminum*) in ground form were packaged under either ambient atmosphere (aerobic packaging, AP) or 100% N<sub>2</sub> (0% O<sub>2</sub>, modified atmosphere packaging, MAP). Packaged samples were irradiated at 7 kGy, 12 kGy and 17 kGy doses in an irradiation facility. Non-irradiated samples were used as control. Samples were evaluated according to their microbial quality, CIELAB color values (L\*, a\*, b\*) and essential oil yield. Changes in the essential oil profile were evaluated by one-dimensional gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) and two-dimensional comprehensive gas chromatography (GC×GC-FID and GC×GC-Q-TOFMS).

Gamma-irradiation alone was sufficient to decrease the bacterial load; however, the combination of irradiation with MAP was advantageous. Total mesophilic aerobic count and yeast-mold count were decreased to below 1 log cfu/g after irradiating at 12 kGy and 7 kGy, respectively. Irradiation caused color loss in rosemary and black pepper, but the application of MAP decreased the irradiation induced color loss in black pepper. The essential oil yield of black pepper and cumin were higher in MAP compared to AP. Thyme essential oil was mainly characterized by carvacrol, and rosemary essential oil was characterized by 1,8-cineole,  $\alpha$ -pinene and verbenone, respectively. The major compounds in black pepper were  $\beta$ -caryophyllene,  $\delta$ -3-carene and valencene. Cumin essential oil was mainly characterized by cumin aldehyde,  $\gamma$ -terpinene and safranal. Gamma-irradiation and O<sub>2</sub> content of the packages had varying effects on the essential oils of the spices. The changes in essential oil profile of aerobically packaged samples were higher compared to MAP. The monoterpene content in the essential oils of the modified atmosphere packaged samples were higher, whereas oxygenated component and sesquiterpene content were lower compared to aerobically packaged samples. The changes in essential oil content were lower in samples packaged without O<sub>2</sub>.

Differences in essential oil content were also evaluated by GC×GC analysis, and better separation and visualization were achieved by <sup>2</sup>D contour plots of new components

produced after irradiation. Two of the peaks emerged after irradiation of air-packaged (AP) samples at all doses (7, 12 and 17 kGy). These peaks were tentatively identified as 4-(1-methylethyl)-1,3-cyclohexadiene-1-methanol (CAS number 1413-55-4), and as 2-carene-10-al by using GC×GC accurate-mass time-of-flight mass spectrometry (TOFMS). In addition, a third peak increased in relative abundance after irradiation of the AP samples, and it was identified as cumin aldehyde by using a flame-ionization detector (FID) through comparison with an external standard and also confirmed by TOFMS identification. Although these changes were almost impossible to be noted in <sup>1</sup>D GC, GC×GC made more detailed analysis and more reliable comparison of samples possible. It can be said that comprehensive two-dimensional gas chromatography is a useful technology for the comparison of samples with minor differences and where potential volatile molecular changes in samples might not be known in advance. In this specific case, it will be valuable in future studies to detect the irradiation treatment of spices, or by extension, comparison of other samples through their volatile profiles. As the compounds that were the focus of this study were only detectable as resolved peaks in GC×GC, it can be used in the detection and separation of these components in other studies with essential oils.

It was observed that irradiation in the presence of oxygen may produce a number of new compounds, or alters the amount of existing compounds in the essential oils of spices. Some of the changes are initiated by oxidation under the effect of irradiation. The extent of changes in compounds attributable to oxidation were significantly lower or in some instances not detected in samples packaged under modified atmosphere.

In the second part of the study; the spices (thyme, rosemary, black pepper and cumin) in ground form were packaged aerobically or under 100% N<sub>2</sub> (MAP). Packaged samples were irradiated at 6 kGy or 14 kGy doses. Control samples were not irradiated. The essential oils of the samples were isolated by hydrodistillation, and methanolic extracts of the spices were also obtained. The changes in total phenolic content, 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH) radical scavenging activity, ferrus reducing antioxidant power (FRAP) and percent antioxidant activity (AA%) values (obtained by β-carotene-linoleic acid assay) were examined. The differences in antimicrobial activity was also evaluated by determining minimum inhibitory concentration (MIC) and minimum bactericidal/fungicidal concentration (MBC) against *Bacillus cereus*, *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus* and *Aspergillus niger*.

It was observed that gamma-irradiation increased the antioxidant and antimicrobial activities of the essential oils and the extracts of the spices. Total phenolic contents of black pepper essential oil and cumin extract were increased by irradiation, whereas it was decreased in rosemary essential oil. The DPPH radical scavenging activities of rosemary, black pepper and cumin essential oils as well as thyme extract followed an inclining pattern with increasing irradiation. Some increase due to irradiation in FRAP values of the extracts of all spices was noted. The AA% values of black pepper essential oil were increased with irradiation, where as a reduction with irradiation was observed cumin essential oil. It can be said that aerobic packaging enhanced the antioxidant activity. It was observed that irradiation increased antioxidant properties of aerobically packaged samples. It also noted that thyme essential oil and extract had greater antioxidant activity compared to others in most cases.



Antimicrobial properties of spices, especially essential oils of thyme and cumin, were increased with irradiation. It was observed that *A. niger* was more susceptible to spice essential oils compared to *B. cereus*, *E. coli* and *S. aureus*. In addition, *S. aureus* was the most susceptible bacteria to the essential oils. Black pepper essential oil did not present any antibacterial effect against the bacteria examined. The antimicrobial effect of black pepper on was also low. Methanolic extract of thyme at 2,5-20 µg/mL concentration was sufficient to inhibit all the microorganisms. However, the extracts of rosemary, black pepper and cumin even at the highest possible concentration (20 µg/mL) did not show any antimicrobial effect on the microorganisms except *B. cereus*.

In the last part of the study, the spice samples which were packaged under 100% N<sub>2</sub> or air and irradiated at 6 kGy or 14 kGy were subjected to six months of storage under room temperature. The effects of irradiation and modified atmosphere packaging on microbial quality, CIELAB color values, sensory properties (color intensity, odor, overall liking), essential oil yield, and antioxidant (total phenolic content, DPPH, FRAP, β-carotene bleaching) and antimicrobial activity (MIC and MBC) of the spices during storage were evaluated.

Similar to the findings obtained in the first part, gamma-irradiation provided the microbial quality of the spices before and after storage in both MAP and AP samples. It was observed that color values of the spices increased during storage compared to the beginning and lead to color loss. It was also noted that irradiation also caused color change, and this effect was greater at the beginning of the storage. The odor of cumin was higher in aerobically packaged samples at the beginning of the storage, which is believed to be a result of the increase of cuminaldehyde in aerobically packaged samples. There was no other differences in sensory color intensity, odor or overall liking values due to irradiation dose, package or storage. Generally, the essential oil yield, total phenolic content, DPPH radical scavenging activity and antimicrobial activity of spices followed a decreasing pattern during storage. However, FRAP and AA% values of the spices were higher at the end of the storage period compared to beginning. It was observed that the differences noted at the beginning of the storage due to packaging and irradiation were lost after storage.

Overall, combination of irradiation with modified atmosphere packaging can be recommended to lower the loses in color and essential oil content of thyme, rosemary, black pepper and cumin. The results are promising that GC×GC can be used as tool to detect irradiation treatment of spices. Irradiation, modified atmosphere packaging and storage generally did not affect the sensory properties of the samples. Gamma-irradiation tended to increase the antioxidant activities of the essential oils and extracts of aerobically packaged spices, and the antimicrobial activities of modified atmosphere packaged the samples. Storage resulted in loss of essential oil yield, antioxidant and antimicrobial properties of samples in most of the cases, and the differences noted due to irradiation and packaging were lost during storage.



## 1. GİRİŞ

Baharatlar gıdalara lezzet ve renk vermek amacıyla katılan bitkisel ürünlerdir. Kekik, biberiye, karabiber ve kimyon ülkemizde en sık tüketilen baharatlardandır. Türkiye en önemli kimyon ihracatçılarından (Weiss, 2002) olmak ile birlikte kekik ve biberiyenin yetiştiği ülkelerden biridir (Shylaja ve Peter, 2004).

Baharatlar genellikle yüksek oranda kontaminasyona maruz kalmaktadır (McKee, 1995). Örneğin, Hindistan'da yapılan bir çalışmada satışta bulunan baharatların %51'inin mikrobiyal açıdan oldukça yüksek kontaminasyona sahip olduğu, karabiberin ise kontaminasyon seviyesinin  $8 \times 10^7$  düzeyine kadar çıkabildiği belirlenmiştir (Banerjee ve Sarkar, 2003). Dolayısıyla, baharatların raf ömrü ve kalitesinin korunarak uygun bir yöntemle sterilizasyonu önem arz etmektedir. Baharatların sterilizasyonunda birçok farklı yöntem kullanılmaktadır. Gama ışınlama, baharat sektöründe sterilizasyon amacıyla yaygın ve etkin olarak kullanılmaktadır (Farkas, 1998).

Işınlama genel olarak baharatların sterilizasyonu amacıyla kullanılmakla birlikte oksidatif reaksiyonlara yol açarak kalitesinde istenmeyen değişimlere neden olabilmektedir. Örneğin, baharat ve kıyma karışımından elde edilmiş köftelerin baharat aromasında ışınlama sonrası azalma olduğu belirtilmiştir (Gunes ve diğ., 2011; Karadag ve Gunes, 2008). Ayrıca, gama-ışınlama çeşitli baharatlarda oksidasyona ve renk kaybına neden olmuştur (Polovka ve Suhaj, 2013). Işınlama ile karabiberin askorbat ve biberiyenin karotenoid içeriğinde azalma, ayrıca radikal oluşumunda artış görülmesi bildirilmiştir (Calucci ve diğ., 2003). Karabiberin uçucu yağ içeriğinde ise 30 kGy'e kadar yapılan ışınlamada değişim görülmemiştir (Piggott ve Othman, 1993). Ancak ışınlamanın kekik ekstraktı, biberiye, karabiber ve kimyon gibi bazı baharatların antioksidan ve toplam fenolik madde içeriğini azalttığı belirtilmiştir (Gumus ve diğ., 2011; Suhaj ve diğ., 2006). Kimyonun antioksidan aktivitesinin ışınlama sonunda korunduğu veya önemli olmayan miktarda arttığı belirtilmiştir (Kim ve diğ., 2009). Biberiyenin ekstraktlarının antimikrobiyal kapasitesi ışınlama sonrası değişmemiş, etanol ve su ekstraktlarında ise artış göstermiştir (Perez ve diğ., 2007).

Işınlamanın diğer muhafaza yöntemleri arasında yer alan soğukta saklama, yüksek sıcaklık ve ambalajlama ile kombine edilmesinin gıda kalitesine olan olumsuz etkilerini azaltabileceği belirtilmiştir (Lacroix ve diğ., 2003). Bu amaçla kullanılabilir yöntemlerden biri modifiye atmosferde ambalajlamadır. Modifiye atmosferde ambalajlama (MAA), mikrobiyal gelişimi durdurmak, kalite kaybını azaltmak ve raf ömrünü artırmak amacıyla gıdanın içinde bulunduğu ambalajın gaz konsantrasyonunun değiştirilmesidir (Gunes ve Kirkin, 2012). Modifiye atmosfer uygulaması ile çeşitli sebze (havuç, lahana, hindiba) ve et (marine tavuk, baharatlı köfte) ürünlerinde ışınlamaya bağlı yumuşama, solunum ve lipid oksidasyonunun önemli derecede azaltıldığı belirtilmiştir (Ahn ve diğ., 2005; Bekiroglu ve diğ., 2007; Gunes ve diğ., 2011; Lacroix ve Lafortune, 2004; Niemira ve diğ., 2005). Işınlama ve MAA'nın birlikte kullanımının baharat kalitesine etkilerine dair bir çalışmaya rastlanmamıştır.

Bu çalışmada; MAA ve ışınlamanın birlikte kullanımının kekik, biberiye, karabiber ve kimyonun küf-maya ve toplam bakteri sayımları, renk (CIE L\*, a\*, b\*) ve uçucu yağ bileşenlerine; uçucu yağ ve metanol ekstraktlarının antioksidan ve antimikrobiyal özelliklerine; depolama sırasında mikrobiyal kalite, renk, duyusal, antioksidan ve antimikrobiyal özelliklerine etkilerinin incelenmesi hedeflenmiştir.

## 2. LİTERATÜR ÖZETİ

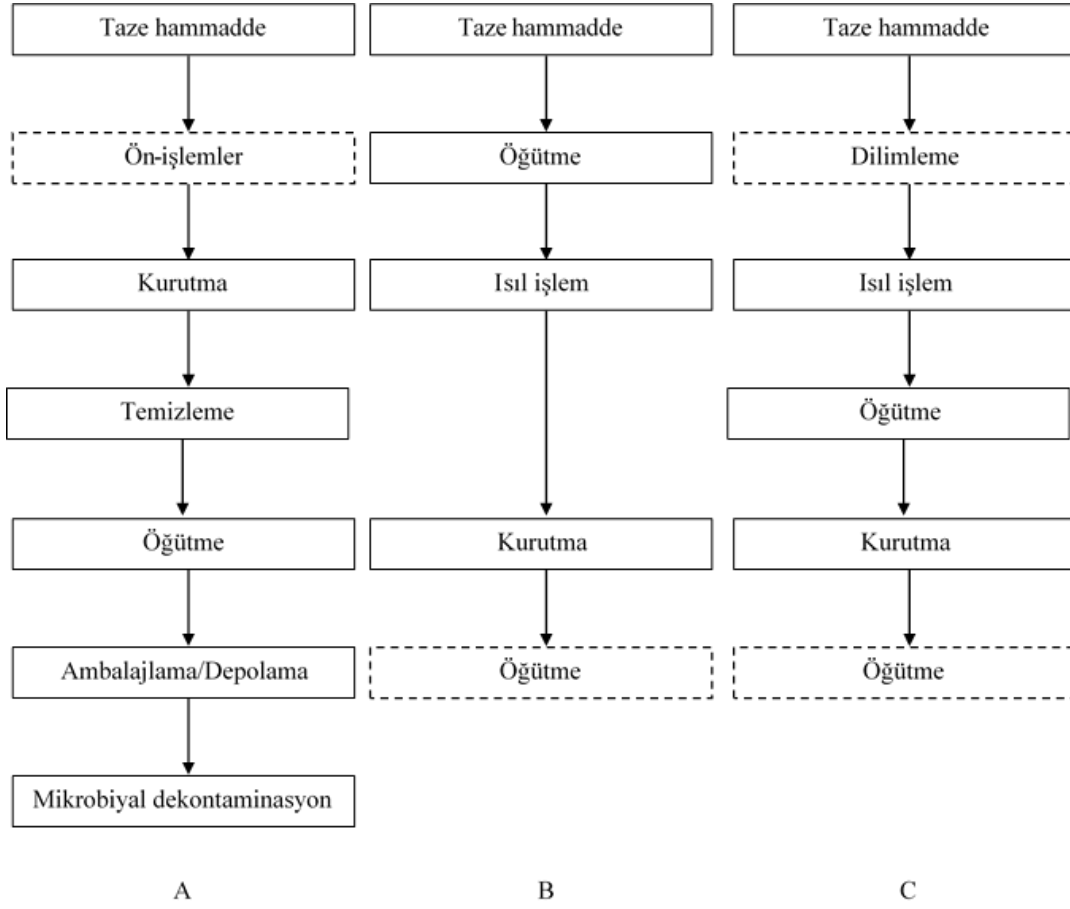
### 2.1 Baharatlar

Baharatlar, taze veya öğütülmüş halde kullanılabilir. Öğütülmüş baharatların depolanması sırasında yüksek sıcaklık, nem ve ışıktan uzakta tutulmaları gerekmekte olup, genel olarak 10-15 °C sıcaklık ve %55-65 bağıl nem ortamında muhafaza edilmeleri önerilmektedir (Uhl, 2000). Baharatların üretim aşamaları Şekil 2.1’de gösterilmektedir. Baharatların kurutulmasında genel olarak güneşte kurutma, ocakta kurutma veya mekanik kurutma yöntemleri kullanılmaktadır (Schweiggert ve diğ., 2007). Kurutma aşamasından sonra istenmeyen maddeler mıknatıs veya metal dedektör, hava ile veya yer çekimi esasına göre veya elek gibi ekipmanlarla ayrıştırılmakta; değirmen, öğütücü, sıvı azot gibi yöntemlerle parçalanmaktadır (Schweiggert ve diğ., 2007; Venkutonis, 2002). Meghwal ve Goswami (2014) tarafından yapılan bir çalışmada çemen ve karabiberin öğütülmesinde konvansiyonel yöntem ile sıvı azot yöntemini karşılaştırılmış, sıvı azot kullanıldığında antioksidan aktivitenin daha yüksek olduğunu bildirilmiştir.

Mikrobiyal dekontaminasyon amacı ile etilen oksit, ışınlama, buhar sterilizasyonu veya yüksek basınç gibi yöntemler kullanılmaktadır (Schweiggert ve diğ., 2007). Öğütme işleminden sonra baharatlar uygun şekilde ambalajlanmaktadır. Toz haldeki karabiber ve çemenin 2,5 yıl depolanması sırasında kalitesinin korunması açısından çeşitli ambalaj malzemeleri karşılaştırılmış ve incelenen malzemeler etkinliklerine göre cam kavanoz > çelik kavanoz > alüminyum torba > plastik kavanoz > plastik torba şeklinde sıralanmıştır (Meghwal ve Goswami, 2014). Geleneksel yöntem alternatif olarak ise baharatlar toplandıktan sonra ısıl işlem uygulanmakta, böylece mikrobiyal kontaminasyon kontrol altına alınmakta, mikotoksin oluşumu engellenmekte ve enzim aktivitesi durdurulmaktadır (Schweiggert ve diğ., 2007).

Taze baharatların raf ömrü genellikle çok kısa olduğundan kurutulularak kullanılmaktadırlar (Venkutonis, 2002). Kurutma aşamasında baharatların içerdiği nem miktarı %60-85’den %8-10’a düşürülür (Venkutonis, 2002). Raf ömrünü uzatmak

amacıyla kurutma dışında soğukta muhafaza, dondurma, giberellik asit gibi yöntemler de kullanılabilir (Venkutonis, 2002).



**Şekil 2.1 :** Geleneksel (A) ve alternatif (B ve C) baharat üretim aşamaları (kesikli çizgiler ile gösterilen basamak mecburi değildir), Schweiggert ve diğ. (2007)'den uyarlanmıştır.

### 2.1.1 Kekik (*Thymus vulgaris* L.)

Kekik (*Thymus*, Şekil 2.2), Lamiaceae ailesine mensup, Avrasya, Akdeniz, İber yarımadası ve kuzey Afrika'da yetiştirilen bir bitkidir (Stahl-Biskup ve Venkutonis, 2012). Yıl boyu yeşil kalan, uzun, ince dallı, 10-30 cm boyunda çalı şeklinde, 5-10 mm uzunluk ve 0,8-2,5 mm genişlikte gri-yeşil yapraklı, morumsu çiçekli bir bitkidir (Stahl-Biskup ve Venkutonis, 2012). Kekiğin sapı dörtgen şeklinde ve tüylü; yaprakları düz, kenarları geriye doğru kıvrık ve sivri uçludur (Morales, 2002). Akdeniz başta olmak üzere dünyanın pek çok bölgesinde yetiştirilmekte olup, ülkemizde toplam 214 kekik çeşidinin 36'sı bulunabilmektedir (Morales, 2002).

Kekik, gıdalara lezzet ve aroma katmak amacıyla eklenebildiği gibi bitki çayı olarak da kullanılabilir (Lagouri ve Nisteropoulou, 2009).



Şekil 2.2 : Kekik ("Thyme," n.d.).

### 2.1.2 Biberiye (*Rosmarinus officinalis* L.)

Biberiye (*Rosmarinus officinalis* L., Şekil 2.3); Lamiaceae ailesine mensup, 90-200 cm yüksekliğinde, 2-4 cm uzunluğunda küçük yapraklara sahip sürekli yeşil kalan bir bitkidir (Sasikumar, 2004). Yaprak, çiçekli kısım ve dalları uçucu yağ üretiminde kullanılabilirliği gibi, ekstraktları da gıdada antioksidan amaçlı ve pestisit amaçlı kullanılabilir (Sasikumar, 2004). Biberiye; Cezayir, Çin, Fransa, Macaristan, İtalya, Orta Doğu, Fas, Portekiz, Rusya, Romanya, Sırbistan, İspanya, Tunus, Türkiye, ABD ve Hindistan'da üretilmektedir (Sasikumar, 2004).

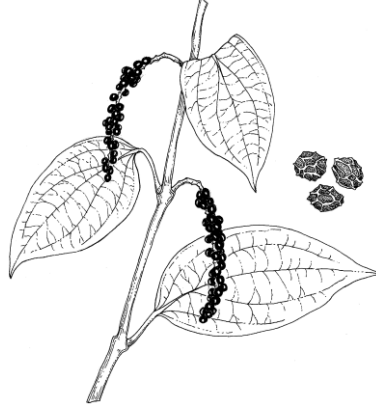


Şekil 2.3 : Biberiye (Kitsteiner, 2013).

### 2.1.3 Karabiber (*Piper nigrum* L.)

Baharatların kralı olarak da adlandırılan karabiber daha çok Hindistan, Endonezya, Brezilya, Malezya, Sri Lanka başta olmak üzere toplam 26 ülkede yetiştirilmektedir (Ravindran, 2000). Karabiber (Şekil 2.4). Hindistan gibi kimi ülkelerde kolera, grip,

vertigo, koma gibi rahatsızlıkların tedavisinde yardımcı olarak tıbbi amaçlarla kullanılmaktadır (Duke, 2002). Karakteristik tadını ise içeriğindeki bir alkaloid olan piperinden almaktadır (Narayanan, 2000).



**Şekil 2.4 :** Karabiber (*Piper nigrum*) (Duke, 2002).

Karabiber, mikrobiyal kontaminasyona en çok maruz kalan baharatlardandır. Banerjee ve Sarkar (2003) tarafından yapılan çalışmada karabiberin toplam aerobik mezofilik bakteri yükünün oldukça yüksek ( $8 \times 10^7$  kob/g) olduğu görülmüştür (Banerjee ve Sarkar, 2003).

#### **2.1.4 Kimyon (*Cuminum cyminum* L.)**

Kimyon, Umbelliferae ailesine ait Hindistan, Suriye, Pakistan, Türkiye ve Çin’de yetişen küçük, yıllık bir bitkidir (Charles, 2013; Thippeswamy ve Naidu, 2005) (Şekil 2.5). Kimyon çekirdekleri yumurta şeklinde, ortası kalın, kenarları basık 12,5 uzunluğunda 9 çıkıntıya sahiptir (Thippeswamy ve Naidu, 2005).



**Şekil 2.5 :** Kimyon ("Cumin," n.d.).



Kimyon; köri, acı biber ve baharat karışımlarının ana bileşenlerinden biridir (Charles, 2013). Günümüzde karabiberden sonra ikinci en çok kullanılan baharatın kimyon olduğu belirtilmektedir (Mnif ve Aifa, 2015). Kimyon, yüksek miktarda içerdiği terpen, fenol ve flavonoidler gibi biyoaktif bileşenleri sayesinde geleneksel tıpta çeşitli hastalıkların tedavisi amacıyla da kullanılabilir (Mnif ve Aifa, 2015).

## 2.2 Baharatların Uçucu Yağları ve Aktif Bileşenleri

Uçucu yağlar, bitkilerden elde edilen alkol, keton, aldehit, asit ve esterler gibi hidrokarbon ve oksijenli hidrokarbon bileşenleridir (Başer ve Demirci, 2007). Uçucu yağlar terpen ve fenil propenlerden oluşmaktadır (Zachariah ve Leela, 2006). Baharatlarda en yaygın olarak bulunan terpenler; monoterpenler ( $C_{10}H_{16}$ ), seskuyiterpenler ( $C_{15}H_{24}$ ) ve diterpenler ( $C_{20}H_{32}$ )'dir. Zachariah ve Leela (2006) karabiberin uçucu yağ içeriğinin genellikle 1,0-3,0 mL/100g, kimyonun ise 2,5-4,5 mL/100g arasında değiştiğini belirtmiştir. Uçucu yağ verimi ve kimyasal bileşiminin genetik, seksüel, mevsimsel, çevresel, iklim, ışık, toprak gibi çeşitli faktörlere bağlı olarak değişebileceği belirtilmektedir (Stahl-Biskup, 2002). Çeşitli baharatların en fazla miktarda içerdiği aktif bileşikler Çizelge 2.1'de ve yaygın olarak bulunan hidrokarbonlar ise Şekil 2.6'da gösterilmektedir.

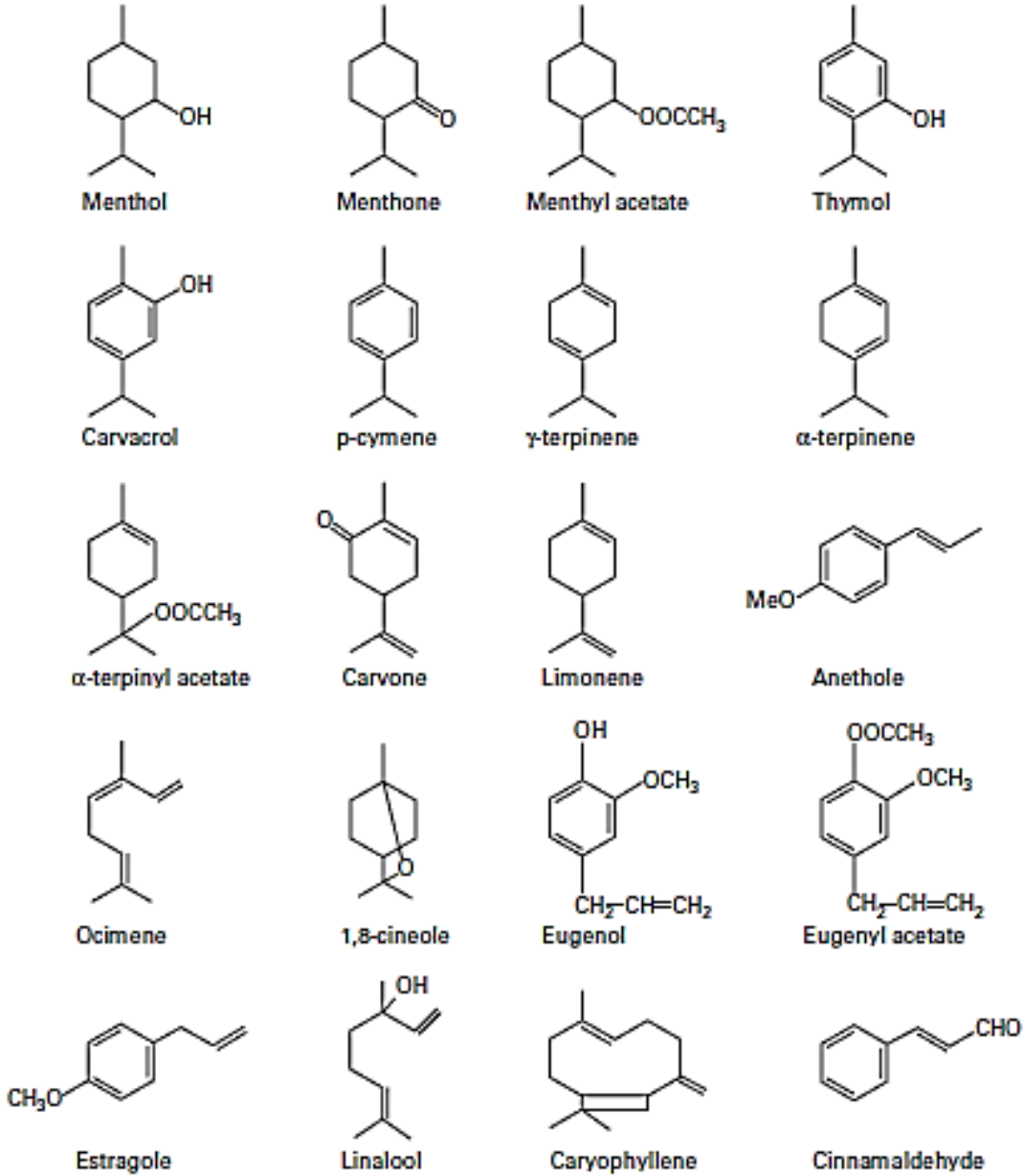
**Çizelge 2.1 :** Çeşitli baharatların en fazla miktarda içerdiği aktif bileşikler (Takemasa ve Hirasa, 1998).

Baharat	Aktif bileşen
Biberiye	Sineol, borneol, kamfor, terpineol, linalool
Karabiber	Karyofilen, $\alpha$ -pinen, fellandren, kamfen
Kekik	Timol, karvakrol, linalool, $\alpha$ -pinen, borneol
Kimyon	Kuminaldehit, fellandren, limonen

Uçucu yağların elde edilmesinde genellikle hidrodistilasyon ve buhar distilasyonu yöntemleri kullanılmaktadır. Her iki yöntemin prensipleri benzer olup, belli bir süre sonunda kantitatif olarak uçucu yağlar elde edilmekte, bu sırada ısıya bağlı bazı farklı bileşenler oluşabilmekte ise de bunlar yöntemle ilgili sonuçlar olarak makul kabul edilmektedir (Rubiolo ve diğ., 2010).

Uçucu yağların oldukça uçucu ve birbirine benzer fizikokimyasal özelliklere sahip çok sayıda bileşenden oluşan kompleks karışımlar içermesi nedeniyle analizlerinde gaz kromatografisi (GC) kullanılmaktadır (Rubiolo ve diğ., 2010). Uçucu yağların kapsamlı bir şekilde ayrıştırılabilmesi için polariteleri farklı iki sabit faz birlikte

uygulanabilmekte ve rutin analizlerde metil-polisiloksan (SE30, OV-1, OV 101, DB-1, HP-1, PS 347.5, vb) ve metil-fenil-polisiloksan (SE-52, SE-54, DB-5, HP-5, PS-086, vb) apolar sabir fazlar ve polietilenglikol (PEG-20M, CW-20M, DB-Wax, vb) polar sabit fazlar kullanılmaktadır (Rubiolo ve diğ., 2010).



**Şekil 2.6 :** Baharat uçucu yağlarında yaygın olarak bulunan bazı hidrokarbonlar (Zachariah ve Leela, 2006).

İki-boyutlu gaz kromatografisi (GC×GC) uçucu yağların nicel ve nitel analizinde kullanılan yeni bir tekniktir. Genel olarak bir ilk boyut (<sup>1</sup>D) kolonu ve polaritesi farklı daha kısa bir ikinci boyut (<sup>2</sup>D) kolonu ile bir modülatör cihazının birbirine bağlanması ile elde edilmektedir (Marriott ve diğ., 2001). Bu yöntem, gelişmiş ayırma gücü, daha

iyi bir sinyal/gürültü (S/N) oranı ve yapılandırılmış kromatogram sağlaması gibi avantajlara sahiptir. Nane uçucu yağında yapılmış bir çalışmada GC×GC'nin tek boyutlu GC'ye göre 2-3 kat daha iyi bir ayırma yeteneğine sahip olduğu belirtilmiştir (Dimandja ve diğ., 2000). Gaz kromatografisinde tanımlama dedektör vasıtasıyla elde edilen veriler (Kováts indisleri, lineer alıkonma indisleri, alıkonma zamanı vb) ya da spektral yöntemler (kütle spektrometresi vb) ile gerçekleştirilmektedir (Rubiolo ve diğ., 2010).

Baharat uçucu yağları; et ve balık ürünlerinde raf ömrünü uzatması, beslenme ve organoleptik kaliteyi korumasının yanında mikrobiyal gelişimi engellemesi, lipid oksidasyonu ve kanserojen bileşiklerin oluşumunu engellemesi açısından tavsiye edilmektedir (Patel, 2015). Bir başka çalışmada ise mercanköşk ve biberiye uçucu yağının peynir ürününe eklenmesinin fermantasyon ve lipid oksidasyonunu önlediği belirtilmiştir (Olmedo ve diğ., 2013). Olmedo ve diğ. (2012) tarafından yapılan bir başka çalışmada ise defne, mercanköşk ve biberiye uçucu yağlarının kaplanmış yer fıstığına eklenmesinin ürünün antioksidan aktivite ve raf ömrünü artırdığı görülmüştür. Kekik

Kekik uçucu yağında yaklaşık 270 adet terpen bulunmakta olup, %90'ından fazlasını monoterpenler oluşturmaktadır (Stahl-Biskup, 2002). Kekik %1-2,5 oranında uçucu yağ içermekte ve yüksek oranda karakteristik kokusunu borçlu olduğu timol bileşeni ile karvakrol, p-simen ve  $\gamma$ -terpinen içermektedir (Stahl-Biskup ve Venskutonis, 2012). Kekik'in uçucu yağı genel olarak monoterpenlerden oluşmakta,  $\beta$ -karyofilen dışında önemli miktarda seskuyiterpen içermemektedir (Stahl-Biskup ve Venskutonis, 2012). Bagamboula ve diğ. (2004) ise kekik uçucu yağının yüksek oranda timol (%45-47) ve p-simen (%32-34) içerdiğini bildirmiştir. Fas'ta yapılan bir çalışmada toplanan kekik uçucu yağının yüksek oranda kamfor (%38,54) ve onun yanında kamfen (%17,19) ve  $\alpha$ -pinen (%9,35) içerdiği görülmüştür (Imelouane ve diğ., 2009). Omidbeygi ve diğ. (2007) ise kekik uçucu yağında timol (%33,14), karvakrol (%19,59), linalool (%16,00) ve p-simen (%10,30) bulunduğunu bildirmiştir.

### **2.2.1 Biberiye**

Biberiye uçucu yağı en çok Fransa, İspanya ve Tunus'ta üretilmekte, yıllık üretimin ise yaklaşık 200-300 milyon ton civarında olduğu belirtilmektedir (Sasikumar, 2004). Zaouali ve diğ. (2010) tarafından yapılan bir çalışmada biberiyenin uçucu yağ

veriminin %1,17-2,7 arasında ve içerisinde en çok bulunan bileşiklerin ise 1,8-sineol (%40), kamfor (%17,9),  $\alpha$ -pinen (%10,3) ve kamfen (%6,3) olduğu bildirilmiştir. Biberiye uçucu yağında 1,8-sineol (%30-40), kamfor (%15-25), borneol (%16-20) ve bornil asetat,  $\alpha$ -pinen,  $\beta$ -pinen, linalool, kamfen gibi çok sayıda hidrokarbon bulunduğu belirtilmiştir (Sasikumar, 2004). Bir başka çalışmada ise biberiye uçucu yağında en fazla miktarda 1,8-sineol (%23,14), kamfor (%12,35),  $\alpha$ -pinen (%9,87),  $\beta$ -pinen (%6,10), kamfen (%5,58) ve borneol (%5,61) bulunduğu tespit edilmiştir (Tavassoli ve diğ., 2013). Gachkar ve diğ. (2007) tarafından yapılan bir diğer çalışmada ise biberiye uçucu yağının ana bileşenlerinin piperiton (%23,7),  $\alpha$ -pinen (%14,9) ve linalool (%14,9) olduğu görülmüştür.

### **2.2.2 Karabiber**

Karabiber uçucu yağında bugüne kadar 15 adet monoterpen hidrokarbon, 43 adet oksijenli monoterpen, 24 adet seskuyiterpen hidrokarbon ve 20 adet oksijenli seskuyiterpen tanımlanmıştır (Narayanan, 2000). Genel olarak %70-80 oranında monoterpen, %20-30 seskuyiterpen ve %4'den daha az miktarda oksijenli bileşen içerdiği belirtilmektedir (Narayanan, 2000).

Karabiberin uçucu yağ veriminin 1,0-3,0 g/100 g olduğu ve ana bileşenlerinin  $\alpha$ -pinen,  $\beta$ -pinen,  $\alpha$ -fellandran,  $\beta$ -karyofilen ve limonen olduğu belirtilmektedir (Zachariah ve Leela, 2006). Bagheri ve diğ. (2014) tarafından yapılan çalışmada karabiber uçucu yağının ana bileşenlerinin  $\beta$ -karyofilen, limonen, sabinen ve  $\beta$ -pinen olduğu görülmüştür. Bir başka çalışmada ise karabiber uçucu yağının ana bileşenlerinin  $\beta$ -karyofilen (%24,24), limonen (%16,88) ve sabinen (%13,01) olduğu fark edilmiştir (Singh ve diğ., 2004).

### **2.2.3 Kimyon**

Kimyonun uçucu yağ veriminin 2,5-4,5 g/100 g olduğu ve ana bileşenlerinin kuminaldehit, p-simen ve dihidro kuminaldehit'ten oluştuğu belirtilmektedir (Zachariah ve Leela, 2006). Kimyonun uçucu yağ veriminin olgunlaşma sırasında %2,7-4,3 arasında değiştiği, olgunlaşmamış örneklerin veriminin olgunlaşmışlardan daha yüksek bulunduğu bildirilmiştir (Moghaddam ve diğ., 2015). Başka bir çalışmada ise kimyon uçucu yağının %75'inden fazla kısmını  $\alpha$ -pinen, limonen, 1,8-sineol ve linalool bileşiklerinin oluşturduğu belirtilmiştir (Allahghadri ve diğ., 2010). El-Ghorab ve diğ. (2010) tarafından yapılan çalışmada kimyon uçucu yağının ana bileşenlerini

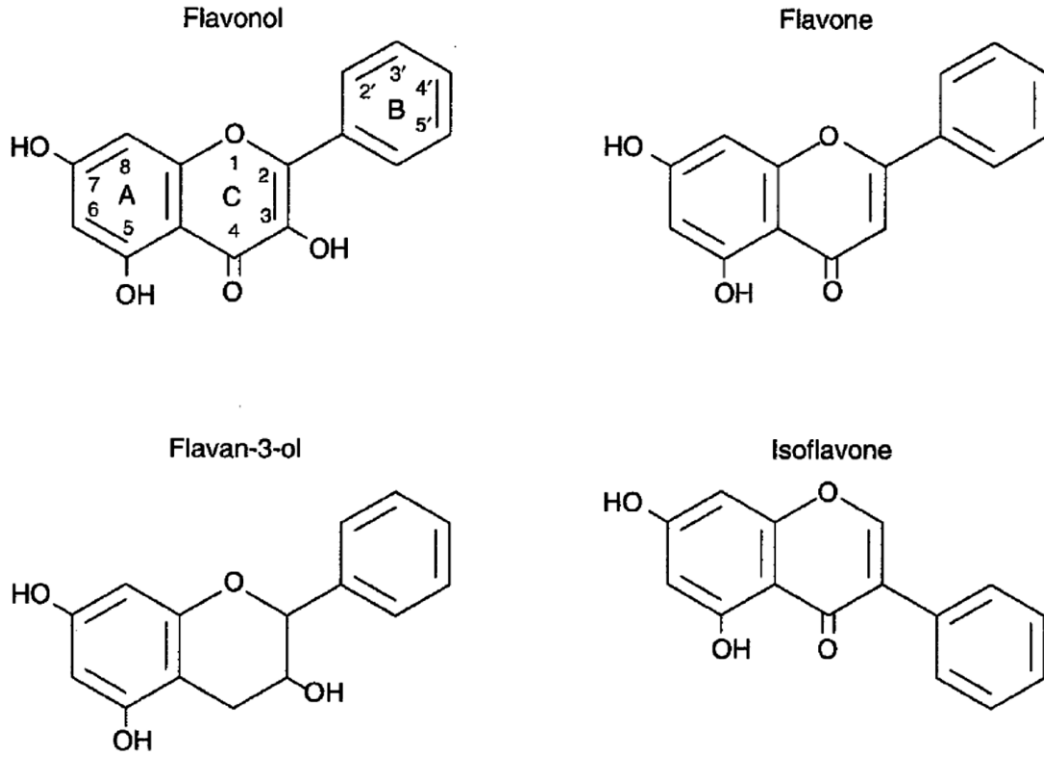
kuminal (%27,7) ve  $\gamma$ -terpinen'in oluşturduğu görülmüştür. Fatemi ve diğ. (2013) tarafından yapılan bir çalışmada kimyonun ana bileşenlerinin  $\beta$ -pinen (%24,07),  $\gamma$ -terpinen (%21,48), kumin aldehit (%19,03) ve p-simen (%10,2) olduğu görülmüştür. Bir başka çalışmada ise kimyon uçucu yağının ana bileşenlerinin  $\alpha$ -pinen (%29,1), limonen (%21,5), 1,8-sineol (%17,9) ve linalool (%10,4) olduğu görülmüştür (Gachkar ve diğ., 2007). Esmaili (2015) ise kimyon uçucu yağının  $\alpha$ -pinene (%30,12), 1,8-sineol (%11,54), linalool (%10,30) ve limonen (%10,11) içerdiğini belirtmiştir.

### 2.3 Baharatların Antioksidan Özellikleri

Antioksidanlar radikal bileşiklerle reaksiyona giren ya da indirgeme gücü ile radikaller tarafından meydana gelen oksidatif stresi ortadan kaldıran bileşiklerdir (Amorati ve diğ., 2013). Yapılan pek çok çalışmada sebze, meyve ve hububat tüketimi ile koroner kalp rahatsızlığı ve bazı kanserlere yakalanma riski arasında zıt ilişki bulunduğu görülmüştür (Rice-Evans ve diğ., 1997). Radikal yakalama özelliklerinden dolayı fitokimyasal fenolik bileşenler de antioksidan olarak değerlendirilmeye başlamıştır (Rice-Evans ve diğ., 1997). Flavonoid, fenilpropanoid ve fenolik asit gibi fitokimyasallar önemli antioksidanlar olarak değerlendirilmektedir (Rice-Evans ve diğ., 1997). Flavonoidler doğal fenoliklerin ana grubunu oluşturmakta ve genellikle bitkilerin yaprak, çiçek, sap ve meyve gibi kısımlarından elde edilmektedir (Vila, 2002). Flavonoidler halka yapılarına göre flavonoller, flavonlar, flavon-3-ol ve isoflavonoller olarak sınıflandırılmaktadır (Şekil 2.7) (Rice-Evans ve diğ., 1997). Antioksidanların aktiviteleri hidrojen ya da elektron sunma özellerine (indirgeme potansiyeli), antioksidan tarafından oluşturulan radikalın bağ yapmamış elektronu stabilize etme ya da yerini değiştirme yeteneğine, diğer antioksidanlarla reaktivitesine, geçiş metali yakalama potansiyeline bağlıdır (Rice-Evans ve diğ., 1997). Çeşitli baharatlarda yaygın olarak bulunan antioksidan bileşikler Çizelge 2.2'de verilmektedir.

Zheng ve Wang (2001) tarafından gerçekleştirilen, 39 farklı türdeki baharat ve bitkinin incelendiği bir çalışmada fenolik değerlerin 0,23-2,85 mg gallik asit eşdeğeri (GAE)/g örnek arasında değiştiği görülmüştür. Dandlen ve diğ. (2010) bazı kekik çeşitlerinin antioksidan özelliklerini inceledikleri bir çalışmada uçucu yağdaki ana bileşen ile antioksidan aktivitesi arasında tam bir korelasyon olmadığını, aynı türün kemotipe

bağlı olarak farklı antioksidan özellik gösterebileceğini ve uçucu yağların antioksidan kapasitesinin belirlenmesinde her yöntem farklı sonuçlar vereceğinden birden fazla yöntem kullanılması gerektiğini belirtmiştir.



Şekil 2.7 : Flavonoidlerin yapıları (Rice-Evans ve diğ., 1997).

Antioksidan aktivitenin belirlenmesinde her antioksidanın reaksiyon mekanizması farklı olduğundan çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Bu yöntemler antioksidan mekanizmasına göre hidrojen atomu transferine bağlı yöntemler (2.1) ve elektron transferine bağlı yöntemler (2.2) olmak üzere ikiye ayrılmaktadır (Karadag ve diğ., 2009).



Hidrojen atomu transferine bağlı yöntemler LDL oksidasyonu, oksijen radikali absorbans kapasitesi (ORAC), toplam radikal yakalama antioksidan parametresi (TRAP) ve krosin-ağarma testi olarak sıralanabilir (Huang ve diğ., 2005). Elektron transferine bağlı yöntemler ise 6-hidroksi-2,5,7,8-tetrametilkroman-2-karboksilik asit (trolox) eşdeğeri antioksidan kapasitesi (TEAK), demir iyonu indirgeyici antioksidan gücü (FRAP), difenil-1-pikrilhidrazil (DPPH) yakalama aktivitesi, bakır (II)

indirgeme kapasitesi ve toplam fenol testi olarak sıralanmaktadır (Huang ve diğ., 2005). Uçucu yağların antioksidan aktiviteleri farklı çözgen sistemlerinde lipid oksidasyonunun engellenmesi veya serbest radikalleri yakalama özelliğine göre belirlenebilmektedir (Miguel, 2010).

**Çizelge 2.2 : Çeşitli baharatların yaygın olarak içerdiği antioksidan bileşikler.**

Baharat	Antioksidan	Kaynak
Kekik	Timol, karvakrol, rosmarinik asit	(Lagouri ve Nisteropoulou, 2009)
Biberiye	Karnosol, karnosik asit, rosmanol, epirosmanol, isorosmanol, rosmarinik asit	(Lindberg Madsen ve Bertelsen, 1995)
Karabiber	Piperin	(Srinivasan, 2012)
Kimyon	kuminal, $\gamma$ -terpinen, pinokarveol, karotol, $\alpha$ -pinen, sabinen, $\beta$ -terpineol, linalool	(El-Ghorab ve diğ., 2010)

Baharat karışımlarının gıdalara eklenmesinin antioksidan aktiviteyi artırarak yüksek yağ içeriğine sahip gıdaların işlenmesi sırasında lipid peroksidasyonunu azaltabileceği belirtilmektedir (Y. Zhang ve diğ., 2015). Yapılan bir çalışmada 15 farklı baharat (zencefil, tarçın, karanfil, defne, adaçayı, biberiye, kekik, geyikotu, küçük hindistancevizi, mercanköşk, maydanoz, kimyon, frenk kimyonu, yenibahar, Japon biberi) ekstraktının domuz etinin TBA değerlerini azalttığı; fesleğen, kişniş, tarhun, karabiber, dereotu ve rezenenin ise önemli bir etkide bulunmadığı belirtilmiştir (Tanabe ve diğ., 2002).

### 2.3.1 Kekik

Kekik fenolik bileşikleri genel olarak rosmarinik asit, kafeik asit,  $p$ -kumarik asit, siringik asit ve ferulik asitten oluşmaktadır (Stahl-Biskup ve Venskutonis, 2012). Kekiğin içerdiği 32 flavon, 4 flavanon, 2 flavonol ve 2 dihydroflavonol tanımlanmış olup, en fazla miktarda luteolin, apigenin ve skuterallarin içerdiği belirtilmiştir (Vila, 2002). Yapılan bir çalışmada kekikte yoğun olarak bulunan fenolik bileşiklerin rosmarinik asit (91,8 mg/100g) ve luteolin (39,5 mg/100g) olduğu görülmüştür (Zheng ve Wang, 2001). Kekikte flavonol olarak sadece kaemferol ve kuarsetin, flavonon olarak eridodiktol, naringenin, sakuranetin; dihydroflavonol olarak ise dihidrokaemferol ve taksifolin; fenolik asitlerden ise kafeik asit ve rosmarinik asit tanımlanmıştır (Vila, 2002).

### **2.3.2 Biberiye**

Avrupa ve ABD’de amacıyla olarak kullanımı için ticari olarak satışta bulunan tek baharat olduğu belirtilmektedir (Yanishlieva ve diğ., 2006).

Biberiye ekstraktının %8 oranında rosmarinik asit ve %6 oranında karnosik asit içerdiği, karnosik asitin DPPH yakalama aktivitesi ve trolox eş değeri antioksidan kapasitesinin (2,2'-azino-bis(3-etilbenzotiazolin-6-sülfonik asit, ABTS yöntemine göre) rosmarinik asitten daha yüksek olduğu belirtilmiştir (Erkan ve diğ., 2008).

Labiata ailesine ait incelenen 32 baharat arasında oldukça yüksek antioksidan içeriğine sahip olduğu belirtilmiştir (Wojdyło ve diğ., 2007). Yapılan bir çalışmada biberiyede yoğun olarak bulunan fenolik bileşiklerin karnosik asit (126,6 mg/100 g), rosmanol (124,1 mg/100 g), rosmarinik asit (32,8 mg/100g) ve naringin (53,1 mg/100g) olduğu bildirilmiştir (Zheng ve Wang, 2001).

### **2.3.3 Karabiber**

Karabiberde en çok bulunan bileşenlerden birinin piperin olduğu ve yüksek antioksidan aktiviteye sahip olduğu belirtilmiştir (Zarai ve diğ., 2013). Ancak farklı baharat ekstraktlarının (26 adet) antioksidan aktivitelerinin incelendiği bir çalışmada karabiber ekstraktının antioksidan aktivitesi ve toplam fenol içeriğinin incelenen tarçın, adaçayı, kekik ve biberiye gibi diğer baharatların çoğuna göre düşük olduğu belirtilmiştir (Shan ve diğ., 2005).

Karabiberin yüksek oranda yağ içeren köftelere kızartma işleminden önce eklenmesi ile heterosiklik aromatik aminlerin oluşumunun azaltılabileceği belirtilmiştir (Oz ve Kaya, 2011). Karabiber uçucu yağı ve ekstraktının keten tohumu yağının oksidasyonunu yavaşlattığı bildirilmiştir (Singh ve diğ., 2004). Karabiber ve toz zerdeçalın birlikte hamburger köftesine eklenmesinin lipid peroksidasyonunu önemli derecede azalttığı görülmüştür (Y. Zhang ve diğ., 2015).

### **2.3.4 Kimyon**

Moghaddam ve diğ. (2015) tarafından yapılan bir çalışmada kimyon uçucu yağının antioksidan aktivitesi olgunlaşma süreci boyunca incelenmiş, toplam fenolik madde içeriğinin bu süreçte 25,52 mg GAE/g’dan 30 mg GAE/g seviyesine geldiği görülmüştür. Bir çalışmada kimyonun toplam fenol içeriği 8,6 mg GAE/g olarak ölçülmüştür (Thippeswamy ve Naidu, 2005). Kimyon uçucu yağının ana bileşenlerinin



( $\beta$ -pinen,  $\rho$ -simen,  $\gamma$ -terpinen, kuminaldehit) ile farklı yöntemlerle elde edilmiş kimyon uçucu yağları ve ekstraktının karşılaştırıldığı bir çalışmada  $\beta$ -karoten-linoleik testi ve DPPH yakalama aktivitesine göre en yüksek antioksidan kapasitesine  $\gamma$ -terpinen bileşiğinin sahip olduğu görülmüştür (Chen ve diğ., 2014).

Kurabiye ununa %5 oranında kimyon eklendiğinde kurabiyelerin toplam fenolik madde içeriği ile DPPH radikali yakalama aktivitesinin arttığı görülmüştür (Abdel-Samie ve diğ., 2010).

#### **2.4 Baharatların Antimikrobiyal Özellikleri**

Baharatların antimikrobiyal aktivitelerinin ölçülmesi amacıyla çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Mikrobiyal inhibisyon; mikrobiyal aktivite için uygulanan yöntem, mikroorganizmanın dayanıklılığına ve baharat çeşidine göre değişmektedir (Zaika, 1988). Minimum inhibitör konsantrasyon (MİK), inkübasyon sonunda gözle görülür mikrobiyal gelişimi tamamen engelleyen en düşük antimikrobiyal konsantrasyonu olarak tanımlanmaktadır (Andrews, 2001). Minimum bakterisidal konsantrasyon (MBK) ise antibiyotik içermeyen ortamda organizma gelişimini engelleyen en düşük konsantrasyondur (Andrews, 2001). Bunların dışında agar disk difüzyonu ve agar damlatma yöntemleri de sıkça kullanılmaktadır. Bu iki yöntem kantitatif analiz için uygun olmayıp, genellikle ön değerlendirme amacıyla kullanılmakta, deney sonunda antimikrobiyal içeren disk ya da kuyucuk etafında oluşan inhibisyon zonu ölçülmektedir (Ncube ve diğ., 2008).

Baharatlara karşı bakteriler, küf ve mayalardan; genel olarak gram negatif bakteriler ise gram pozitiflerden daha dirençlidir (Zaika, 1988). Baharatlar mikrobiyal gelişim ve toksin üretimi için substrat görevi görebilirler ve gıdalara eklenen baharat miktarı genellikle mikrobiyal bozulmayı önleyemeyecek kadar düşüktür (Zaika, 1988). Düşük konsantrasyonlardaki aktif bileşiklerin diğer faktörlerle (NaCl, asitler, koruyucular) sinerjik etkileşim göstermesi ile koruyucu etkiyi artırabilmekte veya lipid fazına ayrıldıklarından antimikrobiyal etki zayıflayabilmektedir (Zaika, 1988).

Yapılan bir çalışmada *S. aureus*'un 46 farklı baharat ekstraktının 31 tanesine hassasiyet gösterdiği ve gram pozitifler arasında en duyarlı bakteri olduğu, *Listeria monocytogenes*'in ise incelenen mikroorganizmalar arasında en dirençli olduğu görülmüş; ayrıca gram pozitif bakterilerin baharat ekstraktlarına gram negatiflerden

daha hassas olduğu belirtilmiştir (Shan ve diğ., 2007). Kekik ekstraktının *Escherchia coli* O157:H7 üzerine antibakteriyal etkisi bulunmuş, kimyonun ise 1:10 dilüsyonda herhangi bir etki göstermediği, 1:5 ve daha düşük dilüsyonlarda ise zayıf etkiye sahip olduğu belirtilmiştir (Sağdıç ve diğ., 2002).

Baharat uçucu yağlarının çeşitli gıdalara eklenmesi ile bakteri yükünün azaltılması mümkün olabilmektedir. Kekik, biberiye, adaçayı gibi çeşitli baharatların uçucu yağları kıyma ve beyaz peynire eklendiğinde vanomycin-dirençli Enterococci ve *E. coli* O157:H7 gelişimini azaldığı belirtilmiştir (Selim, 2011).

Bagamboula ve diğ. (2004) tarafından yapılan bir çalışmada kekik ve fesleğende bulunan bazı uçucu yağ bileşenlerinin antimikrobiyal etkileri karşılaştırılmış ve en güçlü etkiyi karvakrol'un gösterdiği, onu timol bileşeninin takip ettiği, estragol ve linalool'un ise zayıf etki gösterdikleri, p-simen'in ise deneysel koşullarda (%10 konsanrasyonda) herhangi bir etki göstermediği bildirilmiştir. Lis-Balchin ve Deans (1997) tarafından yapılan bir çalışmada çeşitli baharatların uçucu yağlarının 20 *L. monocytogenes* suşuna karşı etkisi incelenmiş, antibakteriyal aktivite ile eugenol, sinemaldehit, timol, sitral, geraniol, sitronellol, limonen ve diğer monotерpen içerikleri arasında bir korelasyon bulunduğu görülmüştür. Bazı uçucu yağ bileşenlerinin antimikrobiyal etkisinin incelendiği bir diğer çalışmada ise *E. coli* ve *E. coli* O157:H7'ye karşı karvakrol, sitral, perillaldehit ve geraniol'ün MİK değerlerinin 500 µg/mL, terpineol, eugenol ve linalool bileşenlerinin ise 1000 µg/mL olduğu görülmüştür (Kim ve diğ., 1995). Bazı uçucu yağ bileşenlerinin çeşitli patojenlere karşı MİK değerleri Çizelge 2.3'de gösterilmektedir. Baharatlarda bulunan antimikrobiyal özelliğe sahip bileşikler birbirleriyle sinerjik veya antagonist etki gösterebilmekte, böylece bir bileşenin tek başına analizlendiğinde gösterdiği etki ile diğer bileşiklerle birlikte gösterdiği etki birbirinden farklı olabilmektedir (Tajkarimi ve diğ., 2010).

**Çizelge 2.3 :** Uçucu yağ bileşenlerinin bazı patojenlere karşı MİK (µL/mL) değerleri (Burt (2004)'den uyarlanmıştır).

Bileşen	<i>B. cereus</i>	<i>E. coli</i>	<i>L. monocytogenes</i>	<i>S. aureus</i>	<i>S. typhimurium</i>
α-terpineol	0,9	0,450->0,9	>0,9	0,9	0,225
eugenol		1,0	>1,0		0,5
geraniol		0,5	1,0		0,5
karvakrol	0,1875-0,9	0,225-5	0,375-5	0,175-0,450	0,225-0,25
perillaldehit		0,5	1,0		0,5
sitral		0,5	0,5	0,5	0,5
timol	0,450	0,225-0,450	0,450	0,140-0,225	0,056

#### 2.4.1 Kekik

Al-Bayati (2008) tarafından yapılan bir çalışmada kekik uçucu yağ ve ekstraktının çeşitli mikroorganizmalar üzerine etkileri incelenmiş; uçucu yağın MİK değerleri *Staphylococcus aureus*, *Bacillus cereus* ve *Escherichia coli* için sırasıyla 31,2 µg/mL, 15,6 µg/mL ve 62,5 µg/mL; ekstraktın MİK değerleri ise sırasıyla 15,6 µg/mL, 31,2 µg/mL ve 250 µg/mL bulunmuştur. Cosentino ve diğ. (1999) tarafından yapılan bir çalışmada kekik uçucu yağlarının ve bileşenlerinin çeşitli mikroorganizma ve gıdalardan izole edilen *E. coli*, *B. cereus* ve *S. aureus* üzerine antimikrobiyal etkileri incelenmiş, timol ve karvakrolün diğer bileşenlere göre daha güçlü etkiye sahip olduğu,  $\alpha$ -terpineol ve linalool'un ise zayıf etkiye sahip olduğu görülmüştür. Ahmad ve diğ. (2014) tarafından yapılan çalışmada ise timol ve karvakrol'ün yüksek antimikrobiyal kapasitesine, linalool'un orta ve  $\rho$ -simen, borneol,  $\alpha$ -terpinen ve  $\gamma$ -terpinen'in ise zayıf aktiviteye sahip olduğu görülmüştür.

Kekik uçucu yağının marul ve havucun yıkama suyuna eklenmesinin yıkama süresine bağlı olarak *E. coli* O157:H7 sayımlarını azalttığı bildirilmiştir (Singh ve diğ., 2002). Imelouane ve diğ. (2009) tarafından yapılan çalışmada kekik uçucu yağına gram negatif bakterilerin daha hassas olduğu görülmüştür. Kekik uçucu yağının 350 ppm konsantrasyonda *Aspergillus flavus*'u tamamen inhibe ettiği görülmüş ve domates salçasına 500 ppm konsantrasyonda eklendiğinde ise inhibisyon oranı %87 olmuştur (Omidbeygi ve diğ., 2007).

#### 2.4.2 Biberiye

Celiktas ve diğ. (2007) tarafından yapılan çalışmada biberiye uçucu yağının *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli* ve *Bacillus subtilis* gibi çeşitli mikroorganizmalar üzerinde antimikrobiyal etki gösterebildiği ancak metanol ekstraktlarının *S. aureus* dışında incelenen mikroorganizmalarda herhangi bir etkiye neden olmadığı görülmüştür. Zaouali ve diğ. (2010) tarafından yapılan çalışmada biberiye uçucu yağının çeşitli gram pozitif ve gram negatif bakteriler üzerinde antimikrobiyal etkiye sahip olduğu, inceledikleri sekiz türün arasında *E. coli*'nin en duyarlı bakteri olduğu görülmüştür. Tavassoli ve diğ. (2013) tarafından yapılan bir çalışmada biberiye uçucu yağının (0,5-1,5 mg/mL) *Leuconostoc mesenteroides*, *Lactobacillus delbruekii*, *Saccharomyces cerevisia* ve *Candida krusei*'ye karşı antimikrobiyal etki gösterdiği tespit edilmiştir.

### 2.4.3 Karabiber

Yapılan bir çalışmada karabiberin su ve etanol ekstraktları *E. coli*, *S. typhimurium*, *L. monocytogenes* ve *S. aureus*'a karşı antimikrobiyal etki göstermemiştir (Weerakkody ve diğ., 2010). Yapılan bir diğer çalışmada ise karabiberin ana bileşeni olan piperinden alkali hidroliz yöntemi ile elde edilen piperik asitin gerek karabiber ekstraktından gerekse saf piperinden daha yüksek antioksidan aktiviteye ve antibakteriyel etkiye sahip olduğu görülmüştür (Zarai ve diğ., 2013). Bir başka çalışmada ise karabiber uçucu yağının *Fusarium graminearum*, aseton ekstraktının ise *Aspergillus ochraceus* ve *Penicillium viridicatum* üzerine etkili olduğu görülmüştür (Singh ve diğ., 2004). Karsha ve Lakshmi (2010) aseton ekstraktının *Staphylococcus* spp., *Bacillus* spp. ve *Streptococcus* spp. için MİK değerlerinin sırasıyla 125, 250 ve 500 ppm; diklorometan ekstraktının ise gram pozitiflere karşı MİK değerlerinin 62,5-125 ppm arasında ve gram negatifler için 125-250 ppm olduğunu belirtmiştir. Nanasombat ve Lohasupthawee (2005) tarafından yapılan bir çalışmada karabiberin etanol ekstraktının 25 bakteri (20 *Salmonella*, 5 diğer enterobakter) suşuna karşı antimikrobiyal etki göstermediği görülmüştür.

Portakal suyuna karabiber uçucu yağı ve oleoresini eklendiğinde mikrobiyal gelişimin yavaşladığı ve raf ömrünün uzadığı belirtilmiştir (Kapoor ve diğ., 2014).

### 2.4.4 Kimyon

Ceylan ve Fung (2004) tarafından kimyonun antimikrobiyal etki gösterdiği mikroorganizmalar *Aerobacter aerogenes*, *Bacillus anthracis*, *B. cereus*, *B. coagulans*, *B. subtilis*, *Clostridium botulinum*, *Enterobacter aerogenes*, *Lactobacillus plantarum*, *Leuconostoc mesenteroides*, *Listeria monocytogenes*, *Micrococcus*, *Proteus vulgaris*, *Pseudomonas aeruginosa*, *P. fluorescens*, *Salmonella* Entertidis, *Salmonella* Paratyphi, *Serratia marcescens*, *Staphylococcus albus*, *S. aureus*, *Streptococcus nasik*; herhangi bir etki göstermediği mikroorganizmalar ise *Klebsiella pneumoniae*, *Pseudomonad pyocynea*, *Serratia rhadnii* şeklinde derlenmiştir. Allahghadri ve diğ. (2010) tarafından yapılan çalışmada kimyon uçucu yağının *E. coli*'ye karşı minimum bakterisidal konsantrasyonu 1 µL/mL bulunmuştur.

## 2.5 Baharatların Sterilizasyonu

Birçok baharat henüz gelişmekte olan ÷lkelerde yetişmekte, hasat ve depolama s÷reçlerinde hijyen kurallarına tam olarak uyulmamaktadır (Alam Khan ve Abraham, 2010). Çoğu kez açık havada kurutulan baharatlar; *Salmonella*, *Escherichia coli*, *Clostridium perfringens*, *Bacillus cereus* gibi patojen bakteriler, küf ve böcekler ile kontamine olabilmektedir (Alam Khan ve Abraham, 2010). Çeşitli baharatların *Salmonella* ile kontaminasyonu ve kontamine baharatların eklendiği gıdaların tüketimi sonucu pekçok zehirlenme vakası yaşandığı belirtilmektedir (Zweifel ve Stephan, 2012). Christensen ve diğ. (1967) incelemiş oldukları 11 karabiber örneğinde ortalama toplam bakteri sayımının  $1,94 \times 10^8/g$  olduğunu ve bu örneklerden yapılan incelemede *E. coli*, *E. freundii*, *Serratia sp.*, *Klebsiella sp.*, *Bacillus sp.*, *Staphylococcus sp.* ve *Streptococcus* gibi çeşitli bakterilerin tanımlandığını bildirmiştir. Kasım 1981-Ağustos 1982 tarihleri arasında Norveç'te gör÷len 126 *Salmonella oranienburg* enfeksiyon vakasının kontamine olmuş karabiber kullanımına bağlı olabileceği belirtilmiştir (Gustavsens ve Breen, 1984). Çeşitli baharatlarda *B. cereus* ve *C. perfringens*'in enterotoksin üretebilecekleri belirtilmiştir (Banerjee ve Sarkar, 2004). "Türk Gıda Kodeksi Mikrobiyolojik Kriterler Yönetmeliği" (2011)'ne göre baharatlarda koag÷laz pozitif stafilokok ve *B. cereus* sayımları  $10^3$  kob/g'ı aşmamalı, *Salmonella* ise 25 g'da bulunmamalıdır. Dolayısıyla bu ürünlerin uygun şekilde sterilize edilmeleri gerekmektedir.

Geçmişte böceklerin yok edilmesi amacıyla metil bromür, bakteri ve küflerin inaktive edilmesi amacıyla da etilen oksit kullanılabilmekte idi ancak her iki madde de oldukça toksik olduğundan kullanımdan kaldırılmıştır (Alam Khan ve Abraham, 2010).

Baharatların dekontaminasyonunda kullanılan yöntemlerden biri de buhar sterilizasyonudur. Ancak, ısı uygulaması ile ısıya duyarlı bileşiklerin kaybı ve ısıya bağlı değişikler meydana gelebilmektedir (Alam Khan ve Abraham, 2010). Örneğin, buhar sterilizasyonunun mercanköşk'ün uçucu yağ bileşenlerinde %46-54 oranında kayıp ve duyuusal özelliklerinde de değişime neden olduğu bildirilmiştir (Wojtowicz ve diğ., 2007).

Baharat sterilizasyonunda vurgulu elektrik alan, yüksek basınç, ultraviyole (UV) gibi alternatif yöntemler de kullanılabilmektedir. Soğan tozu, dereotu ve maydanozun vurgulu elektrik alan ile dekontaminasyonu uygulamasında toplam bakteri sayımında

en fazla 1 log kob/g azalma sağlanabilmiştir (Keith ve diğ., 1997). Baharat ve baharat karışımlarının sulu çözeltilerinin yüksek basınç ile muamelesi sonucunda duyuusal özelliklerinde ve uçucu bileşenlerinde önemli bir değişim görülmezken tamamen dekontamine oldukları görülmüştür (Butz ve diğ., 1994). Kekik örneklerinin kısa dalgaboylu ultraviyole (UV-C) ışınları ile 64 dk muamelesi sonunda 1,4 log kob/g azalma görülmüştür (Dogu-Baykut ve diğ., 2014). Kırmızıbiberde düşük sıcaklık ve UV-C ışınlamanın birlikte uygulanması ile kalitede önemli bir kayıp yaşanmaksızın *E. coli* O157:H7 ve *S. typhimurium* inaktivasyonunda UV-C'nin tek başına uygulanmasına göre daha iyi sonuç alındığı belirtilmiştir (Cheon ve diğ., 2015).

Baharat sterilizasyonunda en sık kullanılan yöntemlerden biri olan ışınlama; düşük dozda gama, elektron veya X-ışınları sayesinde gıda patojenleri, bakteri ve parazitlerin etkin bir şekilde yok edilmesini sağlayan bir uygulamadır (Sadecka, 2007). Işınlama ile kırmızıbiberdeki toplam canlı sayımında 5 log azalma görülürken, buhar sterilizasyonu kullanıldığında sadece 1 log azalma sağlanabilmiştir Buhar sterilizasyonu uygulanan toz kırmızıbiberin renk kaybının ışınlamaya göre daha fazla olduğu belirtilmiştir (Rico ve diğ., 2010). Paprikanın dekontaminasyonunda buhar sterilizasyonu kullanıldığında ışınlamaya göre daha fazla renk kaybı ve uzun vadede serbest radikallerin oluşumu görülmüştür (Kispéter ve diğ., 2003). Karabiberin sterilizasyonunda ışınlama (5-30 kGy) ve buhar (130°C, 3 dk) yöntemleri karşılaştırılmış, ısı ile sterilizasyon uygulandığında daha fazla aroma kaybı olduğu ve mikroorganizma sayımlarında yeterince azalma sağlanmadığı görülmüştür (Sadecka, 2010).

## **2.6 Işınlama**

Işınlama radyasyona maruz bırakma anlamına gelmektedir. Işınlama amacıyla kontrollü miktarda x-ışınları, gamma ışınları veya yüksek enerjili elektronlar kullanılarak yapılmaktadır. Gama ve x ışınları yüksek frekans ve enerjili dalgalar yayarak atomların iyonize hale gelmesini sağlamaktadır. Işınlama amacıyla kullanılan radyasyon kaynaklarının karakteristikleri Çizelge 2.4'de verilmektedir. Radyasyon kaynağı olarak genellikle yarılanma süreleri sırasıyla 5.27 ve 30.2 yıl olan cobalt 60 veya sezyum 137 izotopu kullanılmaktadır (Lacroix ve diğ., 2003). Penetrasyon derinliği daha büyük olduğundan <sup>60</sup>Co daha yaygın kullanılmaktadır (Calado ve diğ., 2014). Ürüne uygulanan işlem, radyasyon dozu ile ifade edilmekte olup, ürün tarafından absorbe edilen enerji miktarını göstermektedir. Birim olarak gray (Gy)

kullanılmakta olup (1 Gy = 1 J/kg), ışınlama dozunun ölçülmesinde dozimetre kullanılmaktadır.

**Çizelge 2.4 : Işınlama kaynaklarının özellikleri (Kilcast, 1995).**

Işınlama kaynağı	Özellik
Kobalt-60	Yüksek penetrasyon gücü Kalıcı radyoaktif kaynak Yüksek verim Kaynağın yenilenmesi gerekir Düşük işlem hacmi
Elektron demeti	Düşük penetrasyon gücü Açma-kapama özelliği Yüksek verim Yüksek işlem hacmi Güç ve soğutma gerekir Teknik olarak karmaşık
X-ışınları	Yüksek penetrasyon gücü Açma-kapama özelliği Düşük verim Yüksek işlem hacmi Güç ve soğutma gerekir Teknik olarak karmaşık

Işınlama; medikal cihaz ve aletlerin sterilizasyonu, polimer modifikasyonu, hayvan yemlerinin sterilizasyonu, gıda ambalajlarının sterilizasyonu, özel ve hastane diyetlerinde yemeklerin sterilizasyonu ve gıdaların pastörizasyonu gibi pek çok alanda uygulanmaktadır (Kilcast, 1995). Işınlanmış gıda radyoaktif hale geçmemektedir.

Düşük dozlarda (1 kGy ve altı) ışınlama genel olarak patates, soğan gibi ürünlerde filizlenmenin, hububatlarda böceklenmenin önlenmesi; mango gibi bazı meyvelerde ise olgunlaşmanın yavaşlatılması amacıyla uygulanmaktadır (Kilcast, 1995). 1-3 kGy arasındaki dozlarda bozulmaya yol açan mikroorganizmalar yok edilebilmekte, ancak bakteri sporlarının yok edilmesi için daha yüksek dozlar gerekebilmektedir (Kilcast, 1995). Virüsler ise 10 kGy ve altındaki dozlara dayanıklıdır (Kilcast, 1995).

Gıda ışınlama tesisleri özel olarak tasarlanmaktadır. Dış kısımda mal kabul ve depolama bölümleri yer alırken, ikinci bölümde taşıma sistemi yer alır. Işınlama kaynağı ise kalın duvarlarla ayrılan en iç bölümde yer alır ve kaynak, ışınlama işlemine başlanana kadar su dolu bir havuzda tutulur. Işınlamanın uygulandığı ürünlerin etiketlerinde “ışınlanmıştır” ibaresi ve radura sembolü (Şekil 2.8) bulunur.



**Şekil 2.8** : Radura sembolü.

Işınlama, gıdanın sterilizasyonunu mikroorganizmaların DNA moleküllerine zarar vererek sağlamaktadır (Diehl, 1999). Işınlamanın doğrudan etkisi sporlu bakterilerde hücredeki nükleik asitin iyonize olması ve bunun sonucunda hücre ölümü şeklindedir (Diehl, 1999). Doğrudan olmayan etkisi ise özellikle sitoplazması yüksek oranda su içeren hücrelerde serbest radikallerin oluşumu ve böylece DNA'nın zarar görmesi ile gerçekleşmektedir (Diehl, 1999; Mostafavi ve diğ., 2012). Mikroorganizmaların ışınlamaya karşı hassasiyetleri popülasyonun %90'ının öldüğü D10 dozu ile ifade edilmektedir (Diehl, 1999). Işınlamanın en önemli avantajı ise işlem sonunda herhangi bir kalıntı ya da atık bulunmamasıdır (Calado ve diğ., 2014). Işınlama, konserve veya pişirme gibi ısı bir gıda prosesi değildir. Bir kGy ışınlamanın ürün sıcaklığını yalnızca 0,36 °C artırdığı belirtilmektedir (Mostafavi ve diğ., 2012). Işınlama, gıdada önemli bir sıcaklık artışına neden olmadığından ambalajlama sonrası uygulanarak daha sonradan gerçekleşebilecek kontaminasyon önlenmekte ve böylece ısıya hassas ambalaj malzemelerinin kullanımı da mümkün olmaktadır (Alam Khan ve Abraham, 2010).

Işınlamanın gıdaların antioksidan kapasitelerini uygulanan doz ve antioksanın hassasiyeti gibi faktörlere bağlı olarak etkilediği hatta artırabileceği belirtilmiştir (Alothman ve diğ., 2009).

Işınlama gıdalarda oksidasyon, lezzet kaybı gibi çeşitli istenmeyen etkilere neden olabilmektedir (Omaye, 2004). Hidrojen peroksit gibi çeşitli radyoliz ürünleri açığa çıkabilmektedir, ancak sonradan ortaya çıkan bu bileşenlerin çoğunun gıdaya özgü doğal bileşenler olduğu ve diğer muhafaza uygulamalarında da ortaya çıkabileceği belirtilmektedir (Omaye, 2004).



### 2.6.1 Baharatların ışınlanması

Gama ışınlama, baharatların sterilizasyonunda yaygın olarak kullanılan yöntemlerden birisidir. Genellikle ortalama 10 kGy dozlarda son ambalaj içerisinde uygulanmaktadır. Çeşitli ülkeler tarafından baharatların dekontaminasyon amacıyla ışınlanmasına izin verilen en dozlar Çizelge 2.5’de gösterilmektedir. Işınlamanın en büyük avantajı genel olarak antioksidan içeriğini çok fazla etkilememesi ve kısa işlem süresine sahip olmasıdır (Alothman ve diğ., 2009).

**Çizelge 2.5 :** Çeşitli ülkeler tarafından baharatların dekontaminasyon amacıyla ışınlanmasına izin verilen dozlar.

Ülke	İzin verilen maksimum doz (kGy)	Regülasyon
Türkiye	10	("Gıda Işınlama Yönetmeliği" 1999)
Avrupa Birliği	10	("Directive 1999/3/EC" 1999)
ABD	30	(FDA, 2012)
Avustralya	30	("Standard 1.5.3 Irradiation of Food," 2012)

Gama-ışınlamanın çeşitli baharatların kalitesine etkileri daha önce yapılan çalışmalarda incelenmiştir. Taze zencefil 5 kGy ışınlandığında raf ömrünün 2 ayın üzerine çıktığı belirtilmiştir (Mishra ve diğ., 2004). Nananin 2,66 kGy’e kadar ışınlanmasının ürün dekontaminasyonunu sağladığı, renk ve uçucu yağ bileşenlerinde önemli bir değişikliğe neden olmadığı, fenolik bileşikleri ise artırdığı görülmüştür (Machhour ve diğ., 2011). Yapılan bir çalışmada kırmızıbiberin gama-ışınları, elektron ışını ve X-ışınları ile dekontaminasyonu incelenmiş, her 3 ışınlama kaynağı ile de 6 kGy dozda toplam bakteri sayımında 2 log kob/g azalma sağlanmış, 10 kGy’de ise sayımlar 1 log kob/g’ın altına düşürülmüştür (Jung ve diğ., 2015). Niyas ve diğ. (2003) tarafından yapılan bir diğer çalışmada ise 5 kGy’in üstündeki dozların küçük hindistancevizinin duyuşal özelliklerini yüksek oranda lipid içerdiği için olumsuz yönde etkilediği ve serbest yağ asidi içeriğini artırdığı görülmüştür.

Gama-ışınlamanın baharatların oksidasyonuna neden olduğu bildirilmiştir (Calucci ve diğ., 2003). Gama-ışınlamanın biberiyenin lutein ve zeaksantin içerikleri, sırasıyla %38 ve %37 oranlarında azalttığı belirtilmiştir (Calucci ve diğ., 2003).

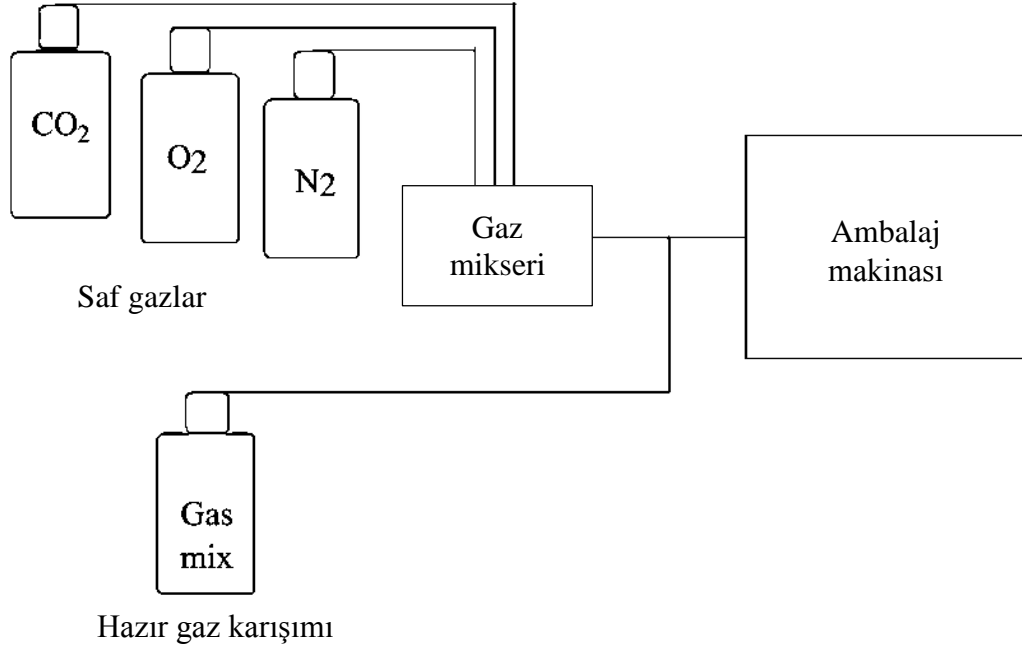
Dulavratotunun gama-ışınlanması (10-20 kGy) ile toplam fenol içeriğinde, 20 kGy ışınlama sonrasında ise DPPH yakalama aktivitesinde artış görülmüştür (Lee ve diğ.,

2010). Gama-ışınlamanın kuru nanenin fenol içeriğini artırdığı belirtilmiştir (Machhour ve diğ., 2011). Işınlamanın (30 kGy) adaçayı ve mercanköşk uçucu yağ ve ekstraktlarının toplam fenol içeriği, DPPH yakalama aktivitesi ve FRAP değerlerini etkilemediği belirtilmiştir (Perez ve diğ., 2011). Gama ışınlama (10 kGy) fesleğen ekstraktlarının toplam fenol içeriği ve DPPH yakalama aktivitesini azaltırken, adaçayı ve mercanköşk ekstraktlarında herhangi bir değişime yol açmamıştır (Bagdatlioglu ve diğ., 2013). Gama-ışınlamanın dulavrat otunun Hunter L\* değerlerini artırdığı, a\* ve b\* değerlerini ise azalttığı bildirilmiştir (Lee ve diğ., 2010).

## **2.7 Modifiye Atmosferde Ambalajlama**

Modifiye atmosferde ambalajlama (MAA) gıdanın içinde bulunduğu ambalajın tepe boşluğunun ürünün kalitesini korumak, raf ömrünü uzatmak amacıyla hava yerine bileşimi bilinen farklı gaz karışımları ile değiştirilmesidir. Modifiye atmosfer uygulamasında en yaygın olarak O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> ve CO<sub>2</sub> gazları kullanılmakta; her gıda ürünü için uygun oranlarda ayarlanan gaz karışımları uygulanmaktadır. Karbondioksit, mikrobiyal bozulmaya yol açan mikroorganizma gelişimini engelleme özelliğinden dolayı tercih edilmektedir (Del Nobile ve diğ., 2012; Sivertsvik ve diğ., 2002). Azot ise oksijene duyarlı ürünlerde onun yerini alarak oksijene bağlı bozulmayı önlemekte ve ayrıca ambalajın çökmesini önlemektedir (Del Nobile ve diğ., 2012; Sivertsvik ve diğ., 2002; M. Zhang ve diğ., 2015). Oksijen gazı düşük dozda kullanıldığında aerobik bozulmayı önlemekte, yüksek dozda kullanıldığında ise anaerobik gelişimi ve renk kaybını önleme gibi avantajlar sağlamaktadır (Del Nobile ve diğ., 2012; Sivertsvik ve diğ., 2002)

Modifiye atmosfer ortamı iki farklı şekilde sağlanabilir. İlk durumda gaz oranları sadece taze kesilmiş ürünün solunumu sayesinde pasif olarak (pasif MAA), ikinci durumda ise istenen gaz karışımı ambalaj içerisine püskürtülerek sağlanır (aktif MAA) (Del Nobile ve diğ., 2012; M. Zhang ve diğ., 2015). Modifiye atmosfer ambalajlama sistemi Şekil 2.9'da gösterilmektedir.



**Şekil 2.9** : Modifiye atmosfer ambalajlama sistemi, Gunes ve Kirkin (2012)'den uyarlanmıştır.

## 2.8 Modifiye Atmosferde Ambalajlama ve Işınlamanın Birlikte Kullanılması

Işınlamanın farklı muhafaza yöntemleri birlikte kullanılması gıdanın korunumu açısından avantajlıdır (Lacroix ve diğ., 2003). Taze sebze ve meyvelerin muhafazasında ışınlama ve MAA yöntemlerinin kombinasyonunun raf ömrünün korunmasına ve mikroorganizmaların eliminasyonuna etkilerinin incelendiği çeşitli çalışmalar mevcuttur. Lahananın düşük dozda (1-2 kGy) ışınlanması ve MAA (%100 CO<sub>2</sub>, %25 CO<sub>2</sub> + %75 N<sub>2</sub>) ile kombine edilmesinin mikrobiyal güvenliğin yanında fizikokimyasal kaliteyi de koruduğu belirtilmiştir (Ahn ve diğ., 2005). Düşük doz (0,5-1 kGy) ışınlama ve MAA'nın (%4 O<sub>2</sub> + %10 CO<sub>2</sub>) birlikte kullanımı kavunun raf ömrünü uzatması açısından tavsiye edilmiştir (Boynton ve diğ., 2006). Jiang ve diğ. (2010) ışınlama (1 kGy) ve MAA'nın shiitake mantarının kalite özelliklerini koruduğu ve raf ömrünü uzattığını belirtmiştir. Işınlama (0,6 kGy) ve MAA (%60 O<sub>2</sub> + %30 CO<sub>2</sub> + %10 N<sub>2</sub>)'nin birlikte kullanımının taze havuçta önceden 6 log kob/g olacak şekilde inokule edilen *E. coli*'yi inaktive ettiği, MAA kullanılmadığı durumda ise daha yüksek ışınlama dozu kullanmak zorunda kalındığı bildirilmiştir (Lacroix ve Lafortune, 2004). Niemira ve diğ. (2005) Işınlama ve MAA'nın kombinasyonunun hindibanın *L. monocytogenes* sayımını azalttığını ve bu bakterinin depolama sırasındaki gelişimini durdurduğunu belirtmiştir. Işınlamanın modifiye atmosferde ambalajlanmış, taze kesilmiş marulun raf ömrünü mikrobiyolojik açıdan uzattığı bildirilmiştir (Prakash ve

diğ., 2000). Rivera ve diğ. (2011) ışınlama ve MAA'nın yer mantarının raf ömrünü maya ve misel oluşumunu durdurarak 42 güne çıkardığını belirtmiştir. Işınlama ve MAA'nın et ürünlerinin raf ömrü, mikrobiyal kalite, oksidasyon ve renk değerlerinin korunmasındaki etkileri ile ilgili de çeşitli çalışmalar bulunmaktadır. Işınlama ve MAA'nın birlikte kullanımı ile sosisteki nitrit ve nitrozamin seviyelerinin yanında ışınlamaya bağlı renk kaybının da azaltıldığı belirtilmiştir (Ahn ve diğ., 2004). Tavuk göğüs etinin raf ömrünün 4 kGy ışınlama ve MAA (%70 CO<sub>2</sub> + %30 N<sub>2</sub>) ile yaklaşık 12 gün kadar uzadığı görülmüştür (Chouliara ve diğ., 2008). Gunes ve diğ. (2012) soğukta depolanan köftelerde patojenlerin azaltılması, renk kaybı ve oksidasyon gibi kalite parametrelerinin korunması açısından MAA (%5 O<sub>2</sub> + %50 CO<sub>2</sub>) ve ışınlamanın (4 kGy) birlikte kullanımını tavsiye etmiştir. Benzer şekilde 3 kGy ışınlamanın modifiye atmosferde ambalajlanan köftelerin kimyasal, fiziksel ve duyu kalitesini olumsuz yönde etkilemediği belirtilmiştir (Gunes ve diğ., 2011). Işınlama (4,5 kGy) ve MAA (%0,5 CO + %29,5 N<sub>2</sub> + %70 CO<sub>2</sub>) birlikte kullanıldıklarında taze kıymada oksidasyon, istenmeyen koku ve renk kaybının azaldığı bildirilmiştir (Kusmider ve diğ., 2002). Taze etin 1,5 kGy ışınlanması ile koliform bakterilerin inaktive edildiği, MAA uygulaması (%0,4 CO + %20 CO<sub>2</sub> + %79,6 N<sub>2</sub>) ile de renk kaybının azaltıldığı görülmüştür (Ramamoorthi ve diğ., 2009).

Gama ışınlama ve modifiye atmosferde ambalajlama yöntemlerinin baharat muhafazasında birlikte kullanımı ile ilgili bir çalışmaya rastlanmamıştır.

### 3. MATERYAL VE METOT

#### 3.1 Materyal

Kekik (*Thymus vidgaris* L.), biberiye (*Rosmarinus officinalis* L.), karabiber (*Piper nigrum* L.) ve kimyon (*Cuminum cyminum* L.) bir yerel baharat firmasından (Bağdat Baharatları Gıda San. ve Tic. Ltd. Şti., Ankara) öğütülmüş formda temin edilmiştir. Standart uçucu yağ bileşenleri Australian Botanical Products (Hallam, VIC, Avustralya) tarafından temin edilmiştir. Folin-Ciocalteu's phenol reagent, Mueller Hinton broth (MHB), Mueller Hinton agar (MHA), Saboraud dextrose broth (SDB), Saboraud dextrose agar (SDA), Mannitol egg yolk polymyxin (MYP) agar, sodyum hidrojen fosfat dihidrat, 2,4-dimetil fenol, Tween 40, L-askorbik asit, potasyum hekzasiyanoferrat (III), potasyum peroksidisülfat, di-sodyum hidrojen fosfat dihidrat, plate count agar (PCA), dichloran rose-bengal chloramphenicol (DRBC) agar, pepton, n-hekzan ve dimetil sülfoksit (DMSO) Merck (Darmstadt, Almanya)'dan; Tween 80, gentamisin sülfat, kloroform, linoleik asit, ( $\pm$ )-6-hidroksi-2,5,7,8-tetrametilckromen-2-karboksilik asit (trolox), demir sülfat heptahidrat, susuz sodyum sülfat, sodyum fosfat monobazik dihidrat, demir (III) klorür hegzahidrat, trikloroasetik (TCA), ve 2,2-difenil-1-pikrlhidrazil (DPPH) Sigma-Aldrich (Seelze, Almanya)'dan; butillendirilmiş hidroksitoluen (BHT) SAFC (MO, ABD)'den temin edilmiştir.

#### 3.2 Örneklerin Ambalajlanması, Işınlanması ve Depolama

Tezin ilk kısmı olan ışınlama ve ambalajlamanın baharatların kalite ve uçucu yağ bileşimine etkilerinin incelendiği çalışmada örneklerin ambalajlanmasında modifiye atmosfer için polietilen tetraftalat/polietilen-etilen vinil alkol kopolimeri-polietilen (PET/PE-EVOH-PE, O<sub>2</sub> geçirgenliği: 1,2 cc m<sup>-2</sup> gün<sup>-1</sup> atm<sup>-1</sup> (23 °C ve %0 bağıl nemde), Koroplast, İstanbul) ve hava (%21 O<sub>2</sub>) için düşük yoğunluklu polietilen (LDPE, O<sub>2</sub> geçirgenliği: 3800 cc m<sup>-2</sup> gün<sup>-1</sup> atm<sup>-1</sup> (23 °C ve %0 bağıl nemde), Koroplast) torbalar kullanılmıştır. Çalışmanın antioksidan ve antimikrobiyal analizler ile depolama etkisinin incelendiği kısmında ise PET/EVOH (O<sub>2</sub> geçirgenliği: 5 cm<sup>3</sup>

m<sup>-2</sup> gün<sup>-1</sup> (23 °C ve %0 bağıl nemde), Polinas, Manisa) ambalaj malzemesi kullanılmıştır. Tez çalışmasının tamamında modifiye atmosfer ve hava için sırasıyla %100 azot ve ortam havası kullanılmış olup, kullanılacak gaz oranları gaz mikseri (PBI Dansensor Map Mix 9000, Dansensor A/S, Ringsted, Danimarka) yardımıyla ayarlandıktan sonra ambalaj makinasına (Multivac C200, Multivac Sepp Haggemüller GmbH & Co. KG, Wolfertschwenden, Almanya) beslenmiştir.

Tezin ilk kısmı olan ışınlama ve ambalajlamanın baharatların kalite ve uçucu yağ bileşimine etkilerinin incelendiği çalışmada, ambalajlanan örnekler 5 kGy, 10 kGy ve 15 kGy dozlarda; antioksidan ve antimikrobiyal analizler ile depolama etkisinin incelendiği kısımda ise 5 kGy ve 10 kGy dozda ışınlanmak üzere Gamma-Pak Sterilizasyon San. ve Tic. A.Ş (Tekirdağ)'ye gönderilmiştir. Kontrol olarak ışınlanmamış örnekler kullanılmıştır. Dozimetre (Amber 3042, Harwell Dosimeters Ltd, Oxfordshire, UK) yardımıyla çalışmanın ilk kısmı için doz hızı 2,0 kGy/sa, ortalama dozlar 7, 12 ve 17 kGy; ikinci kısmı için doz hızı 3,9 kGy/sa ve işlem sonunda örnekler uygulanan ortalama dozlar 6 kGy ve 14 kGy olarak ölçülmüştür. Depolama etkisinin incelendiği bu kısımdaki çalışmada örnekler 6 ay boyunca ortam sıcaklığında (20-35 °C) depolanmış ve 6 ay sonraki kalite parametreleri depolama başlangıcında elde edilen veriler ile karşılaştırılmıştır.

Çalışmanın bahsedilen ilk kısmındaki örnekler 2012'de ambalajlanmış ve ışınlanmıştır. Diğer kısımda bahsedilen örnekler ise 2014'te önceki bölümden tamamen bağımsız olarak yeniden temin edilmiş, ambalajlanmış ve ışınlanmıştır.

Uçucu yağ eldesi, göz ölçümleri ve baharatlar üzerindeki diğer analizler ışınlama işleminden sonraki 3 hafta içerisinde gerçekleştirilmiştir.

### **3.3 Gaz Ölçümleri**

Paketlerdeki CO<sub>2</sub> ve O<sub>2</sub> oranları ambalajlama sırasında ve analiz günlerinde gaz ölçer (PBI Dansensor CheckMate 9900, Dansensor A/S, Ringsted, Danimarka) yardımıyla ölçülmüştür.

### **3.4 Mikrobiyal Sayımlar**

Her örnekten 10 g alınarak 90 mL peptonlu su (%1) çözeltisinde homojenize edilmiş ve ileri seri dilüsyonlar hazırlanmıştır. Toplam canlı sayımı için PCA, küf-maya

sayımı için DRBC katı besiyerine dökme plak yöntemi ile ekim yapılmıştır. *Bacillus cereus* sayımı için ise daha önce 450 mL hazırlanarak sterilize edilen ve aseptik olarak 50 mL yumurta sarısı emülsiyonu (ağırlıkça%50) eklenmiş MYP agara yayma plak yöntemi ile ekim yapılmıştır. Ekim yapılan PCA besiyeri içeren petri kutuları 37°C’de 24-36 saat, DRBC besiyeri içeren petri kutuları 25°C’de 3-5 gün, MYP besiyeri içeren petri kutuları ise 30 °C’de 24 saat inkübe edilmiştir.

### **3.5 Renk Ölçümü**

Bir renk ölçer (CR-400, Konica Minolta Holdings, Osaka, Japonya) yardımıyla CIE L\*, a\* ve b\* değerleri ölçülmüştür. Ölçümlerden önce beyaz bir tabaka kullanılarak cihaz kalibre edilmiştir. Yaklaşık 20 g örnek 7 cm çapındaki bir cam hücreye alınarak 5 farklı noktada gerçekleştirilen ölçümlerin ortalaması alınmıştır.

### **3.6 Duyusal Analiz**

Duyusal analizler, İTÜ Gıda Mühendisliği Bölümü personelinden oluşan 5-7 kişilik bir panelist grubu ile gerçekleştirilmiştir. Örnekler vida kapaklı deney tüplerine (kekik: 1,5 g; biberiye: 3,5 g; karabiber: 5 g; kimyon: 5,5 g) alındıktan sonra rastgele seçilmiş 3 haneli sayılarla işaretlenmiştir ve oda sıcaklığında 20 dk bekletildikten sonra panelistlere sunulmuştur. Örnekler 9’lu hedonik skala yardımıyla sırasıyla koku (1: çok zayıf, 9: çok güçlü), renk yoğunluğu (1: çok zayıf, 9: çok güçlü), ve tüm izlenim (1: hiç beğenmedim, 5: ne beğendim ne beğenmedim, 9: çok beğendim) açısından değerlendirilmiştir. Analizlerde kullanılan form örneği ekler bölümünde Şekil D.1’de verilmektedir.

### **3.7 Uçucu Yağların Elde Edilmesi**

Baharat örneklerinin uçucu yağlarının izolasyonunda Clevenger aparatı kullanılarak hidrodistilasyon yöntemi uygulanmıştır (AOAC, 1998).

Dibi yuvarlak 2 L hacmindeki balona 100 g baharat örneği ve 1600 mL saf su eklenerek balon ısıtıcıya (MX120, Elektromag, Türkiye) yerleştirilmiştir (Şekil 3.1). Düzeneğin kurulmasından sonra sıcaklık 120 – 150 °C’ye ayarlanarak 3 saat hidrodistilasyon uygulanmıştır. İşlem sonunda elde edilen esansiyel yağ miktarı Clevenger aparatının skalasından volumetrik olarak ölçülmüştür. Örnekler, susuz

sodyum sülfat ile kurutulduktan sonra amber renkli viallere alınarak N<sub>2</sub> ile kapatılmış ve -18 °C’de muhafaza edilmiştir.



Şekil 3.1 : Hidrodistilasyon düzeneği (A) ve Clevenger aparatı (B).

### 3.8 Baharat Ekstraktlarının Elde Edilmesi

Kekik ve biberiye baharatları ekstraksiyondan önce bir kahve öğütücü kullanılarak öğütülmüş, karabiber ve kimyon ise olduğu gibi kullanılmıştır. Baharat örnekleri (1 g) 25 mL metanol (hacimce %80’lik) ile vorteks yardımıyla 1 dk karıştırılmıştır (Perez ve diğ., 2011; Suhaj ve diğ., 2006). Elde edilen karışımlar bir ultrasonik su banyosunda (Ultrasonic Cleaner, VWR, ABD) 40 °C’de 2 saat inkübe edilmiş ve ardından 4000 rpm’de 10 dk santrifüj (2-16PK, Sigma, Almanya) uygulanmıştır. Elde edilen ekstraktlar analizlere kadar -18 °C’de muhafaza edilmiştir.

### 3.9 Uçucu Yağ Bileşenlerinin Karakterizasyonu

Gaz kromatografisi analizleri Prof. Philip Marriott gözetiminde Monash Üniversitesi, Kimya Bölümü (Australian Center for Research on Separation Science, ACROSS), Kromatografi Laboratuvarı’nda gerçekleştirilmiştir. İstanbul Teknik Üniversitesi, Gıda Mühendisliği Bölümü’de elde edilmiş olan uçucu yağ örnekleri 2 mL’lik amber renkli viallerde tepe boşluğu N<sub>2</sub> ile doldurulup, kapağı parafilmle kaplandıktan sonra oda sıcaklığında Monash Üniversitesi’ne kargo ile gönderilmiş, örnekler buraya 3 gün içerisinde ulaşmış ve bundan sonra analizlere kadar -18 °C’de depolanmıştır.



Uçucu yağ bileşenlerinin belirlenmesinde ilk olarak gaz kromatografisi-kütle spektrometresi (GC-MS) yöntemi kullanılmış ve baharat uçucu yağlarının bileşimi ile herbir bileşenin farklı ışınlama ve ambalajlama koşullarındaki değişimi incelenmiştir. Daha sonra uçucu yağlar gibi kompleks sistemlerin daha ayrıntılı olarak gözlenebildiği iki boyutlu gaz kromatografisi – alev iyonizasyon deteksiyonu (GC×GC-FID) yöntemi kullanılarak en belirgin değişimlerin görüldüğü bazı piklere odaklanılarak bu piklerin ışınlama ve ambalaj ortamındaki değişimleri incelenmiştir. Elde edilen bu piklerinin tanımlanması amacıyla iki boyutlu gaz kromatografisi – kuadropol-uçuş zamanlı kütle spektrometresi (GC×GC-Q-TOFMS) kullanılmıştır.

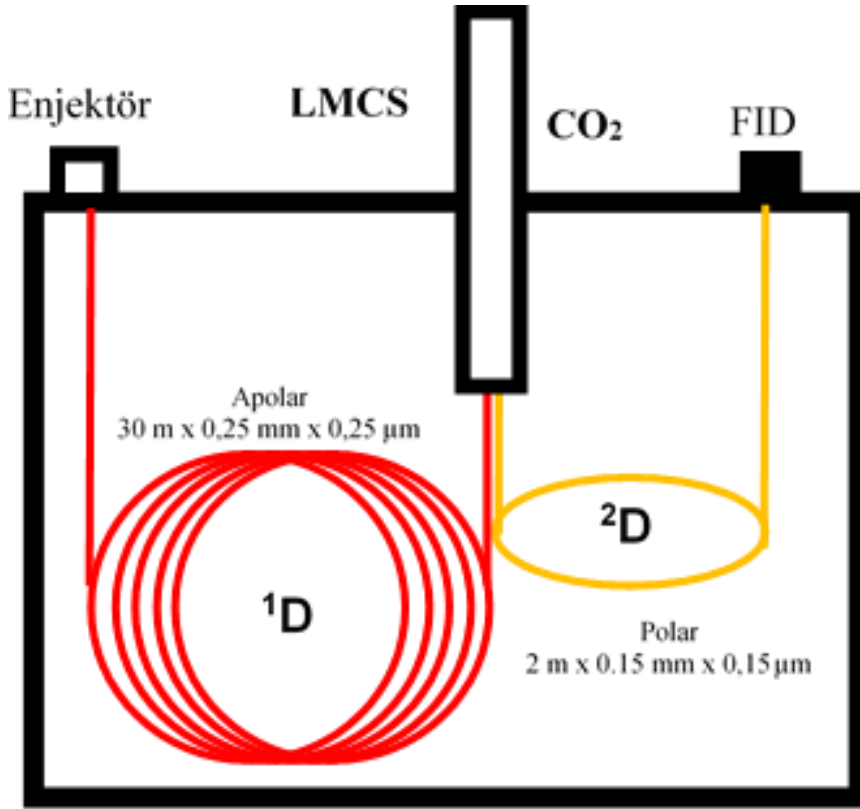
### **3.9.1 GC-MS analizi**

Hidrodistilasyonla elde edilen uçucu yağlar heksan ile 1:1000 oranında seyreltilmiştir. Çözeltiden 1 µL alınarak ZB-5 kapiler kolon (30m x 0,25 mm x 0,25 µm, Phenomenex, Torrance, CA) ve kütle spektrometre dedektöre (Saturn 2000) sahip gaz kromatografina (Varian GC 3800, Varian Inc., Walnut Creek, CA) enjekte edilmiştir. Split oranı 10:1 ve taşıyıcı gaz (He) hızı 1.2 mL/dk olarak ayarlanmıştır. Enjektör sıcaklığı 250°C'ye ayarlanmıştır. Kolon sıcaklık programı ise 70°C'de (6 dk bekleme) başlatılmış, 5°C/dk hızla 150°C'ye yükseltilmiş, 10°C/dk hızla 250°C'ye ve 20°C/dk hızla 280°C'ye kadar yükseltilmiş ve bu sıcaklıkta 5 dk bekletilmiştir. Kütle/yük oranı (*m/z*) 40 – 400 şeklinde ayarlanmıştır. Elde edilen pikler National Institute of Standards and Technology (NIST) 05 MS Kütüphanesi ve mümkün olanlar için standart bileşikler kullanılarak tanımlanmış ve yüzde normalize alan oranı olarak hesaplanmıştır. İç standart olarak 2,4-dimetil fenol kullanılmıştır. Uçucu yağ standart bileşenlerine ait kalibrasyon eğrileri çizilmiş ve Şekil A.1-A.7'de verilmektedir. Baharat uçucu yağlarına ait GC-MS kromatogramları ise Şekil B.1-B.4'de gösterilmektedir.

### **3.9.2 GC×GC-FID analizi**

Bir FID detektör ve Longitudinally Modulated Cryogenic System (LMCS, Model 2.02, Chromatography Concepts, Doncaster, VIC, Avustralya) bağlanmış Agilent 7890A GC (Agilent Technologies, Mulgrave, VIC, Avustralya) kullanılmıştır. Apolar <sup>1</sup>D DB-5MS UI kolon (30 m × 0,25 mm × 0,25 µm, Agilent Technologies), polar bir <sup>2</sup>D VF-200ms (2 m × 0,15 mm × 0,15 µm) kolon ile birleştirilmiştir (Şekil 3.2). Heksan ile 1:10000 oranında seyreltilen uçucu yağ çözeltisinden 1 µL alınarak otomatik

örnekleyici (7683, Agilent Technologies) ile enjekte edilmiştir (split oranı 10:1). Taşıyıcı gaz olarak hidrojen (1,5 mL/min) kullanılmıştır. Enjektör ve dedektör sıcaklıkları 280 °C'ye ayarlanmıştır. Fırın sıcaklık programı 50 °C'de başlatılmış (0,5 dk bekleme), 220 °C'ye kadar 10 °C/dk hızla çıkarılmış, 260 °C'ye 20 °C/dk hızla çıkarılmış ve bu sıcaklıkta 3 dk bekletilmiştir. Dedektör hızı 100 Hz olarak ayarlanmıştır. Modülasyon periyodu (PM) 6 s ve kriyojenik tuzak -20 °C'ye ayarlanmıştır. İç standart olarak 2,4-dimetil fenol kullanılmıştır. Tek boyutlu GC analizleri de modülatör kısmı kapatılarak aynı şartlar altında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.2 : GC×GC-FID analizinde kullanılan GC fırın tasarımı.

### 3.9.3 GC×GC-Q-TOFMS analizi

Elde edilen piklerin tanımlanması 7200 Accurate-mass Q-TOF GC/MS ünitesine bağlı bir Agilent 7890A GC cihazı yardımıyla gerçekleştirilmiştir. A polar 1D HP-5ms kolon (30 m × 0,25 mm × 0,25 µm, Agilent Technologies), orta-polar <sup>2</sup>D BPX-50 kolon (1,2 m × 0,10 mm × 0,10 µm, SGE, Ringwood, Avustralya) ile deaktive edilmiş bir presfit ve LMCS kullanılarak bağlanmıştır. İkinci kolonun son ucu bir *Dean's switch* (DS) aygıtına ve ardından Q-TOFMS cihazına 0,8 m (0,1 µm iç çap) deaktive erilmiş silikon kolon ile bağlanmış, DS aygıtının diğer ucu ise kapatılmıştır. Hekzan ile 1:20000 oranında seyreltilen uçucu yağ çözeltisinden 1 µL alınarak enjekte edilmiştir.

(split oranı 10:1). Fırın sıcaklık programı 50 °C’de başlatılmış (0,5 dk bekleme), 220 °C’ye kadar 10 °C/dk hızla, 260 °C’ye kadar 20 °C/dk hızla çıkarılmış ve bu sıcaklıkta 3 dk bekletilmiştir. Enjektör sıcaklığı 280 °C’ye ayarlanmıştır. Modülasyon periyodu (PM) 6 s ve kriyojenik tuzak -20 °C’ye ayarlanmıştır. Taşıyıcı gaz olarak helyum (1 mL/dk) kullanılmıştır. TOFMS tarama (MS) modunda kullanılmıştır. İyon kaynağı sıcaklığı 230 °C, elektron enerjisi 70 eV ve kütle tarama aralığı 40-500 *m/z* ve 50 Hz olarak ayarlanmıştır. İç standart olarak 2,4-dimetil fenol kullanılmıştır.

Elde edilen GCxGC-FID verilerinin analizinde Chemstation (Agilent Technologies), GCxGC-TOFMS verilerinin analizinde MassHunter B.06.00 (Agilent Technologies) ve NIST11 MS kütle spektrometrisi kullanılmıştır. MassHunter ve Chemstation verileri .csv dosya formatında kaydedilmiş ve ardından kurum içi bir yazılım (2D GC converter) kullanılarak 2D matrisler elde edilmiştir. İki boyutlu grafikler ise Transform 3.3 (Fortner Research LLC, ABD) yardımıyla çizilmiş ve Şekil C.1-C.36’da verilmiştir.

### **3.10 Antioksidan Aktivite**

Antioksidan aktivitenin belirlenmesi amacıyla birden fazla yöntem uygulanmıştır. Örneklerin toplam fenolik madde içeriği spektrofotometrik olarak belirlenmiştir. Elektron transferine dayalı antioksidan gücünün belirlenmesinde DPPH radikal yakalama aktivitesi ve demir indirgeyici antioksidan gücü (FRAP) yöntemleri kullanılmıştır. Hidrojen atomu transferine dayalı antioksidan aktivitesi ise  $\beta$ -karoten-linoleik asit testi ile incelenmiştir.

#### **3.10.1 Toplam fenolik madde analizi**

Toplam fenolik madde içeriğinin belirlenmesinde Folin-Ciocalteu yöntemi kullanılmıştır (Viuda-Martos ve diğ., 2010). Uçucu yağdan ya da ekstraktan alınarak metanol ile seyreltilmiştir (Çizelge 3.1). Elde edilen çözeltiden 300  $\mu$ L alınarak üzerine 2.5 mL Folin-Ciocalteu’s reaktifi (su ile 10 kat seyreltilmiş) ve 2 mL sodyum karbonat çözeltisi (ağırlıkça %7,5’luk) eklenmiştir. Tüpler vorteks ile karıştırıldıktan sonra 50 °C’deki su banyosunda (1083, GFL - Gesellschaft für Labortechnik mbH, Burgwedel, Almanya) 5 dk inkübe edilmiştir. Bir spektrofotometre (T80 UV/VIS, PG Instruments Limited, UK) yardımıyla 760 nm’de absorbans okunmuştur. Şahit denemede örnek yerine metanol kullanılmıştır. Sonuçlar kalibrasyon grafiği (Şekil

E.1-E.2) yardımıyla g gallik asit eşdeğeri (g GAE/L uçucu yağ ya da g GAE/kg baharat) cinsinden ifade edilmiştir.

**Çizelge 3.1 :** Toplam fenolik madde analizlerinde kullanılan uçucu yağ (mL/L) ve ekstrakt (g/L) konsantrasyonları.

	Kekik	Biberiye	Karabiber	Kimyon
Uçucu yağ	0,2	4	1	1
Ekstrakt	1	1	4	4

### 3.10.2 2,2-diphenyl-2-picrylhydrazyl (DPPH) radikal yakalama aktivitesi

Esansiyel yağların antioksidan aktiviteleri DPPH radikalini yakalama yeteneğine göre belirlenmiştir (Viuda-Martos ve diğ., 2010). Metanol ile hazırlanan uçucu yağ ya da ekstrakt çözeltilerinden (Çizelge 3.2) 50 µL alınmış ve metanolde hazırlanmış  $6 \times 10^{-6}$  M DPPH çözeltisinden 2 mL ilave edilmiştir. Hazırlanan karışımlar vortekslelendikten sonra 1 sa karanlık ortamda oda sıcaklığında bekletilmiştir. Absorbanstaki azalma 517 nm’de ölçülmüştür. Spektrofotometrenin sıfırlanmasında metanol kullanılmış olup antioksidan içermeyen reaktif kontrol olarak kullanılmıştır. Kalibrasyon eğrisi 6-hidroksi-2,5,7,8-tetrametilkroman-2-karboksilik asit (trolox) standart çözeltileri kullanılarak elde edilmiş (Şekil E.3-E.4) ve sonuçlar g trolox eşdeğeri (TE)/L uçucu yağ ya da g TE/kg baharat cinsinden hesaplanmıştır.

**Çizelge 3.2 :** DPPH radikal yakalama aktivitesi analizlerinde kullanılan uçucu yağ (mL/L) ve ekstrakt (g/L) konsantrasyonları.

	Kekik	Biberiye	Karabiber	Kimyon
Uçucu yağ	20	20	20	20
Ekstrakt	0,4	1	40	40

### 3.10.3 Demir indirgeyici antioksidan gücü (FRAP)

Uçucu yağların antioksidan aktivitesinin belirlenmesinde FRAP metodu kullanılmıştır (Viuda-Martos ve diğ., 2010). Metanol ile hazırlanan uçucu yağ ya da ekstrakt çözeltilerinden (Çizelge 3.3) 1 mL alınarak 2.5 mL fosfat tampon çözeltisi (0.2 M, pH 6.6) ve 2.5 mL potasyum ferrisiyanid (ağırlıkça %1’lik) eklenmiştir. Karışım 50 °C’deki su banyosunda 20 dk inkübe edildikten sonra üzerine 2.5 mL trikloroasetik asit (ağırlıkça %10’luk) eklenmiştir. Elde edilen bu karışımdan 2.5 mL alınarak üzerine 2.5 mL su ve 0.5 mL FeCl<sub>3</sub> ilave edilmiştir. Çözelti oda sıcaklığında 30 dk bekletildikten sonra 700 nm’de absorban ölçülmüştür. Kalibrasyon eğrisi trolox

standart çözeltileri kullanılarak elde edilmiş (Şekil E.5-E.6) ve sonuçlar g TE/L uçucu yağ ya da g TE/kg baharat cinsinden hesaplanmıştır.

**Çizelge 3.3 :** FRAP analizlerinde kullanılan uçucu yağ (mL/L) ve ekstrakt (g/L) konsantrasyonları.

	Kekik	Biberiye	Karabiber	Kimyon
Uçucu yağ	0,2	1	2	2
Ekstrakt	0,4	1	1	1

### 3.10.4 $\beta$ -karoten-linoleik asit testi

Hidrojen atomu transferine bağlı antioksidan aktivitenin belirlenmesinde Taga ve diğ. (1984) tarafından önerilen  $\beta$ -karoten ağarma testi bazı değişiklikler ile kullanılmıştır. Bir mg  $\beta$ -karoten 10 mL kloroformda çözülmüş ve bir kaynama balonu içerisinde bulunan 200 mg Tween 40 ve 25  $\mu$ L linoleik asite eklenmiştir. Kloroform, bir döner buharlaştırıcı (RE 100, Bibby Sterilin Ltd, UK) yardımıyla 40 °C'de 10 dk uçurulmuş ve ardından 50 mL distile su iyice karıştırarak eklenmiş ve bir emülsiyon elde edilmiştir. Elde edilen emülsiyondan 5 mL alınarak 200  $\mu$ L uçucu yağ (10 mL/L) çözeltilisine ya da ekstrakt (10 g/L) çözeltilerine eklenmiştir (Choi ve diğ., 2000). Şahit örneğinde uçucu yağ ya da ekstrakt yerine metanol kullanılmıştır. Referans standart olarak 10 g/L BHT çözeltilisi kullanılmıştır. Örneklerin absorbansları 470 nm'de başlangıçta (0 dk) ve 50 °C 60 dk inkübasyon sonunda ölçülmüştür. Antioksidan aktivite eşitlik yardımıyla hesaplanmıştır (3.1).

$$\%AA = \frac{R_C - R_S}{R_C} \times 100 \quad (3.2)$$

Burada %AA antioksidan aktiviteyi,  $R_C$  şahitin reaksiyon hızını ve  $R_S$  örneğin reaksiyon hızını göstermektedir. Reaksiyon hızı ise eşitlik (3.2) yardımıyla hesaplanmıştır.

$$R = \left( \ln \frac{a}{b} \right) / 60 \quad (3.2)$$

Burada a başlangıçtaki (t = 0) absorbansı ve b 60 dk (t = 60 dk) sonundaki absorbansı ifade etmektedir.

### 3.11 Antimikrobiyal Aktivite

Antimikrobiyal aktivitenin belirlenmesinde minimum inhibitör konsantrasyon (MİK) yöntemi kullanılmıştır (NCCLS, 2007). Uçucu yağ ve ekstraktların MİK değerleri brot mikrodilüsyon yöntemi ile belirlenmiştir (Andrews, 2001). Bakteri kültürlerinden (*Bacillus cereus* ATCC 11778, *Escherichia coli* ATCC 25922, *Staphylococcus aureus* ATCC 29213) öze ile MHB'ye ekim yapılmış ve 37 °C'de 18 sa inkübasyon uygulanmıştır. Karbancıoğlu-Güler (2008) tarafından izole edilen *Aspergillus niger* 9D4AN ise yatık agardan öze ile SDB'ye ekilmiş ve 30 °C'de 1 gün inkübe edilmiştir. Mikroorganizmaların son konsantrasyonu 0.5 McFarland standardı ile 10<sup>6</sup> kob/mL olacak şekilde ayarlanmıştır. Çözgen olarak %10'luk DMSO kullanılarak geometrik uçucu yağ (500 – 0,5 µL/mL) ve ekstrakt (20 – 0,04 µL/mL) çözeltileri hazırlanmıştır. Gentamisin referans olarak kullanılmıştır. Örnek çözeltilerinden 96-kuyucuklu mikrotiter plağa 50 µL alınarak üzerine 50 µL mikrobiyal solüsyon eklenmiştir. Plaklar bakteriler için 37 °C'de 24 sa, küf için 30 °C'de 48 sa inkübe edilmiştir. Mikroorganizma gelişiminin tam olarak durdurulduğu en yüksek dilüsyon MİK olarak kaydedilmiştir.

MİK olarak kabul edilen dilüsyon ve daha düşük dilüsyonlardan 15 µL alınarak bakteriler için MHA'ya, küf için SDA'ya ekim yapılmıştır. MHA besiyeri içeren petri kutuları 37 °C'de 24 sa, SDA içeren besiyeri içeren petri kutuları ise 30 °C'de 48 sa inkübe edilmiştir. Gözle görülür gelişmenin olmadığı en yüksek dilüsyon minimum bakterisidal/fungisidal konsantrasyon (MBK) olarak kaydedilmiştir.

### 3.12 İstatistiksel analiz

Işınlama ve ambalajlamanın baharatların kalite ve uçucu yağ bileşimine etkilerinin incelendiği çalışmada 2, antioksidan ve antimikrobiyal analizler ile depolama etkisinin incelendiği kısımda ise 3 tekrar kullanılmıştır. Elde veriler, varyans analizi (ANOVA) testleri yardımıyla değerlendirilmiş, IBM SPSS Statistics 21 (IBM Corp., NY, ABD) istatistik programı kullanılmıştır. Veriler %95 önem düzeyinde değerlendirilmiş olup, ANOVA testi sonucunda önemli derecede değişim gözlenmesi durumunda Duncan çoklu karşılaştırma testi uygulanmıştır. Antimikrobiyal analiz verilerinin değerlendirilmesinde parametrik olmayan Kruskal-Wallis testi kullanılmıştır. Korelasyonların belirlenmesinde Pearson korelasyon katsayıları kullanılmıştır.

## 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

### 4.1 Gama-Işınlama ve Modifiye Atmosferde Ambalajlamanın Baharatların Kalitesi ve Uçucu Yağlarına Etkisi

#### 4.1.1 Gaz ölçümleri

Ambalaj içerisindeki gaz bileşimleri ışınlama işleminden önce ve sonra ölçülerek kaydedilmiştir. Işınlamadan sonra ambalajların gaz oranları önemli ölçüde korunmuştur (Çizelge 4.1).

**Çizelge 4.1 :** Işınlama öncesi (I.Ö.) ve sonrasında (I.S.) ambalaj içerisindeki gaz bileşimi (%).

Baharat	Gaz		MAA				AA			
			0 kGy	7 kGy	12 kGy	17 kGy	0 kGy	7 kGy	12 kGy	17 kGy
Kekik	O <sub>2</sub>	I.Ö.	0.0±0.0	0.0±0.0	0.0±0.0	0.0±0.0	20.7±0.0	20.7±0.0	20.7±0.0	20.7±0.0
		I.S.	0.5±0.1	0.5±0.4	0.8±0.1	0.5±0.0	21.0±0.0	20.5±0.1	20.8±0.1	20.7±0.1
	N <sub>2</sub>	I.Ö.	99.6±0.0	99.6±0.0	99.6±0.0	99.6±0.0	78.9±0.0	78.9±0.0	78.9±0.0	78.9±0.0
		I.S.	99.1±0.1	98.5±0.5	97.9±0.1	98.0±0.6	78.6±0.0	79.0±0.1	78.7±0.0	79.0±0.1
	CO <sub>2</sub>	I.Ö.	0.4±0.0	0.4±0.0	0.4±0.0	0.4±0.0	0.4±0.0	0.4±0.0	0.4±0.0	0.4±0.0
		I.S.	0.4±0.0	1.0±0.0	1.3±0.0	1.5±0.2	0.4±0.0	0.5±0.0	0.6±0.1	0.4±0.0
Biberiye	O <sub>2</sub>	I.Ö.	0.8±0.0	0.8±0.1	0.8±0.0	0.8±0.0	20.6±0.1	20.6±0.1	20.6±0.1	20.6±0.1
		I.S.	0.8±0.0	1.4±0.3	1.2±0.9	0.0±0.0	20.8±0.0	20.8±0.1	20.6±0.1	20.8±0.1
	N <sub>2</sub>	I.Ö.	98.8±0.0	98.8±0.0	98.8±0.0	98.8±0.0	79.0±0.1	79.0±0.1	79.0±0.1	79.0±0.1
		I.S.	98.5±0.1	96.9±0.3	97.2±0.9	97.4±0.1	78.9±0.1	78.9±0.1	78.9±0.1	78.7±0.1
	CO <sub>2</sub>	I.Ö.	0.4±0.0	0.4±0.0	0.4±0.0	0.4±0.0	0.5±0.1	0.5±0.1	0.5±0.1	0.5±0.1
		I.S.	0.7±0.0	2.7±0.0	3.4±0.3	2.6±0.1	0.4±0.0	0.4±0.0	0.5±0.0	0.5±0.0
Karabiber	O <sub>2</sub>	I.Ö.	0.2±0.0	0.2±0.0	0.2±0.0	0.2±0.0	20.7±0.0	20.7±0.0	20.7±0.0	20.7±0.0
		I.S.	0.0±0.0	0.0±0.0	0.0±0.0	0.1±0.1	21.0±0.1	20.5±0.0	21.0±0.0	20.7±0.0
	N <sub>2</sub>	I.Ö.	98.4±0.0	98.4±0.0	98.4±0.0	98.4±0.0	78.9±0.0	78.9±0.0	78.9±0.0	78.9±0.0
		I.S.	98.9±0.4	96.8±0.2	96.0±0.3	94.6±1.0	78.7±0.1	79.1±0.1	78.6±0.0	78.8±0.0
	CO <sub>2</sub>	I.Ö.	0.4±0.0	0.4±0.0	0.4±0.0	0.4±0.0	0.4±0.0	0.4±0.0	0.4±0.0	0.4±0.0
		I.S.	1.1±0.4	3.3±0.2	4.0±0.3	5.3±0.8	0.4±0.0	0.5±0.1	0.4±0.0	0.5±0.0
Kimyon	O <sub>2</sub>	I.Ö.	0.8±0.0	0.8±0.0	0.8±0.0	0.8±0.0	20.7±0.0	20.7±0.0	20.7±0.0	20.7±0.0
		I.S.	0.0±0.0	0.0±0.0	0.0±0.0	0.0±0.0	20.5±0.7	20.9±0.1	20.9±0.1	20.7±0.1
	N <sub>2</sub>	I.Ö.	98.8±0.0	98.8±0.0	98.8±0.0	98.8±0.0	78.9±0.0	78.9±0.0	78.9±0.0	78.9±0.0
		I.S.	99.0±0.1	97.5±0.2	96.9±0.1	95.9±0.1	78.7±0.2	78.7±0.1	78.7±0.1	78.8±0.1
	CO <sub>2</sub>	I.Ö.	0.4±0.0	0.4±0.0	0.4±0.0	0.4±0.0	0.4±0.0	0.4±0.0	0.4±0.0	0.4±0.0
		I.S.	1.1±0.1	2.5±0.1	3.2±0.1	4.2±0.1	0.5±0.1	0.5±0.0	0.5±0.0	0.5±0.0

Değerler, 2 ölçümün ortalaması ± standart sapma olarak verilmiştir.

#### 4.1.2 Mikrobiyal kalite

Kekik, biberiye ve kimyonun toplam canlı bakteri sayımlarının 7 kGy ve üzeri dozlarda tespit edilebilir limitin altına düştüğü görülmüştür (Çizelge 4.2). Kekik ve

kimyonun toplam bakteri sayımlarında ambalaja bağlı bir değişim görülmezken; biberiyede MAA, 7 kGy ışınlanmış karabiberde AA'da daha düşük sayımlar elde edilmiştir ( $P < 0,05$ ).

**Çizelge 4.2 :** Işınlama ve MAA'nın kekik, biberiye, karabiber ve kimyonun toplam canlı bakteri sayımına (log kob/g) etkileri.

Ambalaj	Baharat	Işınlama Dozu			
		0 kGy	7 kGy	12 kGy	17 kGy
MAA	Kekik	4,5 ± 0,0	<1	<1	<1
	Biberiye	4,5 ± 0,4	<1	<1	<1
	Karabiber	7,0 ± 0,0	3,8 ± 0,0	<1	<1
	Kimyon	5,5 ± 0,1	<1	<1	<1
AA	Kekik	4,4 ± 0,1	<1	<1	<1
	Biberiye	4,9 ± 0,1	<1	<1	<1
	Karabiber	7,0 ± 0,0	3,3 ± 0,0	<1	<1
	Kimyon	5,4 ± 0,0	<1	<1	<1

Değerler, 2 ölçümün ortalaması ± standart sapma olarak verilmiştir.

İncelenen örnekler arasında en fazla bakteriyel yüke karabiberin sahip olduğu görülmüştür. Karabiberin mikrobiyal yükünün pek çok çalışmada daha yüksek olduğu belirtilmiştir (McKee, 1995). Uygulanan doza ve paketin O<sub>2</sub> oranına bağlı olmaksızın çalışılan tüm dozlarda kekik, biberiye ve kimyonun toplam canlı sayısını tespit sınırının (< 1 log cfu/g) altına indirdiği görülmüştür. Karabiberin 7 kGy ışınlanması toplam canlı sayımını MAA'da 3,8 log kob/g'a, AA'da 3,3 log kob/g'a kadar azaltmış ve 12 kGy ışınlama bu sayımları tespit sınırının altına indirmiştir. Benzer şekilde başka bir çalışmada, 10 kGy ışınlamanın bakteri tahribide etkili olduğu, 5 kGy ışınlamanın ise küf-maya gelişimini inhibe ettiği ve toplam canlı sayımlarını 4 log kob/g'ın altına indirdiği belirtilmiştir (Munasiri ve diğ., 1987). Yapılan bir başka çalışmada da 10 kGy ışınlama sonrası karabiberin bakteriyel yükünde 4 log kob/g azalma tespit edilmiştir (Waje ve diğ., 2008).

Uygulanan tüm ışınlama dozlarında bütün örneklerin küf-maya sayımları 1 log kob/g'ın altına düşmüştür (Çizelge 4.3).

#### 4.1.3 Renk

Gama ışınlamanın modifiye atmosferde ve hava ortamında ambalajlanan baharatların L\*, a\* ve b\* değerlerine olan etkileri sırasıyla Şekil 4.1, Şekil 4.2 ve Şekil 4.3'de gösterilmektedir. Biberiyenin 7 kGy ışınlanması L\* değerini diğer dozlara göre azaltmış, a\* değerini ise ışınlanmamışa göre artırmıştır ( $P < 0,05$ ). Işınlama

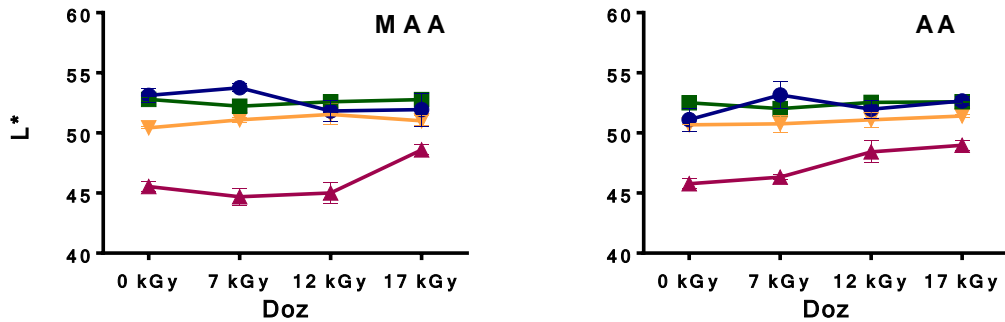


karabiberin a\* ve b\* değerlerini azaltırken L\* değerini artırmıştır (P < 0,01), bu değişimlerin AA'da 12 kGy, MAA'da 17 kGy doz uygulamasından sonra ortaya çıktığı görülmüştür. Işınlamanın karabiber ekstraktının a\* değerlerini azalttığı bildirilmiştir (Polovka ve Suhaj, 2013). Waje ve diğ. (2008) ise ışınlanmış karabiberin Hunter renk değerlerinin değişmediğini belirtmiştir. Kekik ve kimyon örneklerinin rengi ışınlama veya ambalajlamadan etkilenmemiştir (P > 0,05). Hsu ve diğ. (2010) 2 kGy ışınlamanın taze nanenin renk değerlerini etkilemediğini belirtmiştir. Işınlama sonrası tarçın ve karafil (Narvaiz ve diğ., 1989) ile zerdeçal ve biberin duyuşal renk değerlerini etkilememiştir (Munasiri ve diğ., 1987).

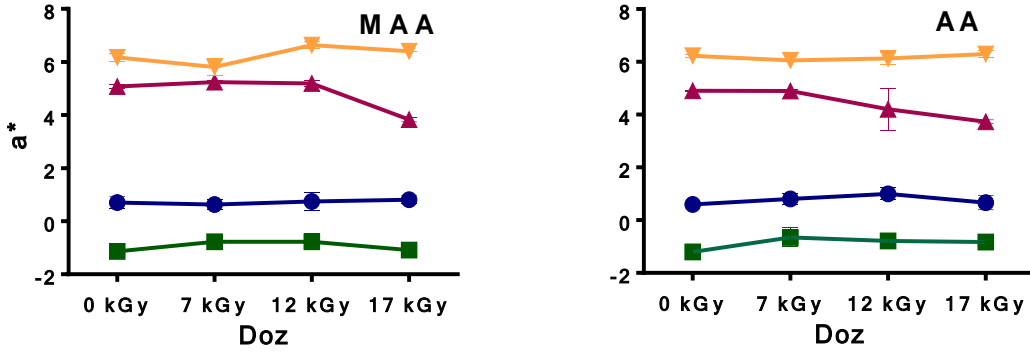
**Çizelge 4.3 :** Işınlama ve MAA'nın kekik, biberiye, karabiber ve kimyonun küf-maya sayımına (log kob/g) etkileri.

Ambalaj	Baharat	Işınlama Dozu			
		0 kGy	7 kGy	12 kGy	17 kGy
MAA	Kekik	3,5 ± 0,1	<1	<1	<1
	Biberiye	4,7 ± 0,0	<1	<1	<1
	Karabiber	3,6 ± 0,0	<1	<1	<1
	Kimyon	3,2 ± 0,0	<1	<1	<1
AA	Kekik	2,6 ± 0,2	<1	<1	<1
	Biberiye	4,4 ± 0,1	<1	<1	<1
	Karabiber	3,7 ± 0,1	<1	<1	<1
	Kimyon	3,2 ± 0,1	<1	<1	<1

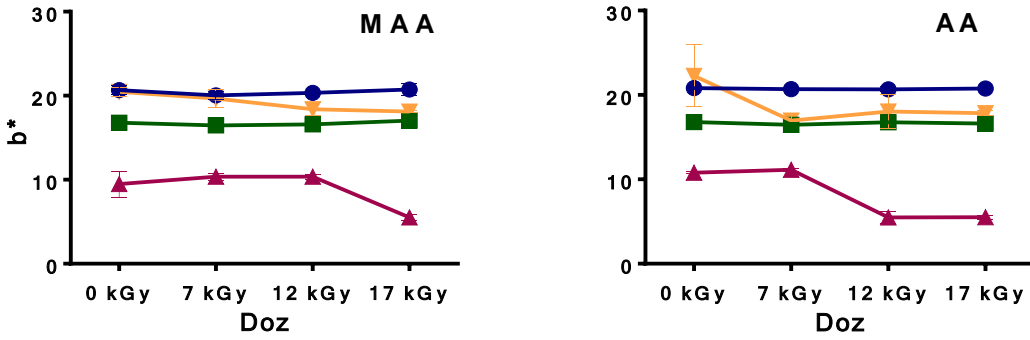
Değerler, 2 ölçümün ortalaması ± standart sapma olarak verilmiştir.



**Şekil 4.1 :** Işınlama ve MAA'nın (●)kekik, (■)biberiye, (▲) karabiber ve (▼) kimyonun L\* değerlerine etkisi.



Şekil 4.2 : Işınlama ve MAA'nın (●)kekik, (■)biberiye, (▲) karabiber ve (▼) kimyonun a\* değerlerine etkisi.



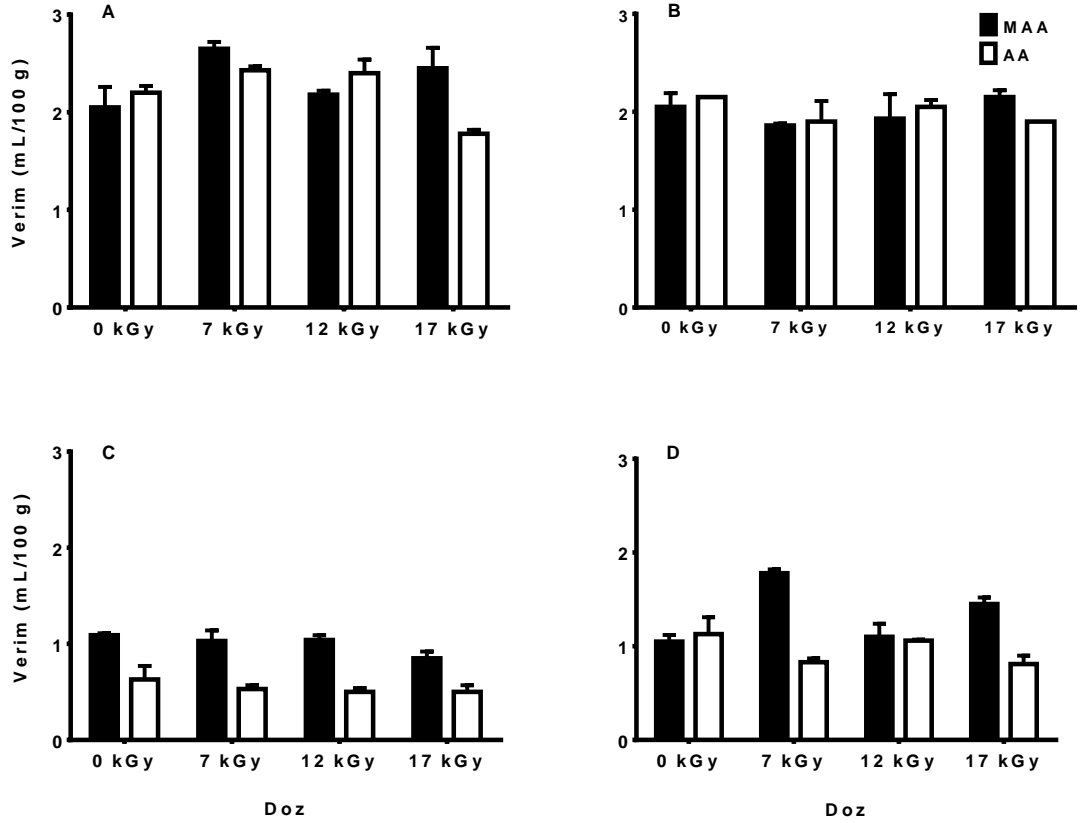
Şekil 4.3 : Işınlama ve MAA'nın (●)kekik, (■)biberiye, (▲) karabiber ve (▼) kimyonun b\* değerlerine etkisi.

#### 4.1.4 Uçucu yağ verimi

Kekik baharatının uçucu yağ veriminin 7 kGy ışınlama sonrasında ışınlanmamış ve 17 kGy dozda ışınlanan örneklere göre daha yüksek olduğu görülmüştür ( $P < 0,05$ , Şekil 4.4). Başka bir çalışmada da  $\gamma$ -ışınlamanın *Thymus vulgaris* bitkisinin uçucu yağ miktarını azalttığı bildirilmiştir (Gumus ve diğ., 2011).

Modifiye atmosferde ambalajlanan kimyonun uçucu yağ miktarının 7 kGy ışınlama ile arttığı ancak 17 kGy ışınlamadan sonra ise azaldığı görülmüştür ( $P < 0,05$ ), ancak aerobik ambalajlama uygulanan örnekler bunun zıttı bir eğilim göstermiştir. Işınlama karabiberin uçucu yağ miktarını azaltmıştır ( $P < 0,01$ ). Modifiye atmosferde ambalajlanan karabiber ve kimyon örneklerinin uçucu yağ miktarları hava ortamında ambalajlanan örneklerden daha yüksek bulunmuştur ( $P < 0,05$ ). Kekik ve kimyonun uçucu yağlarında interaksiyon gözlenmiş olup, aerobik ambalajlanan örneklerin

miktarı 17 kGy ışınlama sonrasında modifiye atmosfer ambalajlama (MAA)'ya göre azalmıştır ( $P < 0,01$ ). Karabiberin uçucu yağ verimi ile toplam oksijenli monoterpen ( $r=-0,754$ ,  $P < 0,01$ ) ve oksijenli seskuyiterpen ( $r=-0,907$ ,  $P < 0,01$ ) miktarı arasında zıt korelasyon bulunmuştur. Kimyon uçucu yağının verimi ile toplam monoterpen içeriği arasında da korelasyon tespit edilmiştir ( $r=0,627$ ,  $P < 0,01$ ) Biberiyenin uçucu yağ miktarı ışınlama dozu veya ambalaj çeşidinden etkilenmemiştir ( $P > 0,05$ ).



**Şekil 4.4 :** Işınlama ve MAA'nın (A) kekiğin, (B) biberiyenin, (C) karabiberin ve (D) kimyonun uçucu yağ verimine etkisi.

Işınlamanın etkisinin hem doz hem de baharat çeşidine bağlı olduğu görülmektedir. Farklı araştırmacılar da farklı sonuçlar elde etmiştir. Adaçayı tohumunun uçucu yağ içeriğinin ışınlama ile arttığı, ancak belli bir seviyeden sonra da azalmaya başladığı belirtilmiştir (Yalcin ve diğ., 2011). Gyawali ve diğ. (2006) kuru soğanın uçucu yağ içeriğinin 1-5 kGy ışınlama ile azaldığını, 10 kGy ışınlama ile ise arttığını bildirmiştir. Variyar ve diğ. (1997) ise zencefil kökünün uçucu yağ veriminin 60 Gy ışınlamada ışınlanmamış örneklere göre daha yüksek olduğunu ve bunun ışınlamanın hücre duvarındaki yıkıcı etkisinden kaynaklanabileceğini belirtmiştir.

#### 4.1.5 Uçucu yağ profili

Kekik uçucu yağının ana bileşeninin karvakrol (Çizelge 4.4), biberiye uçucu yağının ise 1,8-sineol,  $\alpha$ -pinen ve verbenon (Çizelge 4.5) olduğu görülmüştür. Kekik ve biberiye uçucu yağlarının ana bileşenlerinde ışınlama veya ambalajlamaya bağlı herhangi bir değişim görülmemiştir. Karabiber uçucu yağının ana bileşenleri  $\beta$ -karyofilen,  $\delta$ -3-karen ve valensendir (Çizelge 4.6). Kimyonun uçucu yağı ise esas olarak kuminaldehit,  $\gamma$ -terpinen ve safranal ile karakterize edilmektedir (Çizelge 4.7). Gama-ışınlama ve ambalajdaki O<sub>2</sub> miktarı uçucu yağlar üzerinde farklı etkiler göstermiştir.

Biberiyenin ışınlanması ile monoterpenler ( $\alpha$ -fellandren,  $\alpha$ -terpinen and limonen) ile geraniol ve karvakrol azalırken, 1,8-sineol ise artmıştır (P < 0,05). Gama-ışınlama somunda kimyon uçucu yağında  $\alpha$ -fellandren ve limonen azalmıştır (P < 0,05). Kuminaldehit aerobik ambalajlanmış bütün baharatlarda artış eğilimi göstermiştir (P < 0,05). Ambalaj içerisindeki O<sub>2</sub> konsantrasyonunun uçucu yağ profili üzerine etkisi ışınlama dozundan daha fazla bulunmuştur. Aerobik ambalajlanan örneklerdeki değişim modifiye atmosferde ambalajlanan örneklerden daha yüksek bulunmuştur. Aerobik ambalajlanmış kekikte linalool and terpinen-4-ol 17 kGy ışınlama sonrasında 7 kGy ışınlamaya göre daha önemli bulunmuştur (P < 0,05). Aerobik ambalajlanmış karabiberin 12 kGy dozda ışınlama sonrasında uçucu yağdaki kuminaldehit, timol, karvakrol, karyofilen oksit ve  $\rho$ -simen artarken, metil eugenol,  $\alpha$ -gurjunen, (+)-epi-bisikloeskuyifellandren,  $\beta$ -selinen ve valensen miktarlarındaki azalma istatistiki açıdan önemli bulunmuştur (P < 0,05). Aerobik ambalajlanmış kimyonda limonene and  $\gamma$ -terpinen artan ışınlama dozu ile azalma eğilimi göstermiştir (P < 0,05).

Biberiye, karabiber ve kimyonun uçucu yağlarının monoterpen içeriği ışınlama ile azalmıştır (P < 0,05). Biberiye uçucu yağının monoterpen ve oksijenli monoterpen içerikleri arasında zıt korelasyon bulunmaktadır (r=-0,837, P < 0,05). Dolayısıyla, biberiye ve karabiberin toplam oksijenli hidrokarbon içerikleri de ışınlama ile artış göstermiştir (P < 0,05). Karabiberde ışınlama dozu ve ambalaj çeşidi arasında interaksiyon bulunmuştur (P < 0,01). Aerobik ambalajlı karabiber örneklerindeki oksijenli hidrokarbon miktarındaki artış MAA'ya göre daha fazla olmuştur.

**Çizelge 4.4 :** Işınlama ve modifiye atmosferde ambalajlamanın kekiğin uçucu yağ bileşimine (% alan) etkileri.

Alıkonma süresi (dk)	Bileşen	MAA				AA			
		0 kGy	7 kGy	12 kGy	17 kGy	0 kGy	7 kGy	12 kGy	17 kGy
13.5	mirsen	0,25	0,32	0,56	0,43	0,51	0,39	0,53	-
14.6	$\alpha$ -terpinen <sup>A</sup>	0,40b	0,54b	0,94a	0,52b	0,58b	0,63b	0,46b	0,35b
14.8	$\rho$ -simen	1,34b	1,90a	2,12a	2,01a	1,95a	1,88a	1,92a	1,81a
15.0	limonen	0,04b	0,12ab	0,12ab	0,10ab	0,10ab	0,12ab	0,17a	0,13ab
15.1	1,8-sineol	0,26	0,34	0,35	0,22	0,52	0,23	0,19	0,21
16.0	$\gamma$ -terpinen	2,08b	2,77ab	3,54a	2,84ab	3,09a	2,90ab	3,05a	3,11a
17.3	linalool	2,41ab	2,66ab	2,80ab	2,01b	2,29ab	1,97b	2,08b	3,03a
19.7	borneol	0,65	0,62	0,61	0,57	0,67	0,55	0,63	0,60
20.0	terpinen-4-ol	0,62ab	0,61ab	0,78a	0,61ab	0,64ab	0,49b	0,61ab	0,69a
20.4	$\alpha$ -terpineol	0,18	0,18	0,20	0,18	0,17	0,14	0,15	0,15
21.9	kuminaldehit	0,03d	0,04d	0,07cd	0,10bc	0,08bcd	0,16b	0,31a	0,60a
23.2	timol	1,32	1,37	1,30	1,26	1,35	1,31	1,32	1,38
23.5	karvakrol <sup>A</sup>	87,50	86,20	84,45	87,51	85,33	86,28	86,59	85,85
26.3	$\beta$ -karyofilen	0,48	0,41	0,37	0,39	0,64	0,69	0,54	0,77
29.0	karyofilen oksit <sup>A</sup>	0,15	0,11	0,11	0,12	0,15	0,13	0,12	0,1
	Toplam	97,71	98,19	98,15	98,86	97,80	97,85	98,67	98,80

Değerler 2 tekrarın ortalaması  $\pm$  standart sapmadır, aynı satırda farklı harflerle işaretlenmiş değerler birbirinden önemli derecede farklıdır (P < 0,05). <sup>A</sup> Tanımlama, kütle spektrometresi ile yapılmıştır.

**Çizelge 4.5 :** Işınlama ve modifiye atmosferde ambalajlamanın biberiyenin uçucu yağ bileşimine (% alan) etkileri.

Alıkonma süresi (dk)	Bileşen	MAA				AA			
		0 kGy	7 kGy	12 kGy	17 kGy	0 kGy	7 kGy	12 kGy	17 kGy
11.7	$\alpha$ -pinen	26,18a	22,72a	24,01a	23,96a	26,15a	21,78a	23,14a	22,70a
12.3	kamfen <sup>A</sup>	2,95a	2,70a	2,63a	2,86a	3,10a	2,78a	2,86a	2,62a
12.4	butilbenzen <sup>A</sup>	0,73ab	0,59b	0,65b	0,66b	0,78a	0,63b	0,65b	0,60b
13.2	$\beta$ -pinen	0,43a	0,36a	0,40a	0,37a	0,44a	0,40a	0,39a	0,39a
13.5	mirsen	0,78a	0,68a	0,70a	0,69a	0,78a	0,72a	0,69a	0,67a
14.1	$\alpha$ -fellandren <sup>A</sup>	0,18a	0,13b	0,14ab	0,15ab	0,17ab	0,14ab	0,13b	0,12b
14.4	$\delta$ -3-karen	0,13a	0,11a	0,10a	0,10a	0,12a	0,10a	0,11a	0,10a
14.6	$\alpha$ -terpinen <sup>A</sup>	0,40a	0,30c	0,32bc	0,33abc	0,37ab	0,31bc	0,28c	0,29c
14.8	$\rho$ -simen	1,75a	1,91a	1,94a	1,98a	1,73a	1,88a	1,90a	1,97a
15.0	limonen	3,11a	2,66abc	2,78abc	2,59bc	2,98ab	2,69abc	2,66bc	2,47c
15.1	1,8-sineol	30,09c	35,58abc	36,28ab	38,84a	30,73bc	33,93abc	35,39abc	38,20a
16.0	$\gamma$ -terpinen	0,28ab	0,17b	0,23ab	0,18b	0,28ab	0,33a	0,29ab	0,29ab
17.0	terpinolen <sup>A</sup>	0,34a	0,21a	0,29a	0,28a	0,35a	0,27a	0,28a	0,27a
17.3	linalool	2,12a	2,58a	2,56a	2,81a	2,21a	2,59a	2,89a	2,51a
19.0	kamfor	4,24a	5,13a	5,01a	5,17a	4,34a	4,93a	5,22a	5,01a
19.5	3-pinanon <sup>A</sup>	0,43ab	0,52a	0,50ab	0,52a	0,40b	0,48ab	0,50ab	0,48ab
19.7	borneol	4,82a	5,34a	4,96a	4,86a	4,66a	5,09a	5,01a	4,80a
20.0	terpinen-4-ol	1,34a	1,46a	1,46a	1,42a	1,36a	1,45a	1,49a	1,21a
20.4	$\alpha$ -terpineol	3,20a	3,35a	3,06a	2,93a	3,15a	3,24a	3,18a	3,09a
21.0	verbenon <sup>A</sup>	10,62a	9,73a	8,63a	7,24a	10,47a	9,57a	8,56a	8,28a
21.9	kuminaldehit	-	-	-	-	-	0,40b	0,51b	1,08a
22.1	geraniol	1,81ab	1,53abc	1,31bc	0,95c	1,85ab	1,99a	1,29bc	1,13c
23.2	timol	0,68a	0,70a	0,72a	0,68a	0,71a	0,66a	0,73a	0,66a
23.4	karvakrol <sup>A</sup>	0,57a	0,64a	0,25b	0,23b	0,62a	0,67a	0,68a	0,24b
26.3	$\beta$ -karyofilen	0,14a	0,11a	0,09a	0,11a	0,13a	0,15a	0,16a	0,18a
	Toplam	97,32	99,21	99,02	99,91	97,88	97,18	98,99	99,36

Değerler 2 tekrarın ortalaması  $\pm$  standart sapmadır, aynı satırda farklı harflerle işaretlenmiş değerler birbirinden önemli derecede farklıdır (P < 0,05). <sup>A</sup> Tanımlama, kütle spektrometresi ile yapılmıştır.

Toplam seskuyiterpen miktarı ise ışınlama ile azalmış ve MAA'da aerobik ambalajlama (AA)'ya göre daha yüksek bulunmuştur ( $P < 0,01$ ). Seskuyiterpen içeriğindeki azalmanın, oksijenli seskuyiterpen (karyofilen ve spatulenol) içeriğinin de karışık eğilim göstermesi de dikkate alındığında, oksidasyonun bir sonucu olduğu düşünülmektedir. Karabiberin seskuyiterpen ve oksijenli seskuyiterpen içerikleri arasında zıt korelasyon tespit edilmiştir ( $r = -0,0806$ ,  $P < 0,01$ ).

Işınlamanın aromatik halkalı terpenlerin oksidasyon ve hidroksilasyonuna ve çift bağlar ve fonksiyonel gruplarda yapısal değişime neden olarak yeni bileşiklerin oluşumuna neden olabileceği belirtilmiştir (Emam ve diğ., 1995; Farag Zaied ve diğ., 1996). Dolayısıyla, aerobik ambalajlardaki oksijenli bileşenlerin artışı bu örneklerdeki hidrokarbonların artan oksidasyonuna bağlı olabilir. Yapılan çalışmada ayrıca oksijenli bileşenlerin modifiye atmosferde ambalajlanan örneklerde genel olarak daha düşük olduğu görülmüştür. Ambalajdaki  $O_2$  uzaklaştırıldığında gama-ışınlamanın uçucu yağlar üzerine etkisi azalmıştır.

#### **4.1.6 Işınlanmış baharatların uçucu yağlarının iki-boyutlu gaz kromatografisi ile analizi**

Tek boyutlu GC uçucu bileşenlerin kimyasal bileşimini kimi bileşenlerin üstüste gelmesi nedeniyle net olarak göstermediğinden farklı dozlarda ışınlanmış örneklerin kromatogramlarının genel olarak benzer olduğu gözlenmiştir. Ancak GC×GC analizi ile hava ile ambalajlanan örneklerde doza bağlı olmaksızın ışınlama sonunda üç pikin oluştuğu ya da miktarının arttığı görülmüştür (Şekil 4.5-4.6).

İki boyutlu düzlemde yeni gözlenen piklerin oksijenli bileşenlerin bulunduğu bölgede olması, yeni ortaya çıkan bileşenlerin atmosferdeki  $O_2$  miktarıyla ilişkili olabileceğini göstermektedir. Ayrıca bu bileşenlerin %100  $N_2$  ile ambalajlanmış örneklerde ışınlamadan sonra tespit edilememesi de  $O_2$ -siz ortamın bu bileşenlerin oluşumunu engellediğine işaret etmektedir.

Işınlamanın çeşitli gıdalarda oksidasyona neden olduğu belirtilmiştir (Ma ve diğ., 2013; Maltar-Strmecki ve diğ., 2013; Oraei ve diğ., 2012). Oregano ekstraktında ışınlamanın oksidasyona yol açtığı görülmüştür (Horvathova ve diğ., 2007). Baharatlı kıymada oksijen seviyesi arttıkça oksidasyonun da arttığı belirtilmiştir (Gunes ve diğ., 2012).

**Çizelge 4.6 :** Işınlama ve modifiye atmosferde ambalajlamanın karabiberin uçucu yağ bileşimine (% alan) etkileri.

Alıkonma süresi (dk)	Bileşen	MAA				AA			
		0 kGy	7 kGy	12 kGy	17 kGy	0 kGy	7 kGy	12 kGy	17 kGy
11.7	$\alpha$ -pinen	1,09b	0,95b	1,25b	1,17b	1,85ab	1,51ab	2,05ab	2,48a
13.2	$\beta$ -pinen	2,06ab	1,72b	2,40ab	2,91ab	2,21ab	1,77ab	2,39ab	3,00a
13.5	mirsen	0,57a	0,46a	0,55a	0,59a	0,54a	0,49a	0,63a	0,75a
14.1	$\alpha$ -fellandren <sup>A</sup>	1,48a	1,58a	1,79a	1,96a	1,63a	1,47a	1,86a	2,12a
14.4	$\delta$ -3-karen	8,75ab	7,96ab	9,08ab	10,93a	9,41ab	6,82b	8,63ab	10,05a
14.8	$\rho$ -simen	0,30c	0,32c	0,42abc	0,49abc	0,34bc	0,48abc	0,64ab	0,67a
15.0	limonen	6,16ab	5,88ab	6,56ab	8,15a	4,78b	4,28b	5,54ab	6,61ab
16.0	$\gamma$ -terpinen	-	0,10c	0,10c	0,12c	0,14c	0,55b	0,79a	0,59b
17.3	linalool	0,06b	0,76ab	0,84ab	1,19a	0,85ab	0,87ab	1,18a	0,92ab
21.9	kuminaldehit	-	-	-	-	0,85c	4,73bc	14,73a	8,30ab
23.2	timol	-	-	-	-	0,07b	0,31ab	0,70a	0,50a
23.4	karvakrol <sup>A</sup>	-	-	-	-	0,30b	0,40b	0,58ab	1,85a
24.4	$\delta$ -elemen <sup>A</sup>	4,18a	4,35a	3,94a	3,60a	4,63a	4,30a	3,57a	3,16a
25.3	$\alpha$ -cubeben <sup>A</sup>	1,98a	2,10a	1,91a	1,85ab	1,35abc	1,06bc	0,62c	0,57c
25.6	metil eugenol	3,01ab	3,06ab	2,81ab	2,61b	3,33a	3,26a	2,59b	2,74ab
26.0	$\alpha$ -gurjunen <sup>A</sup>	0,47ab	0,50a	0,39abc	0,46ab	0,37abc	0,29bcd	0,17d	0,23cd
26.3	$\beta$ -karyofilen	47,23a	46,62a	47,03a	43,70a	39,95ab	39,96ab	30,09b	30,55b
26.5	(-)-aristolen <sup>A</sup>	1,15a	1,16a	1,08a	1,03a	0,98ab	0,96ab	0,66b	0,66b
26.9	$\alpha$ -karyofilen <sup>B</sup>	4,03a	4,01a	3,88a	3,82a	4,26a	4,17a	3,23a	3,43a
27.3	(+)(E)bisikloeskuyifellanderen <sup>A</sup>	0,99ab	1,09ab	0,90ab	0,75ab	1,10ab	1,20a	0,72b	0,80ab
27.5	$\beta$ -selinen <sup>A</sup>	6,03ab	6,06ab	5,62b	5,35b	6,88a	6,88a	5,42b	5,81ab
27.6	valensen <sup>A</sup>	6,07ab	6,13ab	5,58b	5,25b	7,33a	7,23a	5,82b	6,33ab
27.9	kadinen <sup>A</sup>	1,33abcd	1,30bcd	1,11cd	0,93d	1,62ab	1,79a	1,68ab	1,49abc
29.0	karyofilen oksit <sup>A</sup>	0,44c	0,49c	0,53c	0,48c	0,94bc	1,36b	1,56ab	2,15a
29.5	spatulenol <sup>A</sup>	0,38c	0,56bc	0,28c	0,21c	1,21ab	1,18ab	1,39a	1,47a
	Toplam	97,76	97,16	98,05	97,46	96,92	96,14	97,24	94,49

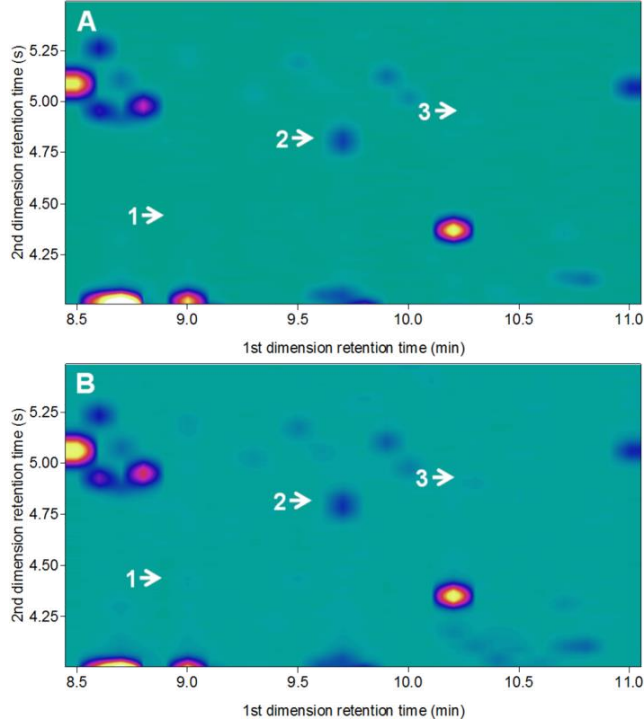
Değerler 2 tekrarın ortalaması  $\pm$  standart sapmadır, aynı satırda farklı harflerle işaretlenmiş değerler birbirinden önemli derecede farklıdır ( $P < 0,05$ ). <sup>A</sup> Tanımlama, kütle spektrometresi ile yapılmıştır.



**Çizelge 4.7 :** Işınlama ve modifiye atmosferde ambalajlamanın kimyonun uçucu yağ bileşimine (% alan) etkileri.

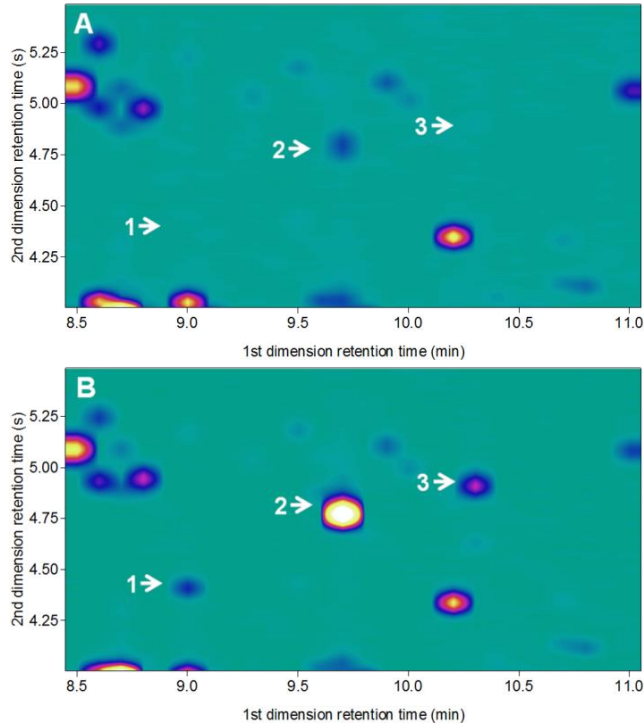
Alıkonma süresi (dk)	Bileşen	MAA				AA			
		0 kGy	7 kGy	12 kGy	17 kGy	0 kGy	7 kGy	12 kGy	17 kGy
13.2	β-pinen	6,76a	5,93a	5,77ab	5,16ab	3,63bc	1,53cd	1,99cd	1,02d
14.1	α-fellandren	0,49a	0,61b	0,61b	0,56b	0,40c	0,15d	0,17d	0,11d
14.8	ρ-simen	5,27a	5,74a	5,86a	5,21a	3,00b	2,09b	2,26b	1,68b
15.0	limonen	0,55a	0,39abc	0,24bcd	0,18cd	0,46ab	0,23bcd	0,16cd	0,10d
15.1	1,8-sineol	0,28a	0,28a	0,16a	0,30a	0,11a	0,16a	0,32a	0,24a
16.0	γ-terpinen	16,40a	14,98a	15,46a	13,78a	10,31b	5,48c	4,90c	3,50c
17.3	linalool	1,59a	1,89a	2,15a	1,79a	1,77a	2,39a	2,58a	2,16a
20.4	α-terpineol	3,58a	4,13a	4,51a	3,84a	3,55a	3,90a	3,93a	3,48a
21.9	kuminaldehit	51,19d	54,66c	54,48cd	56,48bc	59,75b	65,18a	62,51a	64,55a
22.9	fellandral <sup>A</sup>	0,13a	0,12a	0,16a	0,22a	0,16a	0,19a	0,48a	0,22a
23.2	safranal <sup>A</sup>	7,68a	7,76a	8,17a	8,14a	9,28a	9,61a	9,16a	9,99a
23.4	karvakrol <sup>A</sup>	0,61b	0,26b	0,29b	0,18b	0,47b	0,63b	0,40b	1,55a
25.4	β-gurjunen <sup>A</sup>	0,31a	0,26a	0,28a	0,26a	0,41a	0,44a	0,36a	0,30a
26.3	β-karyofilen	0,35b	0,28b	0,31b	0,25b	1,63ab	2,92ab	4,76a	4,05ab
26.6	β-farnesen <sup>A</sup>	0,19bcd	0,15cd	0,17bcd	0,12d	0,25abc	0,26ab	0,32a	0,24abc
27.2	akoradien <sup>A</sup>	0,48bc	0,42bc	0,43bc	0,35c	0,74a	0,64ab	0,63ab	0,60abc
29.2	karotol <sup>A</sup>	0,50a	0,52a	0,51a	0,45a	1,05a	0,73a	0,75a	0,94a
	Toplam	96,36	98,38	99,56	97,27	96,97	96,53	95,68	94,73

Değerler 2 tekrarın ortalaması ± standart sapmadır, aynı satırda farklı harflerle işaretlenmiş değerler birbirinden önemli derecede farklıdır (P < 0,05). <sup>A</sup> Tanımlama, kütle spektrometresi ile yapılmıştır.



**Şekil 4.5 :** %100 N<sub>2</sub> ile ambalajlanan (A) ışınlanmamış, (B) ışınlanmış (17 kGy) biberiye uçucu yağının kısmi gaz kromatogramı.

Kekik, biberiye, karabiber ve kimyon uçucu yağlarında tespit edilen pik 1, pik 2 ve pik 3'e ait alıkonma süreleri, alan oranları (bileşiğin alanı/iç standardın alanı) ve pik genişlikleri sırasıyla Çizelge 4.8, Çizelge 4.9 ve Çizelge 4.10'da verilmektedir.



**Şekil 4.6 :** Aerobik ambalajlanan (A) ışınlanmamış, (B) ışınlanmış (17 kGy) biberiye uçucu yağının kısmi gaz kromatogramı.

**Çizelge 4.8 :** Işınlama öncesi ve ışınlama sonrası uçucu yağda tespit edilen birinci bileşene ait pik özellikleri.

Baharat	Işınlama dozu (kGy)	MAA			AA		
		$t_R^A$	$A_b/A_{is}^B$	$PG^C$	$t_R$	$A_b/A_{is}$	PG
Kekik	0	- <sup>D</sup>	-	-	-	-	-
	7	-	-	-	9,074±0,000 <sup>E</sup>	0,003±0,000	0,001±0,000
	12	-	-	-	9,074±0,000	0,002±0,000	0,001±0,000
	17	-	-	-	9,074±0,000	0,009±0,004	0,001±0,000
Biberiye	0	-	-	-	-	-	-
	7	-	-	-	9,074±0,001	0,013±0,000	0,001±0,000
	12	-	-	-	9,075 ±0,001	0,006 ±0,001	0,001±0,000
	17	-	-	-	9,074±0,000	0,008±0,000	0,001±0,000
Karabiber	0	-	-	-	-	-	-
	7	-	-	-	9,074±0,000	0,080±0,030	0,001±0,000
	12	-	-	-	9,074±0,000	0,079±0,035	0,001±0,000
	17	-	-	-	9,074±0,000	0,098±0,000	0,001±0,000
Kimyon	0	9,076±0,000	0,228±0,031	0,001±0,000	9,076±0,006	0,331±0,111	0,001±0,000
	7	9,076±0,000	0,306±0,035	0,001±0,000	9,076±0,000	0,267±0,053	0,001±0,000
	12	9,076±0,000	0,282±0,031	0,001±0,000	9,076±0,000	0,236±0,002	0,001±0,000
	17	9,076±0,000	0,275±0,045	0,001±0,000	9,076±0,000	0,237±0,041	0,001±0,000

<sup>A</sup> Alıkonma süresi (dk), <sup>B</sup> alan oranı, <sup>C</sup> pik genişliği, <sup>D</sup> 0,001'den küçük veriler gösterilmemektedir, <sup>E</sup> ortalama±standart sapma.

Bileşen 1 ve 2; % 100 N<sub>2</sub> ile ambalajlanmış ve ışınlanmış kekik, biberiye ve karabiberin uçucu yağlarında tespit edilememiştir. Bileşen 2'nin ise miktarı ışınlamaya bağlı olarak değişim göstermemiştir. Yapılan bir çalışmada da ışınlamanın hidrokarbonların oksidasyon ve hidrosilasyonu ile yeni bileşiklerin oluşumuna neden olabileceği belirtilmiştir (Emam ve diğ., 1995).

**Çizelge 4.9 :** Işınlama öncesi ve ışınlama sonrası uçucu yağda tespit edilen ikinci bileşene ait pik özellikleri.

Baharat	Işınlama dozu (kGy)	MAA			AA		
		$t_R^A$	$A_b/A_{is}^B$	$PG^C$	$t_R$	$A_b/A_{is}$	PG
Kekik	0	9,780±0,000 <sup>D</sup>	0,052±0,023	0,002±0,000	9,780±0,001	0,179±0,081	0,002±0,000
	7	9,780±0,000	0,060±0,002	0,002±0,000	9,780±0,000	0,062±0,019	0,002±0,000
	12	9,780±0,000	0,071±0,007	0,002±0,000	9,780±0,000	0,062±0,014	0,002±0,000
	17	9,781±0,001	0,043±0,004	0,002±0,000	9,780±0,000	0,141±0,069	0,002±0,000
Biberiye	0	9,780±0,000	0,013±0,000	0,002±0,000	9,780±0,000	0,012±0,005	0,002±0,000
	7	9,780±0,000	0,009±0,003	0,002±0,000	9,780±0,001	0,124±0,011	0,001±0,000
	12	9,780±0,000	0,006±0,001	0,002±0,000	9,780±0,001	0,065±0,034	0,001±0,000
	17	9,780±0,000	0,010±0,002	0,002±0,000	9,779±0,000	0,132±0,033	0,001±0,000
Karabiber	0	9,780±0,000	0,018±0,015	0,002±0,000	9,780±0,000	0,338±0,430	0,002±0,000
	7	9,780±0,000	0,040±0,017	0,002±0,000	9,779±0,000	1,051±1,108	0,001±0,000
	12	9,780±0,000	0,041±0,011	0,002±0,000	9,779±0,001	1,514±0,625	0,001±0,000
	17	9,780±0,000	0,038±0,037	0,002±0,000	9,780±0,000	1,294±1,080	0,001±0,000
Kimyon	0	9,783±0,000	2,666±0,321	0,001±0,000	9,785±0,003	3,791±1,377	0,001±0,000
	7	9,783±0,000	3,859±0,097	0,001±0,000	9,784±0,000	4,662±0,684	0,001±0,000
	12	9,784±0,001	3,127±0,113	0,001±0,000	9,784±0,000	4,075±0,338	0,001±0,000
	17	9,784±0,000	3,794±0,553	0,001±0,000	9,784±0,000	4,326±0,480	0,001±0,000

<sup>A</sup> Alıkonma süresi (dk), <sup>B</sup> alan oranı, <sup>C</sup> pik genişliği, <sup>D</sup> ortalama±standart sapma.

Bileşen 2'ye ait pik, standart bileşik kullanılarak FID ile kuminaldehit olarak tanımlanmıştır. Bileşen 1 ve bileşen 3 ise GC×GC-TOFMS kullanılarak sırasıyla 4-(1-metiletil)-1,3-sikloheksadien-1-metanol ve 2-karen-10-al şeklinde tanımlanmıştır. Bileşen 2 de GC×GC-TOFMS analizi ile kuminaldehit olarak tanımlanmış ve FID'de

elde edilen sonuç doğrulanmıştır. Benzer şekilde GC-MS kullanılarak yapılan çalışmada da modifiye atmosferde ambalajlanan kekik, biberiye ve karabiberde kuminaldehit tespit edilmemiştir.

**Çizelge 4.10 :** Işınlama öncesi ve ışınlama sonrası uçucu yağda tespit edilen üçüncü bileşene ait pik özellikleri.

Baharat	Işınlama dozu (kGy)	MAA			AA		
		$t_R^A$	$A_b/A_{is}^B$	$PG^C$	$t_R$	$A_b/A_{is}$	PG
Kekik	0	- <sup>D</sup>	-	-	-	-	-
	7	-	-	-	10,382±0,000 <sup>E</sup>	0,013±0,001	0,002±0,000
	12	-	-	-	10,383±0,000	0,009±0,002	0,002±0,000
	17	-	-	-	10,382±0,000	0,033±0,016	0,002±0,000
Biberiye	0	-	-	-	-	-	-
	7	-	-	-	10,382±0,000	0,013±0,008	0,002±0,000
	12	-	-	-	10,383±0,001	0,012±0,003	0,002±0,000
	17	-	-	-	10,382±0,000	0,16±0,004	0,001±0,000
Karabiber	0	-	-	-	-	-	-
	7	-	-	-	10,382±0,000	0,171±0,183	0,001±0,000
	12	-	-	-	10,382±0,000	0,260±0,130	0,001±0,000
	17	-	-	-	10,382±0,000	0,214±0,181	0,001±0,000
Kimyon	0	10,386±0,001	0,611±0,130	0,001±0,000	10,391±0,007	1,256±0,245	0,001±0,000
	7	10,385±0,000	0,745±0,043	0,001±0,000	10,385±0,000	0,810±0,115	0,001±0,000
	12	10,385±0,001	0,622±0,006	0,001±0,000	10,385±0,000	0,704±0,056	0,001±0,000
	17	10,385±0,000	0,769±0,051	0,001±0,000	10,385±0,000	0,835±0,096	0,001±0,000

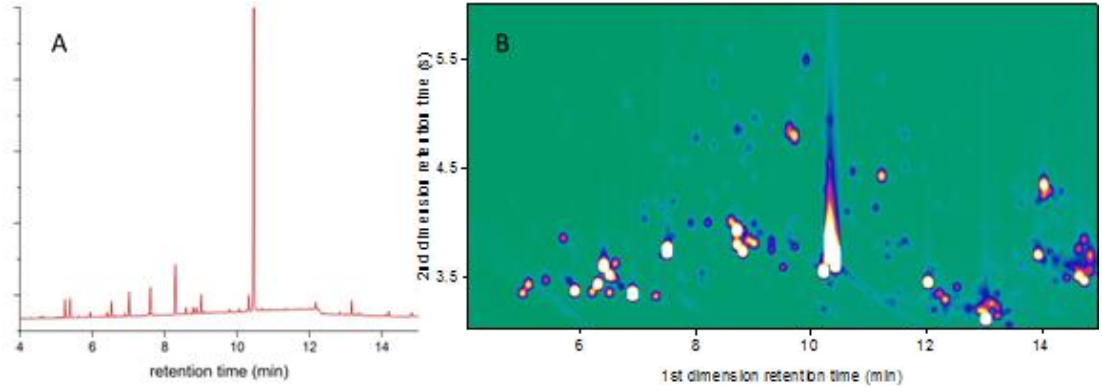
<sup>A</sup> Alıkonma süresi (dk), <sup>B</sup> alan oranı, <sup>C</sup> pik genişliği, <sup>D</sup> 0,001'den küçük veriler gösterilmemektedir, <sup>E</sup> ortalama±standart sapma.

4-(1-metiletil)-1,3-sikloheksadien-1-metanol, kuminaldehit ve 2-karen-10-al piklerindeki değişim sadece hava ile ambalajlanmış, ışınlanmış kekik, biberiye ve karabiberde gözlenmiştir. Kimyonda ise bu pikler ışınlama ya da ambalaja bağlı olmaksızın tüm örneklerde elde edilmiş ancak bir değişim görülmemiştir. Bunun sebebinin bu bileşiklerin kimyon uçucu yağında doğal olarak bulunması olduğu düşünülmektedir.

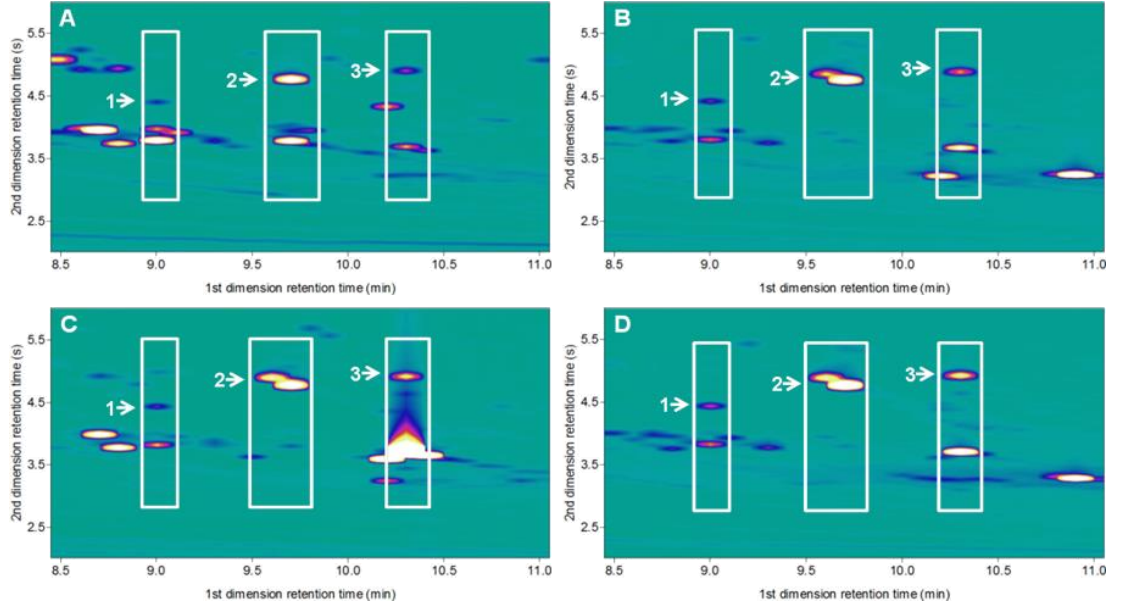
Uçucu yağların GC×GC kullanılarak yapılan analizlerinde tek boyutlu GC analizine göre daha iyi bir ayırım elde edilmiştir. Kekik uçucu yağının tek ve iki-boyutlu profillerinin karşılaştırması Şekil 4.7'de gösterilmektedir.

4-(1-metiletil)-1,3-sikloheksadien-1-metanol, kuminaldehit ve 2-karen-10-al piklerinin birinci boyuttaki alıkonma sürelerinin farklı pikler ile üst üste geleceği Şekil 4.8'de açıkça görülmektedir. Aerobik olarak ambalajlanmış baharatların uçucu yağlarında birinci bileşenin 1D kolonda farklı pikler ile aynı alıkonma süresine sahip olduğu gözlenmiştir. Karabiberdeki bileşen 2'nin ve bileşen 3'ün farklı bileşenlerle üst üste geldiği görülmüştür. Ayrıca bileşen 3'ün kekik baharatının en önemli bileşenlerinden olan karvakrol ile aynı alıkonma süresine sahip olduğu görülmüştür. Uygulamaya bağlı olarak ortaya çıkan oksidasyon ürünlerinin gözlenebilemesinin tek

kolona sahip GC yöntemi kullanıldığında diğer bileşenlerden tam olarak ayırım sağlanamayacağından mümkün olmadığı anlaşılmaktadır.



**Şekil 4.7 :** Kekik uçucu yağının (A) tek boyutlu GC ve (B) GC×GC ile elde edilen gaz kromatogramları.



**Şekil 4.8 :** Işınlanmış (17 kGy) (A) biberiye, (B) karabiber, (C) kekik ve (D) kimyon baharatlarının uçucu yağlarının kısmi gaz kromatogramlarındaki bileşen 1, 2 ve 3'e ait pikler.

#### 4.1.7 Sonuçlar

Gama-ışınlatma ve ambalaj içi O<sub>2</sub> düzeyi farklı baharatların kalitesini farklı şekilde etkilemiştir. Gama-ışınlatma mikrobiyal yükün azaltılmasında tek başına yeterli olmakla birlikte MAA ile birlikte kullanımı avantajlıdır. Küf-maya ve toplam bakteri sayımları sırasıyla 7 kGy ve 12 kGy ışınlama sonrasında 1 log kob/g'ın altına düşmüştür. Işınlatma biberiye ve karabiberde renk kaybına yol açmış, ancak MAA karabiberde ışınlamaya bağlı renk kaybını azaltmıştır. Karabiber ve kimyonun uçucu yağ verimi MAA uygulandığında aerobik ambalajlamaya göre daha yüksek

bulunmuştur. Modifiye atmosferde ambalajlanmış örneklerde monoterpen içeriği daha yüksek iken oksijenli bileşen ve seskuyiterpen miktarı daha düşüktür. Baharatların modifiye atmosferde ambalajlanması uçucu yağ bileşenlerindeki ışınlamaya bağlı değişimin daha düşük olmasını sağlamıştır. Dolayısıyla, uçucu yağ bileşenlerindeki değişim ve renk kaybının önlenmesi açısından ışınlama öncesi MAA uygulaması tavsiye edilebilir.

Uçucu yağlardaki değişiklikler GC×GC analizi ile incelenmiş ve iki-boyutlu kromatogramlar ile daha iyi bir ayırım ve görsellik sağlanmıştır. Işınlamanın O<sub>2</sub> varlığında baharatların uçucu yağlarında yeni piklerin oluşumuna ya da mevcut bileşiklerin miktarında değişikliğe neden olduğu gözlenmiştir. Bu bileşiklerin ışınlamanın bir indikatörü olarak kullanılabilceği düşünülmektedir. Bu piklerin tek boyutlu GC ile tam olarak analiz edilebilmesi neredeyse imkansız iken GC×GC ile daha detaylı bir analiz ve daha güvenilir iki-boyutlu profiller elde edilmiştir. Çalışmanın sonuçları GC×GC'nin ileride ışınlanmış baharatların tespiti ya da bu baharatların uçucu profillerinin karşılaştırılmasında kullanımını için umut vericidir.

## **4.2 Gama-Işınlama ve Modifiye Atmosferde Ambalajlamanın Baharat Uçucu Yağ ve Ekstraktlarının Antioksidan ve Antimikrobiyal Özelliklerine Etkileri**

### **4.2.1 Gaz ölçümleri**

Ambalajların gaz oranları, ışınlama işleminden önce ve sonra ölçülerek kaydedilmiştir (Çizelge 4.11). Kekik ve biberiye için önemli bir değişim meydana gelmemiştir, ancak karabiber ve kimyonun aerobik ambalajlarında O<sub>2</sub> düzeylerinde ışınlama sonrasında ışınlama öncesine göre azalma görülmüştür (P < 0,05). Işınlama dozuna bağlı bir değişim ise görülmemiştir. Oksijen seviyelerindeki bu azalmaya karşılık, CO<sub>2</sub> düzeyinde de artış görülmüştür. Aerobik ambalajlarda görülen bu azalmanın baharatların solunum hızından kaynaklandığı düşünülmektedir. Woodstock ve Justice (1967) tarafından yapılan bir çalışmada ışınlamanın buğday, mısır ve sorgum gibi tohumların solunumunu etkilediği, bu tohumların O<sub>2</sub> tüketiminin 0.05-0.2 kGy ışınlama ile arttığı ya da korunduğu, 0.8 kGy ışınlamanın ise solunum hızını azalttığı belirtilmiştir.

**Çizelge 4.11 : Baharatların ışınlama öncesi (İÖ) ve ışınlama sonrası (IS) ambalaj gaz bileşimleri (%).**

Baharat	Gaz		MAA			AA		
			0 kGy	6 kGy	14 kGy	0 kGy	6 kGy	14 kGy
Kekik	O <sub>2</sub>	IÖ	0,0±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0	20,5±0,2	20,5±0,2	20,5±0,2
		IS	0,3±0,1	0,0±0,0	0,0±0,0	19,9±0,8	17,9±1,2	18,1±1,4
	N <sub>2</sub>	IÖ	99,5±0,1	99,5±0,1	99,5±0,1	78,9±0,2	78,9±0,2	78,9±0,2
		IS	99,2±0,1	98,9±0,1	98,5±0,2	79,1±0,3	80,2±1,2	80,0±1,0
	CO <sub>2</sub>	IÖ	0,5±0,1	0,5±0,1	0,5±0,1	0,6±0,1	0,6±0,1	0,6±0,1
		IS	0,6±0,0	1,2±0,1	1,5±0,2	1,1±0,5	1,9±0,4	1,9±0,5
Biberiye	O <sub>2</sub>	IÖ	0,0±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0	20,4±0,2	20,4±0,2	20,4±0,2
		IS	0,1±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0	18,6±1,6	15,3±0,9	15,8±0,4
	N <sub>2</sub>	IÖ	99,4±0,1	99,4±0,1	99,4±0,1	78,9±0,2	78,9±0,2	78,9±0,2
		IS	99,0±0,1	98,3±0,2	97,4±0,7	79,5±1,0	81,6±0,7	81,5±0,4
	CO <sub>2</sub>	IÖ	0,6±0,0	0,6±0,0	0,6±0,0	0,7±0,0	0,7±0,0	0,7±0,0
		IS	0,9±0,6	1,7±0,2	2,6±0,5	1,1±0,5	2,7±0,6	3,3±0,7
Karabiber	O <sub>2</sub>	IÖ	0,0±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0	20,9±0,1	20,9±0,1	20,9±0,1
		IS	0,0±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0	17,6±1,2	17,3±1,8	13,3±3,1
	N <sub>2</sub>	IÖ	99,5±0,0	99,5±0,0	99,5±0,0	78,5±0,1	78,5±0,1	78,5±0,1
		IS	98,9±0,0	97,9±0,6	97,7±0,3	80,5±0,9	81,1±1,4	83,2±1,2
	CO <sub>2</sub>	IÖ	0,5±0,0	0,5±0,0	0,5±0,0	0,6±0,0	0,6±0,0	0,6±0,0
		IS	1,1±0,0	2,1±0,6	2,3±0,3	1,9±0,4	1,6±0,5	3,3±2,3
Kimyon	O <sub>2</sub>	IÖ	0,2±0,2	0,2±0,2	0,2±0,2	20,7±0,0	20,7±0,0	20,7±0,0
		IS	0,0±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0	16,7±2,4	8,3±0,6	10,3±8,7
	N <sub>2</sub>	IÖ	99,4±0,1	99,4±0,1	99,4±0,1	78,6±0,0	78,6±0,0	78,6±0,0
		IS	99,1±0,0	97,8±0,1	97,2±0,2	82,2±2,1	88,1±0,6	86,2±6,4
	CO <sub>2</sub>	IÖ	0,5±0,1	0,5±0,1	0,5±0,1	0,7±0,0	0,7±0,0	0,7±0,0
		IS	0,9±0,1	2,2±0,1	2,8±0,2	1,1±0,2	3,8±0,4	3,5±2,3

Değerler, 3 tekrarın ortalaması ± standart sapma olarak verilmiştir.

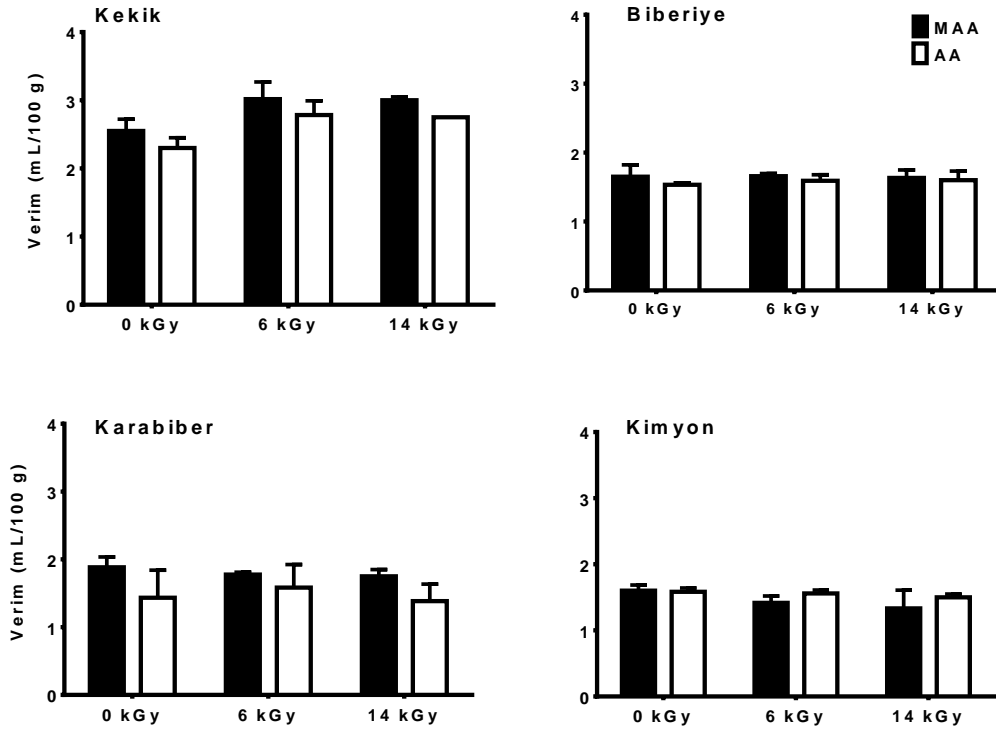
#### 4.2.2 Uçucu yağ verimi

Kekiğin uçucu yağ miktarı ışınlama ile artış göstermiştir ( $P < 0,01$ , Şekil 4.9). Gama-ışınlama uygulanan ürünlerdeki uçucu yağ miktarının artmasına hücre duvarının ışınlama sonucu yıkılması ve böylece ekstrakte edilebilirliğinin artmasının neden olabileceği belirtilmiştir (Variyar ve diğ., 1997). Modifiye atmosferde ambalajlanan kimyonun uçucu yağ miktarında 14 kGy ışınlama ile kontrole göre azalma görülmüştür ( $P < 0,05$ ). Biberiye ve karabiberde ışınlama veya ambalaj çeşidine bağlı bir değişim gözlenmemiştir ( $P > 0,05$ ). Uçucu yağ miktarındaki değişimlerin çalışmanın ilk kısmında elde edilen sonuçlarla benzerlik gösterdiği görülmektedir.

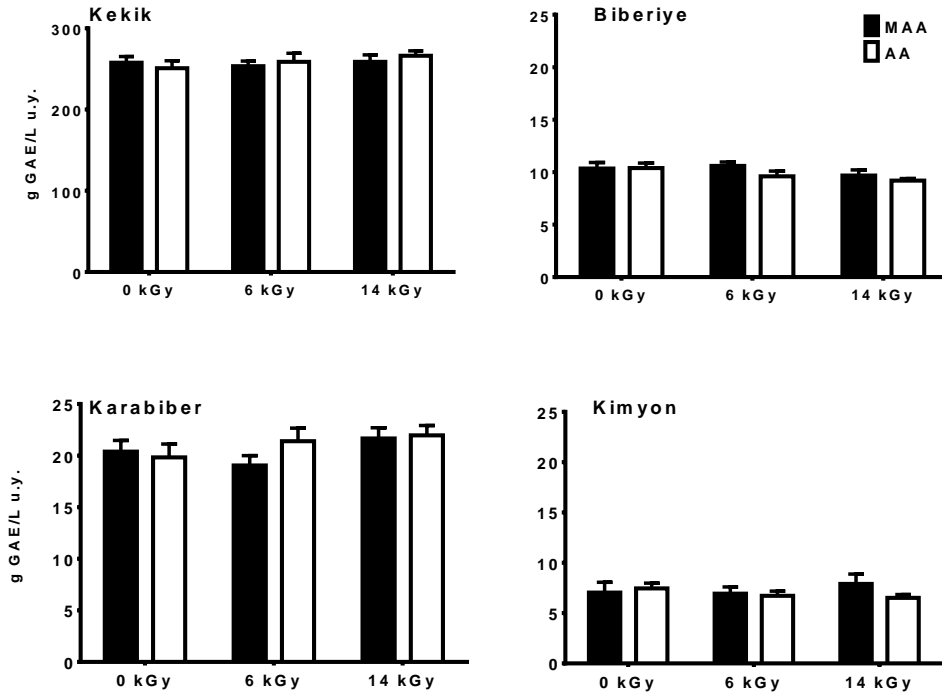
#### 4.2.3 Toplam fenolik madde içeriği

Karabiber uçucu yağının toplam fenol içeriği 14 kGy ışınlama ile artış göstermiştir ( $P < 0,05$ ; Şekil 4.10). Toplam fenol içeriğinde görülen artışın polifenollerin ışınlama ile parçalanması ve düşük molekül ağırlıklı fenollerin oluşumundan kaynaklanabileceği belirtilmektedir (Adamo ve diğ., 2004; Gumus ve diğ., 2011). Ancak biberiye uçucu yağının toplam fenol içeriğinin 14 kGy ışınlama ile kontrole göre azaldığı görülmüştür ( $P < 0,05$ ). Modifiye atmosferde ambalajlanmış biberiye uçucu yağının fenolik içeriği

aerobik ambalajlamaya göre daha yüksek bulunmuştur ( $P < 0,05$ ). Kekik ve kimyon uçucu yağlarında herhangi bir değişim görülmemiştir ( $P > 0,05$ ).



Şekil 4.9 : Işınlama ve MAA'nın baharatların uçucu yağ verimine etkisi.

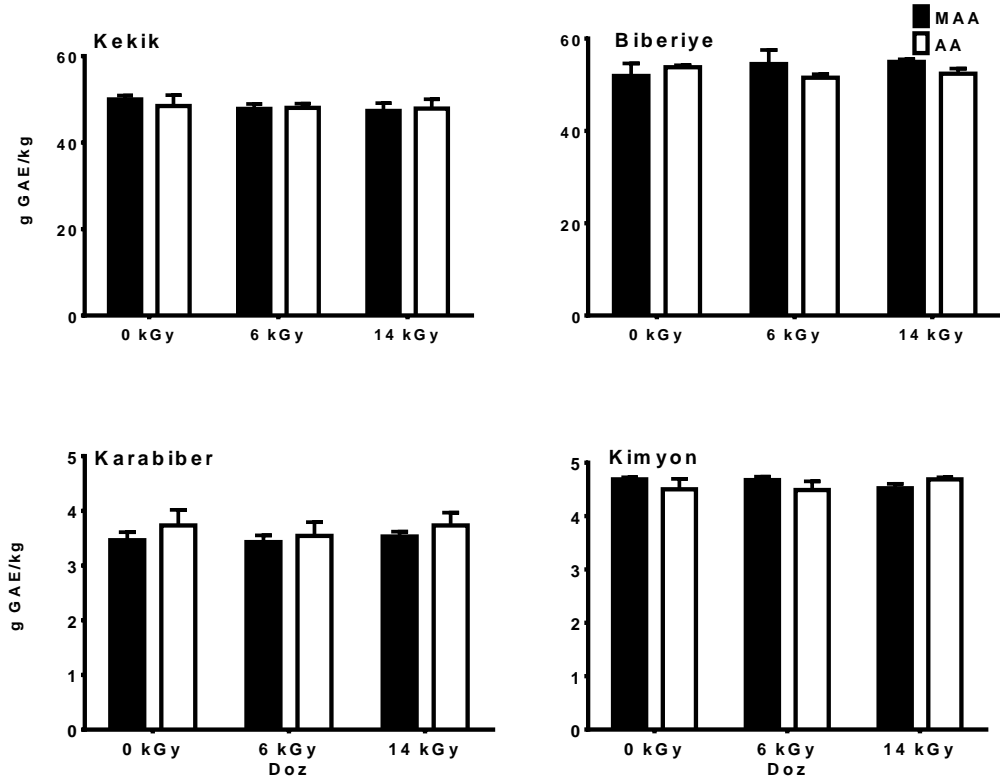


Şekil 4.10 : Işınlama ve ambalajlamanın baharat uçucu yağlarının toplam fenolik madde içeriğine etkileri.



Baharat uçucu yağları toplam fenolik içeriklerine göre kekik > karabiber > biberiye > kimyon şeklinde sıralanmıştır.

Kimyon ekstraktının toplam fenol içeriği 14 kGy ışınlama ile 0 ve 6 kGy'e göre artış göstermiştir ( $P < 0.05$ , Şekil 4.11). Yapılan bir başka çalışmada da badem kabuğu ekstraktının toplam fenol içeriğinin ışınlama sonrası arttığı görülmüştür (Harrison ve Were, 2007). Işınlama dozu ve ambalaj çeşidi arasında interaksiyon bulunmuş olup 14 kGy ışınlanmış kimyon örneklerinin toplam fenol içerikleri aerobik ambalajlanmış örneklerde MAA'ya göre daha yüksektir ( $P < 0.05$ ). Kekik, biberiye ve karabiber ekstraktlarının toplam fenol içeriklerinde herhangi bir etki gözlenmemiştir ( $P > 0,05$ ). Işınlamanın kekiğin metanol ekstraktlarının toplam fenol içeriğini etkilemediği bildirilmiştir (Brandstetter ve diğ., 2009).



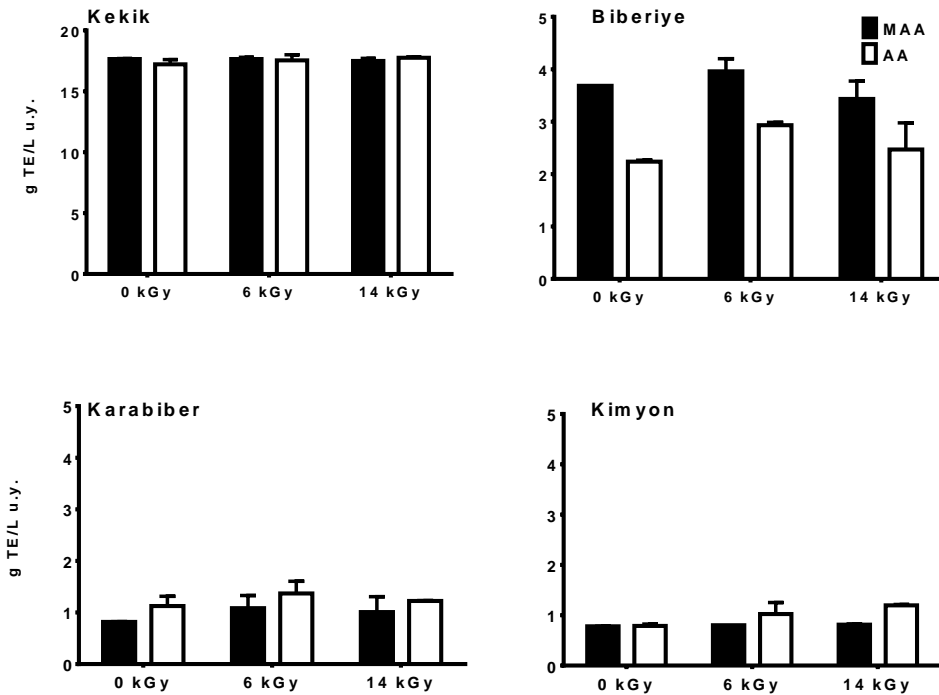
**Şekil 4.11** : Işınlama ve ambalajlamanın baharat ekstraktlarının toplam fenolik madde içeriğine etkileri.

Baharat ekstraktları toplam fenol içeriklerine göre biberiye > kekik > kimyon = karabiber şeklinde sıralanmıştır. Benzer şekilde, biberiye ekstraktlarının toplam fenolik içeriğinin kekikten fazla olduğu belirtilmiştir (Wojdyło ve diğ., 2007). Zheng ve Wang (2001) tarafından yapılan bir çalışmada da kekik ve biberiye ekstraktlarının toplam fenolik madde içerikleri birbirine yakın ve sırasıyla 2,13 mg GAE/g ve 2,19

mg GAE/g bulunmuştur. Bu değerlerin tarafımızdan elde edilen değerlerle farklı olmasının ilgili çalışmada ekstraksiyonda çözgen olarak fosfat tamponu kullanılmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Çalışmada elde ettiğimiz değerler ile benzer şekilde Pakistan’da ticari olarak satışta bulunan kimyon ürünlerinin metanol ekstraktlarının toplam fenolik içeriği 5,38 mg GAE/g bulunmuştur (Bukhari ve diğ., 2009).

#### 4.2.4 DPPH radikali yakalama aktivitesi

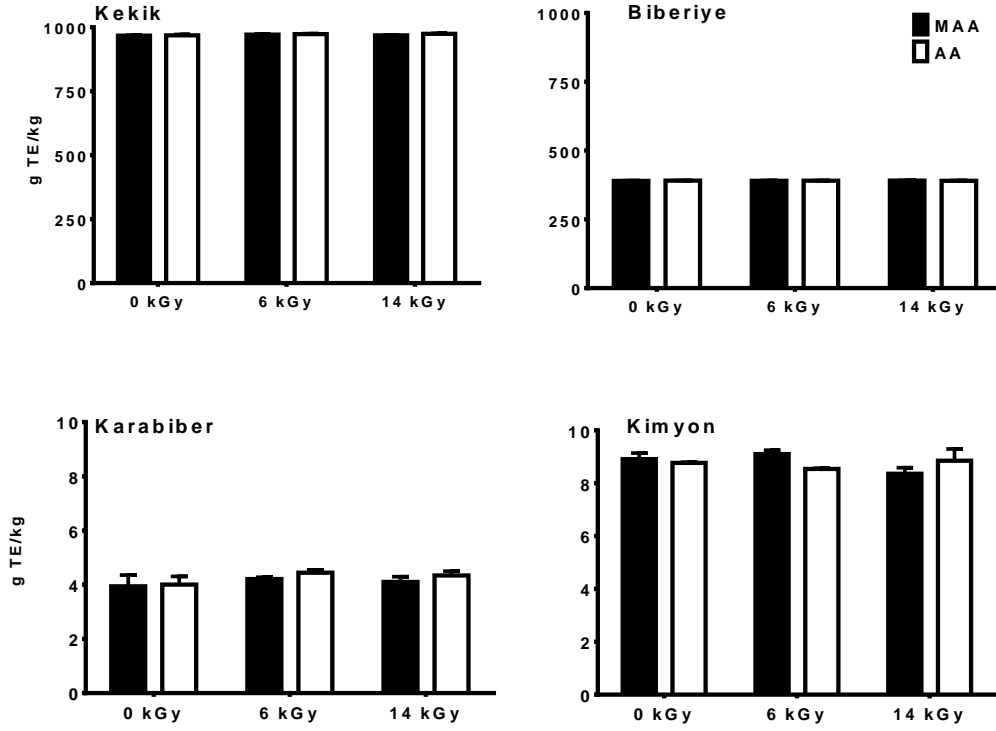
Biberiye, karabiber ve kimyonun uçucu yağlarının DPPH radikali yakalama aktiviteleri kontrole göre ışınlama ile artış göstermiştir ( $P < 0.05$ , Şekil 4.12). Modifiye atmosferde ambalajlanmış biberiye'nin uçucu yağının DPPH yakalama aktivitesi aerobik ambalajlamaya göre daha yüksek bulunmuştur ( $P < 0.05$ ). Biberiye uçucu yağının DPPH yakalama aktivitesinin uçucu yağ miktarı ile korelasyon gösterdiği görülmüştür ( $r = 0,928$ ,  $P < 0.01$ ). Karabiber ve kimyonun DPPH yakalama aktiviteleri aerobik ambalajlanmış örneklerde daha yüksek ( $P < 0.05$ ) olup, aerobik ambalajlanmış kimyon örneklerinin DPPH yakalama aktivitesi ışınlama ile artar iken MAA örneklerinde ışınlamaya bağlı bir değişim görülmemiştir. Kekik uçucu yağında ışınlama veya ambalaja bağlı bir değişim görülmemiştir ( $P > 0.05$ ).



Şekil 4.12 : Işınlama ve ambalajlamanın baharat uçucu yağlarının DPPH radikali yakalama aktivitesine etkileri.

Baharat uçucu yağları DPPH radikali yakalama aktivitelerine göre kekik > biberiye > karabiber > kimyon şeklinde sıralanmıştır.

Kekik ekstraktının DPPH yakalama aktivitesi ışınlama ile artmış ve aerobik ambalajlanmış örneklerde MAA'ya göre daha yüksek bulunmuştur ( $P < 0.05$ , Şekil 4.13).



Şekil 4.13 : Işınlama ve ambalajlamanın baharat ekstraktlarının DPPH radikali yakalama aktivitesine etkileri.

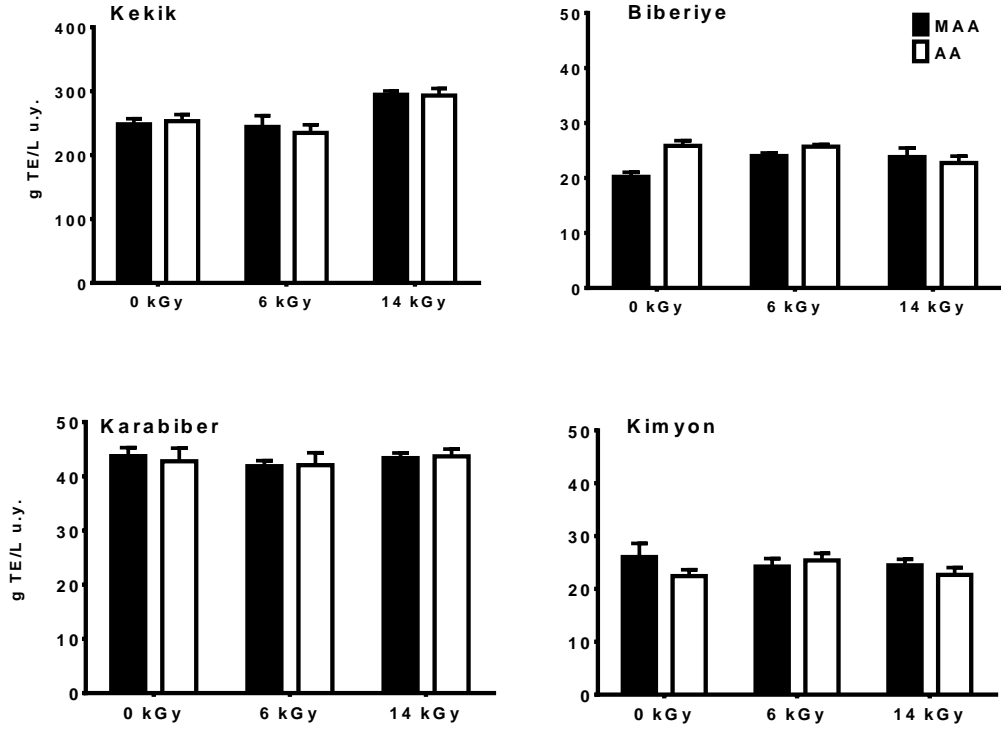
Kekiğin DPPH yakalama aktivitesi için elde edilen değerler Sagdic ve diğ. (2009) tarafından yapılan çalışmada *Thymus argaeus* için elde edilen değerlerle benzerlik göstermektedir. Kimyon ekstraktının DPPH yakalama aktivitesi için ambalaj çeşidi ve ışınlama dozu arasında interaksiyon tespit edilmiştir ( $P < 0.05$ ); 14 kGy ışınlanmış örneklerde aerobik ambalajlanmış, 6 kGy ışınlanmış örneklerde ise modifiye atmosferde ambalajlanmış örneklerin DPPH yakalama aktiviteleri daha yüksek bulunmuştur. Biberiye ve karabiber ekstraktının DPPH yakalama aktivitesi ise ışınlama ya da ambalaj koşullarından etkilenmemiştir ( $P > 0.05$ ). Işınlamanın (30 kGy) biberiye ekstraktının DPPH yakalama aktivitesini etkilemediği belirtilmiştir (Perez ve diğ., 2007). Kimyonun etanol ekstraktlarının DPPH yakalama aktivitesinin ışınlamaya bağlı olarak önemli bir değişiklik göstermediği bildirilmiştir (Kim ve diğ., 2009).

Kimyonun 25 kGy'e kadar ışınlanmasının uçucu yağ ve ekstraktların DPPH radikal yakalama aktivitesini ya da  $\beta$ -karoten ağartma aktivitesini etkilemediği belirtilmiştir (Fatemi ve diğ., 2013).

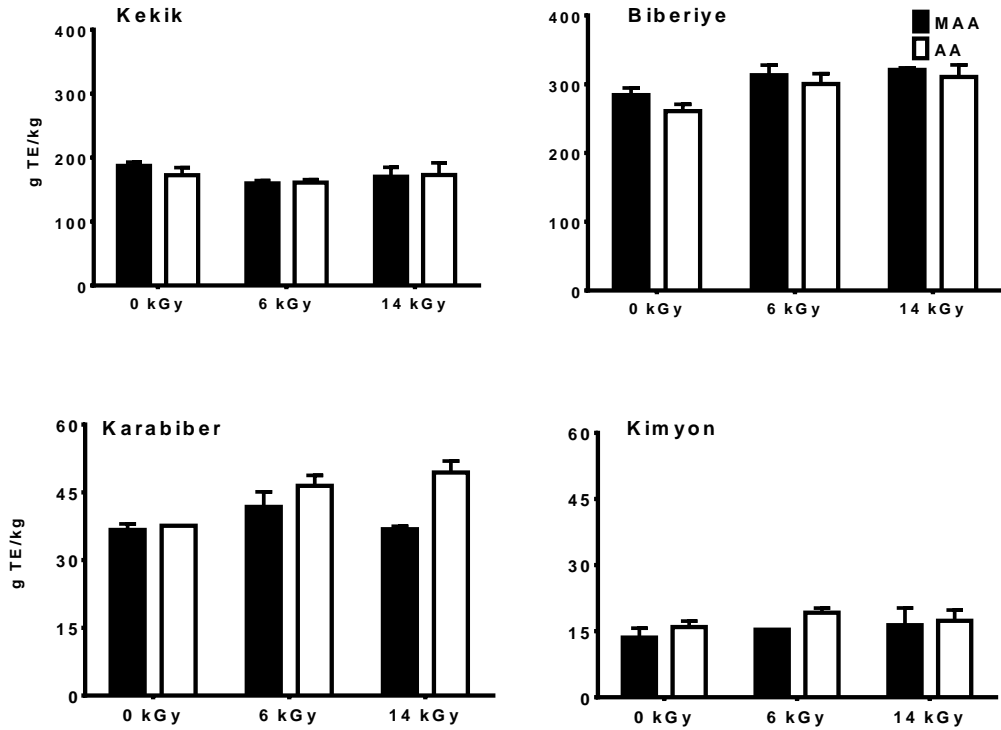
Çalışmada baharat ekstraktlarının antioksidan aktivitelerinin uçucu yağlara göre daha yüksek olduğu görülmektedir. Ekstraktlar DPPH yakalama aktivitelerine göre kekik > biberiye > kimyon > karabiber şeklinde sıralanmıştır. Biberiye ekstraktının DPPH yakalama aktivitesinin kekik ekstraktından daha yüksek bulunduğu belirtilmiştir (Szabo ve diğ., 2010). Ayrıca karabiber uçucu yağ ve ekstraktının DPPH yakalama aktiviteleri arasında da korelasyon tespit edilmiştir ( $r = 0,878$ ,  $P < 0.05$ ). Askorbik asit ve BHT'nin DPPH yakalama aktiviteleri sırasıyla,  $393,0 \pm 1,7$  g TE/kg ve  $254,4 \pm 9,5$  g TE/kg olarak ölçülmüştür. Böylece, kekik ekstraktının radikal yakalama aktivitesinin her iki standarttan da yüksek; biberiye ekstraktının ise askorbik asit ile yaklaşık aynı, BHT'den ise yüksek olduğu görülmüştür. Karabiber ve kimyon ekstraktlarının radikal yakalama aktiviteleri ise incelenen standartlardan düşük bulunmuştur. Yapılan diğer çalışmalarda da BHT'nin DPPH yakalama aktivitesi karabiber ekstraktlarından yüksek bulunmuştur (Krishna ve diğ., 2010; Shanmugapriya ve diğ., 2012).

#### **4.2.5 Demir indirgeyici antioksidan gücü (FRAP)**

Baharat uçucu yağlarının FRAP değerlerinde ışınlama dozu ya da ambalaj çeşidine göre herhangi bir değişim gözlenmemiştir ( $P > 0.05$ , Şekil 4.14). Baharatlar, FRAP değerlerine göre kekik > karabiber > kimyon > biberiye şeklinde sıralanmıştır. Işınlama karabiber ekstraktının FRAP değerini artırmış ve aerobik ambalajlı örneklerde daha yüksek bulunmuştur ( $P < 0.01$ , Şekil 4.15). Kimyonun etanol ekstraktının FRAP değerlerinin 10 kGy'e kadar ışınlama sonrasında önemli bir değişim göstermediği bildirilmiştir (Kim ve diğ., 2009). Askorbik asit ve BHT'nin FRAP değerleri sırasıyla  $487,4 \pm 7,0$  g TE/kg ve  $230,8 \pm 10,8$  g TE/kg olarak ölçülmüştür. Böylece biberiye ekstraktının FRAP değerlerinin askorbik asitin biraz altında BHT'den de yüksek olduğu, diğer baharat ekstraktlarının ise her iki standarttan da düşük olduğu görülmüştür.



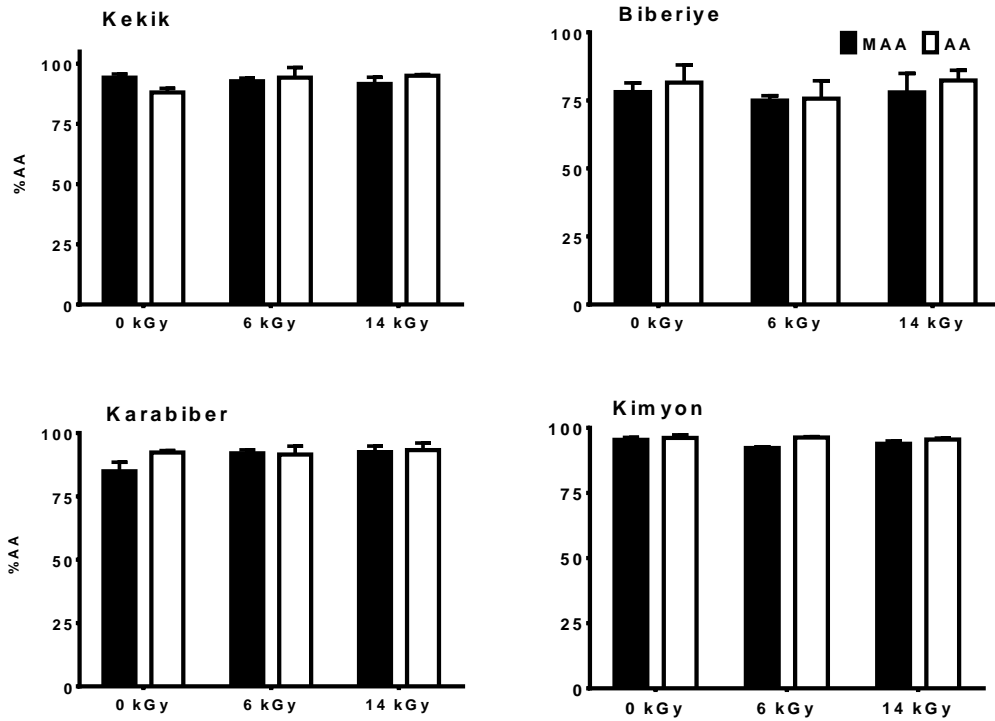
**Şekil 4.14 :** Işınlama ve ambalajlamanın baharat uçucu yağlarının FRAP değerlerine etkileri.



**Şekil 4.15 :** Işınlama ve ambalajlamanın baharat ekstraktlarının FRAP değerlerine etkileri.

#### 4.2.6 $\beta$ -karoten-linoleik asit testi

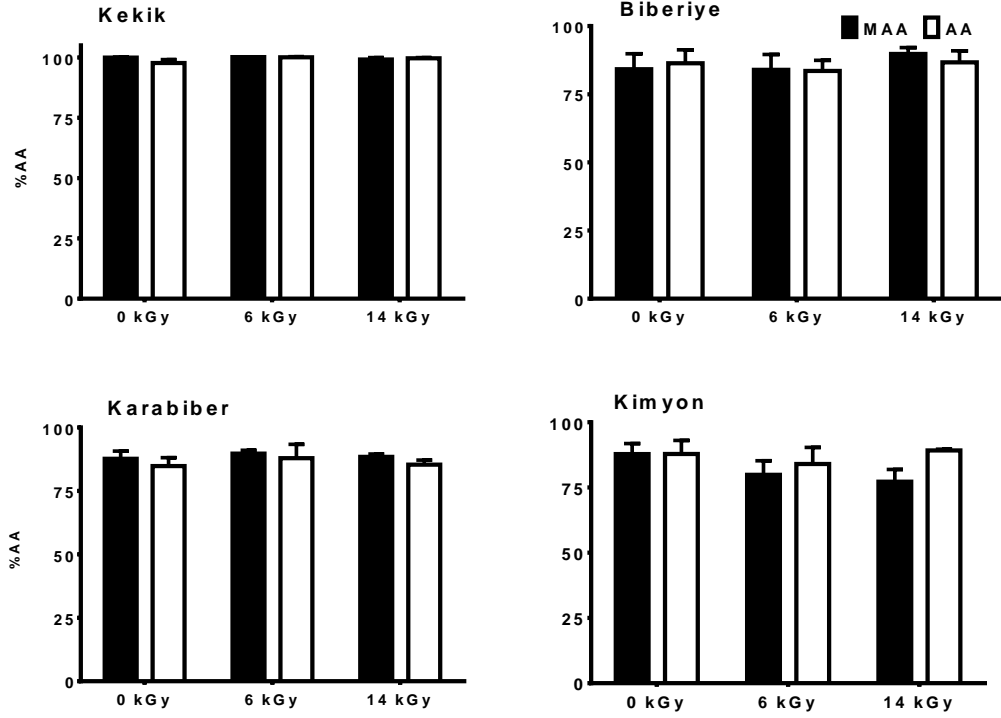
Baharat uçucu yağlarının antioksidan aktivitelerinin genel olarak aerobik ambalajlanmış örneklerde daha yüksek olduğu görülmüştür ( $P < 0.05$ , Şekil 4.16). Karabiberin antioksidan aktivitesi ışınlama ile artarken kimyonun uçucu yağında ise azalmıştır ( $P < 0.05$ ). Fatemi ve diğ. (2013) ise kimyon uçucu yağında ışınlama ile arttığını belirtmiştir. Kekik uçucu yağında ambalaj çeşidi ve doz arasında interaksiyon bulunmuş olup ışınlanmış örneklerin antioksidan aktivitesi aerobik ambalajlanmış örneklerde daha yüksektir ( $P < 0.05$ ). Baharat uçucu yağları antioksidan aktivitelerine göre kimyon > kekik = karabiber > biberiye şeklinde sıralanmıştır.



Şekil 4.16 : Işınlama ve ambalajlamanın baharat uçucu yağlarının % antioksidan aktivitesine ( $\beta$ -karoten-linoleik asit oksidasyonu) etkileri.

Kekik uçucu yağı ve ekstraktının %AA değerleri arasında korelasyon tespit edilmiştir ( $r = 0,895$ ,  $P < 0.05$ ). Kekik ekstraktının %AA değerleri ışınlanmamış örneklerde 6 kGy ışınlanmışlara göre daha düşük bulunmuştur ( $P < 0.05$ , Şekil 4.17). Kekiğin %AA değerleri için ambalaj türü ve ışınlama dozu arasında interaksiyon tespit edilmiştir ( $P < 0.05$ ). Aerobik ambalajlanmış kimyonun ekstraktının %AA değerleri ise modifiye atmosfere göre daha yüksek bulunmuştur ( $P < 0.05$ ). Kimyonun 10 kGy'e kadar ışınlanması etanol ekstraktının fenolik içeriği, DPPH yakalama aktivitesini, FRAP ve %AA değerlerini az da olsa arttırdığı ancak bu artışın istatistiksel anlamda önemli

olmadığı belirtilmiştir (Kim ve diğ., 2009). Baharat ekstraktları %AA değerlerine göre kekik > karabiber > biberiye > kimyon şeklinde sıralanmıştır. Çalışmada antioksidan standardı olarak kullanılan BHT'nin %AA değeri  $88,8 \pm 2,3$  bulunmuştur.



**Şekil 4.17 :** Işınlama ve ambalajlamanın baharat ekstraktlarının % antioksidan aktivitesine ( $\beta$ -karoten-linoleik asit oksidasyonu) etkileri.

#### 4.2.7 Antimikrobiyal aktivite

Baharat uçucu yağ ve ekstraktlarının incelenen mikroorganizma suşlarına karşı antimikrobiyal aktiviteleri sırasıyla Çizelge 4.12 ve Çizelge 4.13'de verilmektedir.

Tüm baharatların uçucu yağları *A. niger* üzerinde incelenen bakteri suşlarına göre daha yüksek antimikrobiyal aktivite göstermiştir (Çizelge 4.12). Kekik uçucu yağı *A. niger* üzerinde oldukça etkili olmuş,  $0,5 \mu\text{L}/\text{mL}$ 'nin altındaki dozlarda bile tamamen inhibe etmiştir. Kekik uçucu yağının *B. cereus* ve *S. aureus*'a karşı, kimyon uçucu yağının ise incelenen tüm mikroorganizmalara karşı antimikrobiyal etkisi ışınlama ile artmıştır ( $P < 0,05$ ). Karabiber, incelenen bakteri suşları üzerine çalışılabilen maksimum dozda ( $500 \mu\text{L}/\text{ml}$ ) bile herhangi bir antimikrobiyal etki göstermemiştir. Kekik ve biberiye uçucu yağlarına *S. aureus*'un *B. cereus* ve *E. coli*'ye göre daha hassas olduğu görülmüştür. Benzer şekilde, Silva ve diğ. (2013) tarafından yapılan bir çalışmada da *S. aureus*'un kekik ve biberiyenin de aralarında bulunduğu 8 baharatın uçucu yağlarına

*E. coli*, *B. cereus* gibi diğer mikroorganizmalardan daha hassas olduğu belirtilmiştir. Modifiye atmosferde ambalajlanan kimyonun uçucu yağının *A. niger*'e karşı antimikrobiyal etkisinin aerobik ambalajlanan örneklere göre daha yüksek olduğu görülmüştür ( $P < 0.05$ ).

Al-Bayati (2008) tarafından yapılan çalışmada kekik uçucu yağının MİK değerleri kısmen, elde etmiş olduğumuz değerlerle benzer (*B. cereus* için 15,6 µg/mL, *S. aureus* için 31,2 µg/mL ve *E. coli* için 62,5 µg/mL) bulunmuştur. Başka bir çalışmada ise kekik (*Thymus sipyleus* subsp. *sipyleus* var. *rosulans*) uçucu yağının MİK değerleri *B. cereus* ve *S. aureus* için 31,2 µg/mL, *E. coli* için 250 µg/mL ve *A. niger* için 62,5 µg/mL bulunmuştur (Cetin ve diğ., 2011).

Uçucu yağların antimikrobiyal etkileri içerdiği bileşenlerle ilgilidir. Yapılan bir çalışmada kekik uçucu yağının bileşenleri antimikrobiyal etkileri bakımından değerlendirilmiş; karvakrol ve timolün antimikrobiyal etkisinin en yüksek olduğu,  $\alpha$ -terpineol bileşeninin de az da antimikrobiyal etki gösterdiği ancak  $\alpha$ -pinen, p-simen,  $\gamma$ -terpinen ve linalool bileşiklerinin herhangi bir etki göstermediği görülmüştür (Cosentino ve diğ., 1999). Ahmad ve diğ. (2014) tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada kekik uçucu yağının bileşenleri incelenmiş, timol ve karvakrol'un en yüksek antimikrobiyal aktiviteye sahip bileşenler olduğu görülmüştür. Çalışmanın önceki bölümünde de kekiğin timol+karvakrol içeriğinin %85'in üzerinde olduğu görülmüştür, dolayısıyla kekik uçucu yağı ve ekstraktının yüksek antimikrobiyal özelliğinin bu bileşenlerden kaynaklandığı düşünülebilir. Bir başka çalışmada ise biberiye uçucu yağının antimikrobiyal aktivitesinin uçucu yağın ana bileşenleri olan  $\alpha$ -pinene ve 1,8-sineol'den fazla olduğu görülmüştür (Jiang ve diğ., 2011).

El Asbahani ve diğ. (2014) tarafından gerçekleştirilen çalışmada incelenen kekik çeşitlerinin *E. coli*, *S. aureus* ve *A. niger* üzerindeki antimikrobiyal etkisinin biberiye'den daha yüksek olduğu görülmüştür. Silva ve diğ. (2013) kekik uçucu yağının *B. cereus*, *E. coli* ve *S. aureus* gibi mikroorganizmalara karşı biberiye uçucu yağından daha yüksek antimikrobiyal etkiye sahip olduğunu bildirmiştir. Yapılan bir başka çalışmada da *S. aureus*'un *B. cereus* ve *E. coli* gibi gıda patojenleri arasında baharat uçucu yağlarına diğer bakterilere göre daha hassas olduğu, genel olarak gram negatif bakterilerin gram pozitiflerden daha dayanıklı olduğu belirtilmiştir (Shan ve diğ., 2007). Allahghadri ve diğ. (2010) kimyon uçucu yağına karşı *E. coli*'nin *S. aureus*'a göre daha hassas olduğunu belirtmiştir.



**Çizelge 4.12 :** Gama ışınlama ve modifiye atmosferde ambalajlamanın baharat uçucu yağlarının minimum inhibitör konsantrasyonuna ( $\mu\text{L}/\text{mL}$ ) ve minimum bakterisidal/fungisidal konsantrasyonuna ( $\mu\text{L}/\text{mL}$ ) etkileri.

Baharat	Mikroorganizma	MAA						AA					
		0 kGy		6 kGy		14 kGy		0 kGy		6 kGy		14 kGy	
		MİK <sup>A</sup>	MBK <sup>B</sup>	MİK	MBK	MİK	MBK	MİK	MBK	MİK	MBK	MİK	MBK
Kekik	<i>Bacillus cereus</i>	15,6	31,2	31,2	31,2	7,8	15,6	15,6	62,5	15,6	31,2	15,6	15,6
	<i>Escherichia coli</i>	15,6	31,2	31,2	31,2	15,6	62,5	31,2	31,2	31,2	31,2	15,6	31,2
	<i>Staphylococcus aureus</i>	15,6	31,2	15,6	31,2	3,9	15,6	15,6	31,2	15,6	15,6	7,8	15,6
	<i>Aspergillus niger</i>	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
Biberiye	<i>Bacillus cereus</i>	125	250	125	125	125	125	125	125	125	125	125	125
	<i>Escherichia coli</i>	125	125	125	125	125	125	125	125	125	125	125	250
	<i>Staphylococcus aureus</i>	62,5	125	125	125	62,5	125	125	125	62,5	125	125	125
	<i>Aspergillus niger</i>	31,2	62,5	62,5	62,5	62,5	62,5	62,5	125	62,5	125	62,5	125
Karabiber	<i>Bacillus cereus</i>	>500	- <sup>C</sup>	>500	-	>500	-	>500	-	>500	-	>500	-
	<i>Escherichia coli</i>	>500	-	>500	-	>500	-	>500	-	>500	-	>500	-
	<i>Staphylococcus aureus</i>	>500	-	>500	-	>500	-	>500	-	>500	-	>500	-
	<i>Aspergillus niger</i>	125	125	125	125	125	125	125	125	125	125	125	125
Kimyon	<i>Bacillus cereus</i>	31,2	31,2	15,6	15,6	7,8	15,6	31,2	62,5	15,6	31,2	15,6	31,2
	<i>Escherichia coli</i>	62,5	62,5	62,5	62,5	15,6	31,2	62,5	125	31,2	62,5	15,6	31,2
	<i>Staphylococcus aureus</i>	62,5	62,5	62,5	62,5	15,6	31,2	62,5	62,5	31,2	31,2	31,2	31,2
	<i>Aspergillus niger</i>	15,6	15,6	15,6	15,6	7,8	15,6	31,2	31,2	15,6	31,2	15,6	31,2

<sup>A</sup> MİK: minimum inhibitör konsantrasyon, <sup>B</sup> MBK: minimum bakterisidal/fungisidal konsantrasyon, <sup>C</sup> -: test edilmemiştir.

**Çizelge 4.13 :** Gama ışınlama ve modifiye atmosferde ambalajlamanın baharat ekstraktlarının minimum inhibitör konsantrasyonuna (mg/mL) ve minimum bakterisidal/fungisidal konsantrasyonuna (mg/mL) etkileri.

Baharat	Mikroorganizma	MAA						AA					
		0 kGy		6 kGy		14 kGy		0 kGy		6 kGy		14 kGy	
		MİK <sup>A</sup>	MBK <sup>B</sup>	MİK	MBK	MİK	MBK	MİK	MBK	MİK	MBK	MİK	MBK
Kekik	<i>Bacillus cereus</i>	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	5	2,5	5	2,5	20
	<i>Escherichia coli</i>	5	20	5	20	5	20	5	>20	5	>20	5	>20
	<i>Staphylococcus aureus</i>	10	20	10	20	5	20	5	20	5	20	5	20
	<i>Aspergillus niger</i>	5	20	5	20	5	20	5	20	5	20	5	20
Biberiye	<i>Bacillus cereus</i>	1,25	5	1,25	5	1,25	2,5	1,25	2,5	1,25	2,5	1,25	1,25
	<i>Escherichia coli</i>	>20	- <sup>c</sup>	>20	-	>20	-	>20	-	>20	-	>20	-
	<i>Staphylococcus aureus</i>	>20	-	>20	-	>20	-	>20	-	>20	-	>20	-
	<i>Aspergillus niger</i>	>20	-	>20	-	>20	-	>20	-	>20	-	>20	-
Karabiber	<i>Bacillus cereus</i>	20	>20	20	>20	20	>20	20	>20	20	>20	20	>20
	<i>Escherichia coli</i>	>20	-	>20	-	>20	-	>20	-	>20	-	>20	-
	<i>Staphylococcus aureus</i>	>20	-	>20	-	>20	-	>20	-	>20	-	>20	-
	<i>Aspergillus niger</i>	>20	-	>20	-	>20	-	>20	-	>20	-	>20	-
Kimyon	<i>Bacillus cereus</i>	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
	<i>Escherichia coli</i>	>20	-	>20	-	>20	-	>20	-	>20	-	>20	-
	<i>Staphylococcus aureus</i>	>20	-	>20	-	>20	-	>20	-	>20	-	>20	-
	<i>Aspergillus niger</i>	>20	-	>20	-	>20	-	>20	-	>20	-	>20	-

<sup>A</sup> MİK: minimum inhibitör konsantrasyon, <sup>B</sup> MBK: minimum bakterisidal/fungisidal konsantrasyon, <sup>C</sup> -: test edilmemiştir.

Kekik ekstraktı incelenen tüm mikroorganizmalar üzerinde antimikrobiyal etki göstermiş, *S. aureus*'a karşı antimikrobiyal etkisi aerobik ambalajlanmış örneklerde daha yüksek bulunmuştur ( $P < 0.01$ , Çizelge 4.13). Biberiye, karabiber ve kimyon ekstraktları ise yalnızca *B. cereus* üzerinde etkili olmuş, diğer mikroorganizmaları kullanılabilen maksimum dozda bile inhibe etmemiştir. Fatma ve diğ. (2014) kekiğin Gram negatifler üzerinde de antimikrobiyal etki gösterdiğini ve bunun düşük molekül ağırlığına sahip uçucu yağ bileşenlerinin bakteri duvarından geçirilmesinden kaynaklanabileceğini belirtmiştir. Ayrıca karabiber ve kimyon ekstraktları biberiyeye göre daha zayıf etki göstermiştir. Shan ve diğ. (2007) tarafından yapılan çalışmada da karabiber ekstraktının *B. cereus*, *E. coli*, *S. aureus* gibi mikroorganizmalar üzerinde antimikrobiyal etkisi tespit edilmemiştir. Kekik, biberiye, kimyon gibi baharatların orta derecede antimikrobiyal etkiye, karabiberin ise zayıf antimikrobiyal etkiye sahip olduğu bildirilmiştir (Zaika, 1988). Genel olarak uçucu yağların antimikrobiyal özelliğinin ekstraktlardan yüksek olduğu söylenebilir. Daha önce Candan ve diğ. (2003) tarafından yapılan bir çalışmada buna benzer olarak civanperçemi uçucu yağının antimikrobiyal etkisinin metanol ekstraktlarına göre daha yüksek olduğu belirtilmiştir.

#### 4.2.8 Sonuçlar

Gama-ışınlama karabiber uçucu yağının toplam fenolik madde içeriğini; biberiye, karabiber ve kimyon uçucu yağları ile kekik ekstraktının DPPH yakalama aktivitesini; karabiber ekstraktının FRAP değerlerini ve karabiber uçucu yağının %AA değerlerini artırmıştır. Bunun yanında, kekik ve kimyon uçucu yağlarının antimikrobiyal aktivitesinde de artış sağlamıştır. Işınlama sadece biberiye uçucu yağının toplam fenolik madde içeriğinde ve kimyon uçucu yağının %AA değerlerinde azalmaya neden olmuştur. Karabiber ve kimyon uçucu yağları ile kekik ekstraktının DPPH yakalama aktivitesi; karabiber ekstraktının FRAP değerleri ve tüm uçucu yağlar ile kimyon ekstraktının %AA değerleri aerobik ambalajlanmış örneklerde MAA'ya göre daha yüksek bulunmuştur. Biberiye uçucu yağının toplam fenolik madde içeriği ile DPPH yakalama aktivitesi MAA'da AA'ya göre daha yüksek bulunmuştur.

Genel olarak gama-ışınlamanın baharat uçucu yağları ve ekstraktlarının antioksidan ve antimikrobiyal etkilerini artırdığı görülmüştür. Bu açıdan gama-ışınlamanın aerobik ambalajlanmış baharat ürünlerinde antioksidan ve antimikrobiyal açıdan avantaj sağladığı görülmekte, ancak bu etkilerin depolama sırasındaki diğer kalite

parametrelerinin (renk, duyuşal, uçucu yağ bileşenleri, vs) de dikkate alınarak değerdendirilmesi daha doğru olacaktır.

### **4.3 Gama-Işınlama ve Modifiye Atmosferde Ambalajlamanın Baharatların Depolama Sırasındaki Kalitesine Etkileri**

#### **4.3.1 Gaz ölçümleri**

Baharat ambalajlarının O<sub>2</sub> ve N<sub>2</sub> gaz oranları Çizelge 4.14'de verilmektedir. Bir önceki bölümde olduğu gibi kekik ve biberiye için önemli bir değişim görölmezken, karabiber ve kimyonun aerobik ambalajlarında O<sub>2</sub> seviyesinin ışınlama sonrasında azalma gösterdiği görölmüştür (P < 0,05). Kekik, biberiye ve karabiber ambalajlarındaki O<sub>2</sub> seviyesinde 6 ay depolama sonunda azalma kaydedilmiştir (P < 0,05).

#### **4.3.2 Mikrobiyal kalite**

Kekik, biberiye ve kimyonun toplam canlı bakteri sayımlarının ışınlama sonunda tespit edilebilir limitin altına düştüğü (< 1 log cfu/g) görölmüştür (Çizelge 4.15). Karabiberin toplam bakteriyel yükü 6 kGy ışınlama sonrasında 3,4-4,2 log kob/g kadar azalırken 14 kGy ışınlama sonrasında 1 log kob/g seviyesinin altına düşmüştür. Biberiye ve kimyonun bakteriyel yükleri depolama sonrasında başlangıca göre azalma göstermiştir (P < 0,05). Kuru baharatların su aktivitesi düşük olduğundan mikrobiyal yükte zamanla görülen azalma beklenen bir durumdur. Benzer şekilde; dereotu, fesleğen gibi kuru baharatların mikrobiyal yükünde 2 yıl depolama ile azalma kaydedilmiştir (Malmsten ve diğ., 1991).

Çalışmanın daha önce gerçekleştirilen bölümü ile de uyumlu olarak incelenen örnekler arasında en fazla bakteriyel yüke karabiberin sahip olduğu görölmüştür. Bu açıdan elde ettiğimiz bu sonuç farklı araştırmacılar tarafından rapor edilen sonuçlarla uyumludur (McKee, 1995). Waje ve diğ. (2008) karabiberin toplam bakteriyel yükünün 6 log kob/g civarında olduğunu 10 kGy ışınlama sonunda toplam bakteri yükünde 4-log, küf-maya yükünde ise 3-log azalma göröldüğünü ayrıca depolama sonunda toplam canlı bakteri sayımlarında 1-log kadar artış olduğunu, küf-maya sayımlarının ise 1 log kob/g seviyesinin altına indiğini bildirmiştir.

**Çizelge 4.14 : Işınlama öncesi (IÖ), sonrası (IS) ve depolama sonundaki ambalaj gaz bileşimleri (% O<sub>2</sub> ve % N<sub>2</sub>).**

Baharat	Gaz		MAA			AA		
			0 kGy	6 kGy	14 kGy	0 kGy	6 kGy	14 kGy
Kekik	O <sub>2</sub>	IÖ <sup>A</sup>	0,0±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0	20,5±0,2	20,5±0,2	20,5±0,2
		IS <sup>B</sup>	0,3±0,1	0,0±0,0	0,0±0,0	19,7±1,6	18,3±0,5	17,5±0,8
		6. ay	1,4±0,4	2,0±0,8	1,7±0,7	18,1±2,2	16,0±0,7	16,5±2,6
	N <sub>2</sub>	IÖ	99,5±0,1	99,5±0,1	99,5±0,1	78,9±0,2	78,9±0,2	78,9±0,2
		IS	99,1±0,2	98,9±0,0	98,6±0,2	79,6±1,6	79,8±0,3	80,1±0,4
		6. ay	96,6±0,7	93,3±4,4	95,5±0,6	80,0±1,5	81,0±0,6	80,6±1,2
	CO <sub>2</sub>	IÖ	0,5±0,1	0,5±0,1	0,5±0,1	0,6±0,1	0,6±0,1	0,6±0,1
		IS	0,6±0,1	1,1±0,0	1,6±0,3	0,8±0,2	1,9±0,3	2,4±0,4
		6. ay	2,0±0,3	2,8±0,5	3,0±0,3	2,0±0,8	3,0±0,6	3,0±1,5
Biberiye	O <sub>2</sub>	IÖ	0,0±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0	20,4±0,2	20,4±0,2	20,4±0,2
		IS	0,3±0,1	0,0±0,0	0,0±0,0	20,0±0,2	17,8±0,2	15,7±0,4
		6. ay	0,6±0,1	0,8±0,3	1,1±0,7	15,8±0,9	15,2±0,4	13,3±1,3
	N <sub>2</sub>	IÖ	99,4±0,1	99,4±0,1	99,4±0,1	78,9±0,2	78,9±0,2	78,9±0,2
		IS	98,8±0,2	98,5±0,0	97,0±0,4	79,1±0,1	80,2±0,2	81,4±0,2
		6. ay	96,4±0,1	96,1±1,7	95,8±0,8	81,2±0,5	81,6±0,3	82,9±1,1
	CO <sub>2</sub>	IÖ	0,6±0,0	0,6±0,0	0,6±0,0	0,7±0,0	0,7±0,0	0,7±0,0
		IS	0,9±0,1	1,5±0,2	3,0±0,3	0,9±0,1	2,0±0,0	2,9±0,2
		6. ay	3,0±0,0	3,1±1,0	3,1±0,3	3,0±0,4	3,3±0,2	3,9±0,2
Karabiber	O <sub>2</sub>	IÖ	0,0±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0	20,9±0,1	20,9±0,1	20,9±0,1
		IS	0,0±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0	16,1±0,3	17,0±1,3	11,2±4,2
		6. ay	0,1±0,1	0,0±0,0	0,1±0,1	11,6±1,0	11,4±4,1	6,1±0,8
	N <sub>2</sub>	IÖ	99,5±0,0	99,5±0,0	99,5±0,0	78,5±0,1	78,5±0,1	78,5±0,1
		IS	98,3±0,1	97,1±0,6	96,6±0,9	81,1±0,2	81,2±1,3	84,3±2,1
		6. ay	96,7±0,2	96,9±1,1	96,3±0,3	83,7±0,6	83,9±2,8	87,5±0,6
	CO <sub>2</sub>	IÖ	0,5±0,0	0,5±0,0	0,5±0,0	0,6±0,0	0,6±0,0	0,6±0,0
		IS	1,7±0,1	2,9±0,6	3,3±0,9	2,8±0,2	1,8±0,1	4,3±2,5
		6. ay	3,2±0,3	3,1±1,2	3,6±0,4	4,7±0,4	4,7±1,3	6,4±0,3
Kimyon	O <sub>2</sub>	IÖ	0,2±0,2	0,2±0,2	0,2±0,2	20,7±0,0	20,7±0,0	20,7±0,0
		IS	0,0±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0	14,7±3,8	8,3±0,6	8,9±7,6
		6. ay	0,1±0,0	0,1±0,0	0,0±0,1	10,2±7,6	7,7±9,2	7,0±11,5
	N <sub>2</sub>	IÖ	99,4±0,1	99,4±0,1	99,4±0,1	78,6±0,0	78,6±0,0	78,6±0,0
		IS	98,6±0,3	97,4±0,3	96,4±0,4	84,0±3,3	84,1±0,6	87,3±5,7
		6. ay	95,6±0,3	95,2±0,6	94,4±0,6	89,0±0,9	89,9±5,6	89,9±5,5
	CO <sub>2</sub>	IÖ	0,5±0,1	0,5±0,1	0,5±0,1	0,7±0,0	0,7±0,0	0,7±0,0
		IS	1,4±0,3	2,7±0,3	3,6±0,4	1,3±0,5	3,8±0,4	3,9±1,9
		6. ay	4,3±0,4	4,7±0,6	5,6±0,6	5,7±0,3	6,2±2,6	6,6±2,7

İncelenen baharatların tamamında küf-maya sayımların ışınlama sonunda 1 log kob/g seviyesinin altına düştüğü görülmüştür (Çizelge 4.16).

Karabiberin kontrol örneklerinde yapılan çalışmada *Bacillus cereus* sayımlarının ortalama 3,9 log kob/g olduğu, 14 kGy ışınlama sonunda ise 1 log kob/g seviyesinin altına düştüğü tespit edilmiştir, depolama sonunda da önemli bir değişim görülmemiş, ışınlanmamış örneklerde 3,6 log kob/g olarak ölçülmüştür. Kekiğin *B. cereus* sayımları ise ışınlanmamış örneklerde depolama başlangıcında 2,6 log kob/g, depolama sonunda 2,3 log kob/g; biberiyenin depolama başlangıcında 2,1 log kob/g, sonunda 1,8 log kob/g; kimyonun ise başlangıçta 2,6 log kob/g, depolama sonunda 2,4 log kob/g olarak elde edilmiş olup ışınlanmamış örneklerde tespit edilmemiştir.

**Çizelge 4.15 :** Işınlama ve modifiye atmosfer ambalajlamanın depolama sırasında baharatların toplam aerobik mezofilik bakteri sayımına (log kob/g) etkileri.

Ambalaj	Baharat	Depolama süresi (ay)	0 kGy	6 kGy	14 kGy
MAA	Kekik	0	4,7±0,1	<1	<1
		6	4,7±0,0	<1	<1
	Biberiye	0	4,4±0,1	<1	<1
		6	3,8±0,1	<1	<1
	Karabiber	0	7,7±0,0	4,3±0,0	<1
		6	7,6±0,2	4,3±0,1	<1
Kimyon	0	5,2 ± 0,2	<1	<1	
	6	4,6±0,4	<1	<1	
AA	Kekik	0	4,5±0,1	<1	<1
		6	4,8±0,8	<1	<1
	Biberiye	0	4,5±0,1	<1	<1
		6	4,4±0,2	<1	<1
	Karabiber	0	7,5±0,2	3,4±0,1	<1
		6	7,7±0,0	3,6±0,1	<1
Kimyon	0	5,3 ± 0,2	<1	<1	
	6	4,9±0,4	<1	<1	

Veriler üç tekrarın ortalaması ± standart sapmayı göstermektedir.

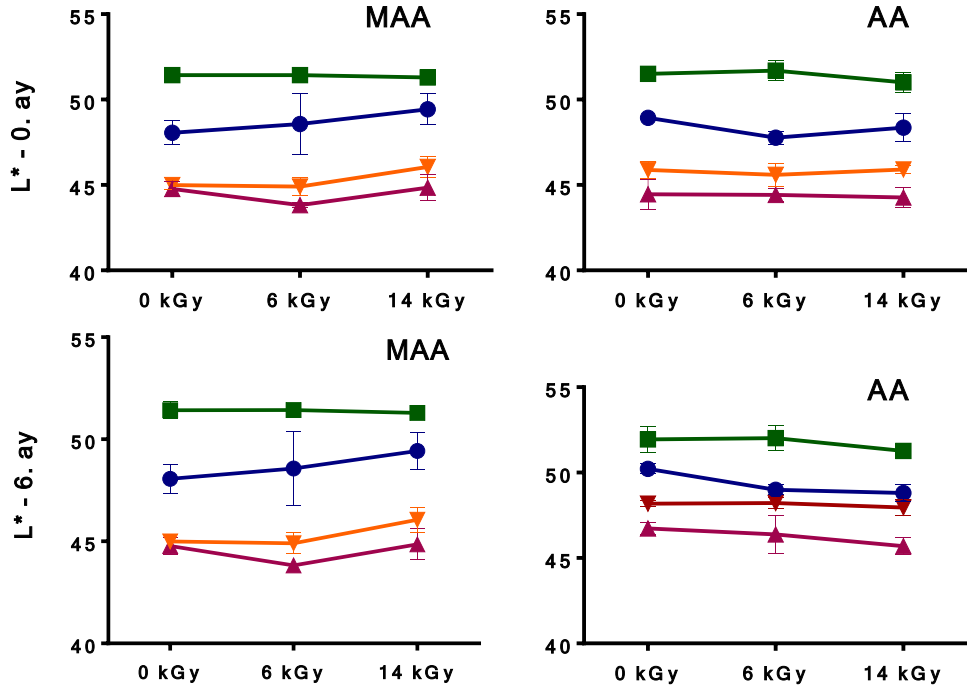
**Çizelge 4.16 :** Işınlama ve modifiye atmosfer ambalajlamanın depolama sırasında baharatların küf-maya sayımına (log kob/g) etkileri.

Ambalaj	Baharat	Depolama süresi (ay)	0 kGy	6 kGy	14 kGy
MAA	Kekik	0	3,6±0,2	<1	<1
		6	3,7±0,4	<1	<1
	Biberiye	0	3,9±0,1	<1	<1
		6	3,7±0,2	<1	<1
	Karabiber	0	5,1±0,0	<1	<1
		6	4,4±0,2	<1	<1
Kimyon	0	3,4±0,0	<1	<1	
	6	3,3±0,1	<1	<1	
AA	Kekik	0	3,5±0,1	<1	<1
		6	3,4±0,1	<1	<1
	Biberiye	0	4,0±0,2	<1	<1
		6	3,8±0,2	<1	<1
	Karabiber	0	4,7±0,4	<1	<1
		6	4,2±0,0	<1	<1
Kimyon	0	3,5±0,1	<1	<1	
	6	3,4±0,1	<1	<1	

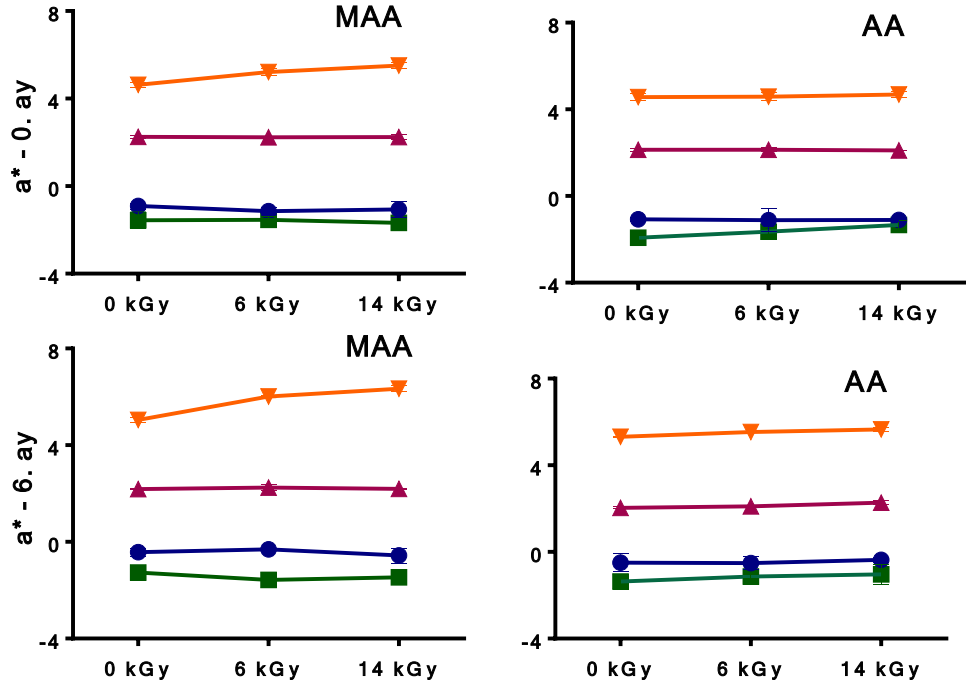
Veriler üç tekrarın ortalaması ± standart sapmayı göstermektedir.

### 4.3.3 Renk ölçümü

Gamma-ışınlamanın modifiye atmosferde ve aerobik ambalajlanmış baharatların L\*, a\* ve b\* değerlerine ekisi sırasıyla Şekil 4.18, Şekil 4.19 ve Şekil 4.20'de verilmektedir.

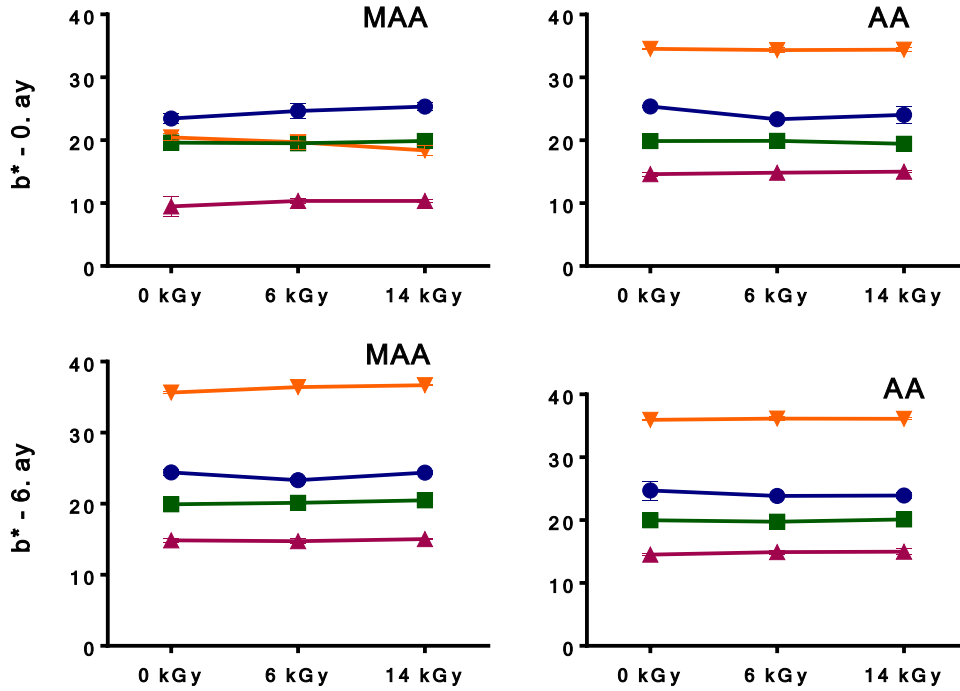


Şekil 4.18 : Işınlama ve MAA'nın (●)kekik, (■)biberiye, (▲) karabiber ve (▼) kimyonun depolama öncesi (0. ay) ve depolama sonrası (6. ay) L\* değerlerine etkisi.



Şekil 4.19 : Işınlama ve MAA'nın (●)kekik, (■)biberiye, (▲) karabiber ve (▼) kimyonun depolama öncesi (0. ay) ve depolama sonrası (6. ay) a\* değerlerine etkisi.

Karabiberin  $L^*$  değeri; kekiğin  $a^*$  değeri, biberiyenin  $a^*$  ve  $b^*$  değerleri ile kimyonun  $L^*$ ,  $a^*$  ve  $b^*$  değerleri depolama sırasında artış göstermiştir ( $P < 0,01$ ). Yapılan başka bir çalışmada ise ışınlanmış kırmızıbiberin Hunter L ve b değerlerinin benzer şekilde 6 ay depolama sonunda artış gösterdiği görülmüştür (Rico ve diğ., 2010). Karabiberin  $a^*$  değeri ve kimyonun  $L^*$ ,  $a^*$  ve  $b^*$  değerleri MAA'da AA'ya göre daha yüksek bulunmuştur ( $P < 0,01$ ). Biberiyenin  $a^*$  değerleri için ambalaj çeşidi ve ışınlama dozu arasında interaksyon bulunmuş olup, ışınlanmış örneklerin  $a^*$  değerleri AA'da MAA'ya göre daha fazla ise artış eğilimi göstermiştir ( $P < 0,05$ ). Karabiber ve kimyonun  $b^*$  değerleri ışınlama ile artış göstermiştir ( $P < 0,01$ ). Kekik ve kimyonun  $b^*$  değerleri için doz ve ambalaj çeşidi arasında interaksyon bulunduğu, MAA'da  $b^*$  değerlerinin ışınlanan örneklerde daha yüksek olduğu görülmüştür ( $P < 0,05$ ).



**Şekil 4.20 :** Işınlama ve MAA'nın (●)kekik, (■)biberiye, (▲) karabiber ve (▼) kimyonun depolama öncesi (0. ay) ve depolama sonrası (6. ay)  $b^*$  değerlerine etkisi.

Kekiğin  $L^*$  değerleri depolama sonunda AA'da MAA'ya göre daha yüksek bulunmuş ( $P < 0,01$ ), ışınlanan örneklerde ışınlanmamışlara göre daha düşük olduğu görülmüştür ( $P < 0,01$ ). Depolama sonunda kimyonun  $L^*$  değerlerinin MAA'da daha yüksek olduğu görülmüştür ( $P < 0,01$ ).

Depolama süresinin sonunda biberiyenin  $a^*$  değerlerinin AA'da daha yüksek olduğu görülmüştür ( $P < 0,05$ ), karabiberin  $a^*$  değerleri ise ışınlanmamış örneklerde daha



düşük bulunmuştur ( $P < 0,01$ ). Kimyonun  $a^*$  değerleri ise gerek başlangıçta gerek 6 ay depolama sonunda ışınlanmış örneklerde daha yüksek bulunmuş ( $P < 0,01$ ) olup, ışınlama ile artışın MAA'da daha fazla olduğu görülmüştür ( $P < 0,01$ ).

Kekiğin  $b^*$  değerlerinin depolama başlangıcında MAA'da ışınlanan ile artış, AA'da ise azalma eğilimi gösterdiği ( $P < 0,05$ ) görülmüş olup depolama sonunda ışınlama dozu ya da ambalaj çeşidine bağlı bir farklılık görülmemiştir ( $P > 0,05$ ). Karabiberin  $b^*$  değerleri başlangıçta ışınlama ile artış gösterse de ( $P < 0,01$ ) depolama sonunda bu fark ortadan kalkmıştır ( $P > 0,05$ ). Kimyonun  $b^*$  değerleri ise depolama sonunda MAA'da daha yüksek bulunmuştur ( $P < 0,05$ ). Depolama sonunda kimyonun  $b^*$  değerlerinin ışınlanan örneklerde daha yüksek olduğu, MAA'daki artışın ise AA'ya göre daha fazla olduğu görülmüştür ( $P < 0,01$ ). Waje ve diğ. (2008), 10 kGy ışınlama ve 6 ay depolamanın karabiberde renk değişimine neden olmadığını belirtmiştir. Meghwal ve Goswami (2014) ise 6 ay depolama sırasında karabiberde renk kaybı meydana geldiğini bildirmiştir.

#### 4.3.4 Uçucu yağ verimi

Gamma-ışınlamanın kekik, biberiye, karabiber ve kimyonun uçucu yağ verimine etkisi Çizelge 4.17'de gösterilmektedir.

**Çizelge 4.17 :** Işınlama ve modifiye atmosfer ambalajlamanın depolama sırasında kekik, biberiye, karabiber ve kimyonun uçucu yağ verimine (mL/100g) etkileri.

Baharat	Depolama süresi (ay)	MAA			AA		
		0 kGy	6 kGy	14 kGy	0 kGy	6 kGy	14 kGy
Kekik	0	2,5 b	3,0 a	2,9 ab	2,6 b	2,8 ab	2,7 ab
	6	2,8 a	2,6 ab	2,6 ab	2,7 ab	2,4 b	2,6 ab
Biberiye	0	1,6 a	1,6 a	1,6 a	1,6 a	1,7 a	1,6 a
	6	1,7 a	1,6 a	1,5 a	1,5 a	1,6 a	1,5 a
Karabiber	0	1,7 b	1,8 ab	1,9 a	1,7 b	1,7 b	1,8 ab
	6	1,8 a	1,7 a	1,8 a	1,8 a	1,8 a	1,8 a
Kimyon	0	1,5 a	1,6 a	1,4 a	1,5 a	1,5 a	1,5 a
	6	1,5 a	1,3 a	1,2 a	1,3 a	1,3 a	1,5 a

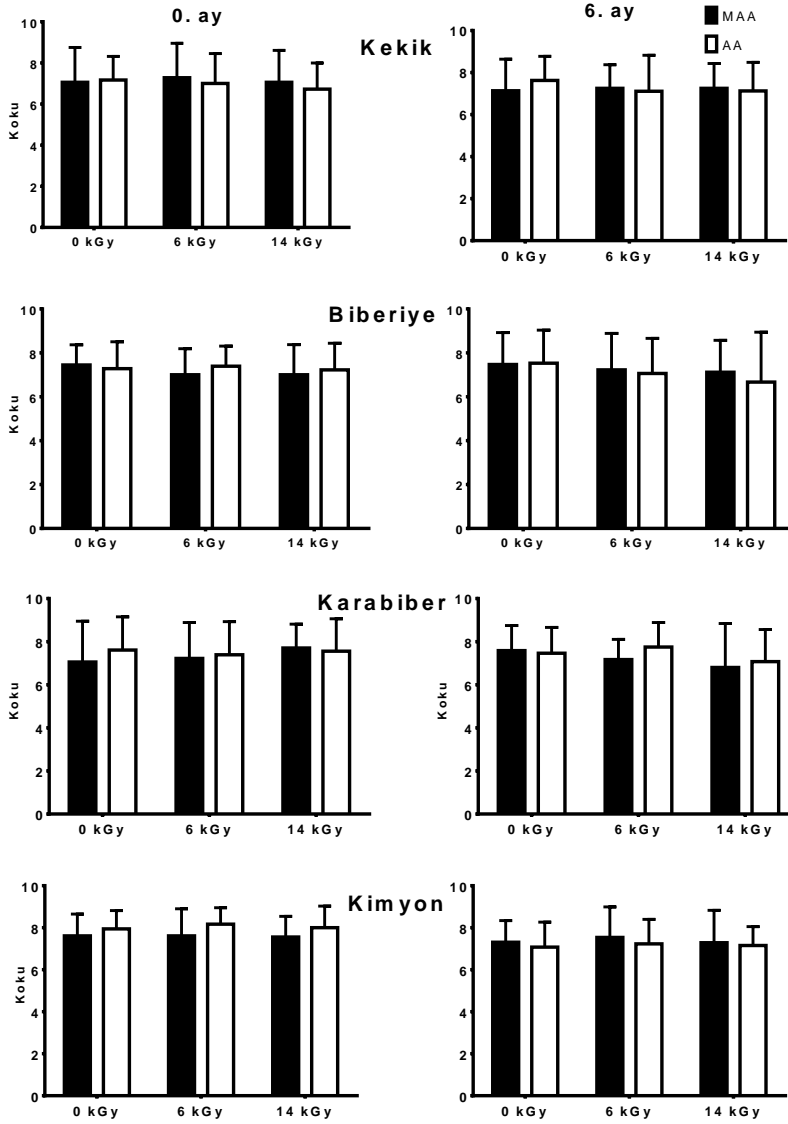
Veriler üç tekrarın ortalaması  $\pm$  standart sapmayı göstermektedir. Aynı satırda farklı harfler ile işaretlenmiş değerler istatistiksel olarak (Duncan çoklu karşılaştırma testine göre) farklıdır ( $P < 0,05$ ).

Baharatların uçucu yağ verimleri genel olarak 6 ay depolama sonunda azalma göstermiştir ( $P < 0,01$ ). Kekiğin verimi de 6 ay sonunda azalmakla birlikte depolama süresi ve ışınlama dozu arasında interaksiyon tespit edilmiştir ( $P < 0,05$ ). Kekiğin uçucu yağ verimi başlangıçta 6 kGy ışınlamada kontrole göre daha yüksek olmasına rağmen, depolama sonunda ışınlanmamış örneklerin verimi 6 kGy ışınlananlardan

daha yüksek bulunmuştur ( $P < 0,05$ ). Karabiberin yağ verimi 14 kGy ışınlamada 6 ve 0 kGy'e göre daha yüksektir ( $P < 0,05$ ), depolama sonunda ise ambalaj veya doza bağlı bir farklılık görülmemiştir. Biberiye ve kimyonun uçucu yağ verimleri; depolama süresi, ışınlama dozu veya ambalaj çeşidine bağlı olarak değişmemiştir ( $P > 0,05$ ). Jirovetz ve diğ. (2003) tarafından yapılan çalışmada 38 yıl depolama sonunda dere otunun uçucu yağ veriminin değişmediği görülmüştür.

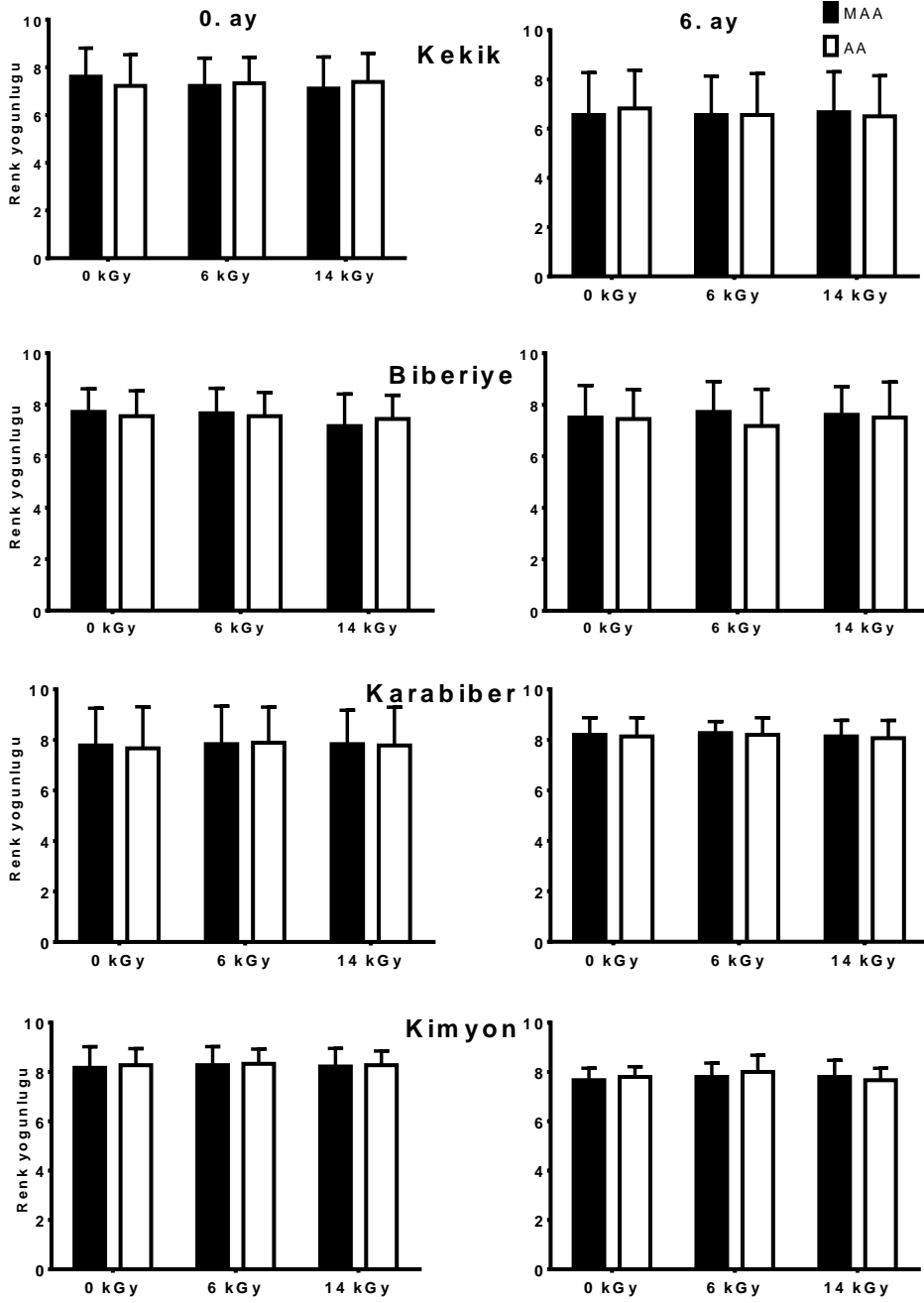
#### 4.3.5 Duyusal analiz

Işınlama ve MAA'nın kekik, biberiye, karabiber ve kimyonun duyuşsal koku, renk ve tüm izlenime etkileri Şekil 4.21-4.23'de verilmektedir.

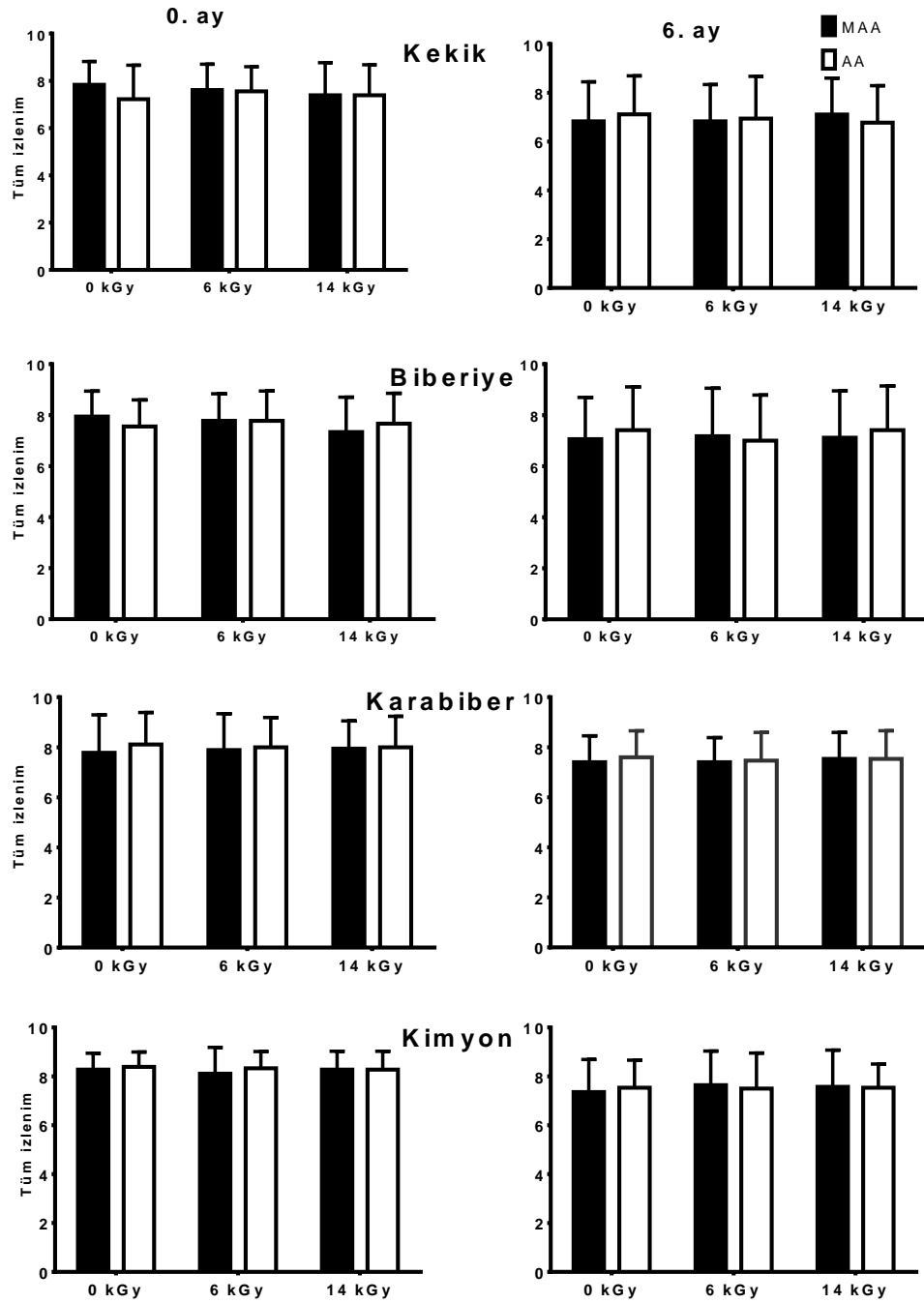


Şekil 4.21 : Işınlama ve MAA'nın depolama sırasında baharatların koku özelliklerine etkisi.

Modifiye atmosferde ambalajlanmış kimyon örneklerinin kokusunun depolamanın başlangıcında aerobik ambalajlanmış örneklere göre daha düşük olduğu görülmüştür ( $P < 0,01$ ). Çalışmanın önceki kısmında da kimyon uçucu yağının ana bileşeni olan kuminaldehit'in aerobik ambalajlanmış örneklerde daha yüksek olduğu görülmüştür. Dolayısıyla, aerobik ambalajlı örneklerin kokusunun daha güçlü bulunmasının kuminaldehit'in daha fazla olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.



**Şekil 4.22 :** Işınlama ve MAA'nın depolama sırasında baharatların renk yoğunluğuna etkisi.



**Şekil 4.23** : Işınlama ve MAA'nın depolama sırasında baharatların tüm izlenimine etkisi.

Kekik, biberiye ve karabiber örneklerinin koku, renk ve tüm izlenim parametrelerinin ışınlama dozu, ambalaj çeşidi ve depolama süresine bağlı olarak önemli derecede değişmediği görülmüştür ( $P > 0,05$ ). Rico ve diğ. (2010) tarafından yapılan çalışmada ise ışınlanmış kırmızıbiber örneklerinin duyu değerlendirmede renk değerlerinin 6 ay depolama sonunda ışınlanmamış örneklere göre daha düşük olduğu, koku değerlerinin de ışınlama ile azaldığı ancak bu farkın depolama sonunda ortadan

kalktığı bildirilmiştir. Waje ve diğ. (2008) ise ışınlamanın karabiberin duyuşal özelliklerini etkilemediğini, depolama sonunda ise ışınlanmış örneklerin renk değerlerinin ışınlanmamışlardan daha düşük olduğunu bildirmiştir.

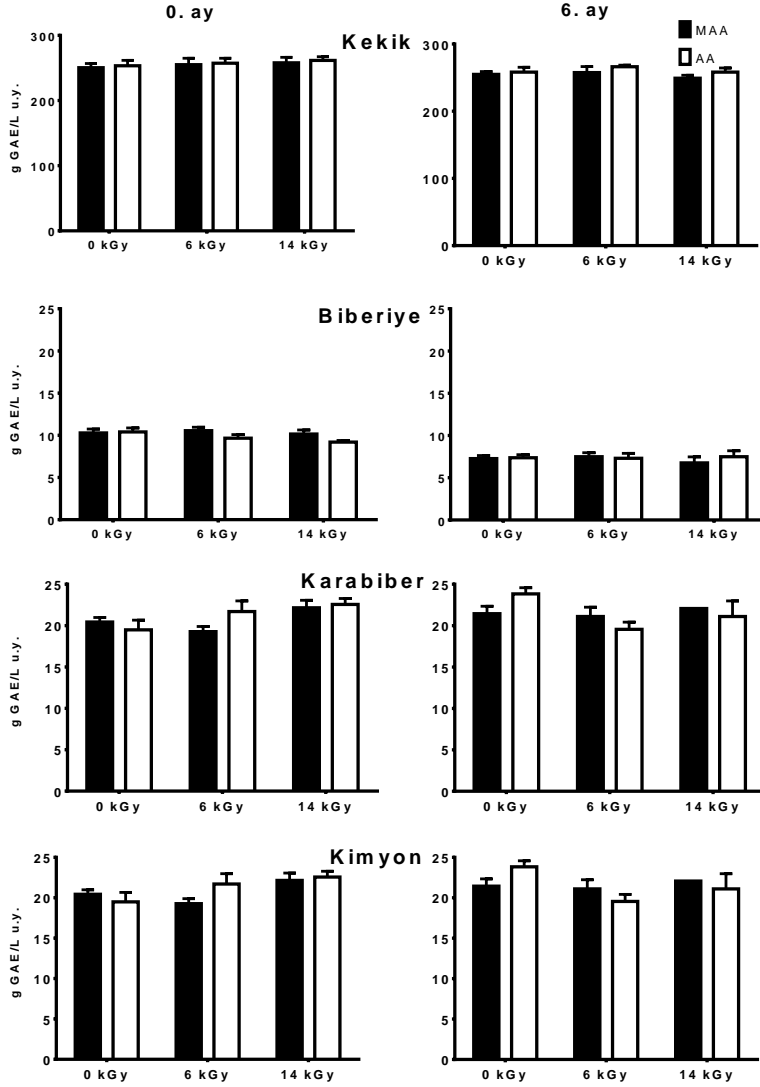
#### **4.3.6 Toplam fenolik madde içeriği**

Biberiye uçucu yağının toplam fenolik içeriği depolama süresi sonunda azalma göstermiş ( $P < 0,01$ ; Şekil 4.24) ve ambalaj çeşidi ile depolama süresi arasında interaksiyon kaydedilmiştir ( $P < 0,05$ ). Depolama başlangıcında biberiyenin MAA örneklerinin toplam fenolik madde içeriği aerobik ambalajlı örneklere göre daha yüksek iken 6 ay sonunda bu fark ortadan kalkmıştır ( $P < 0,05$ ). Karabiberin toplam fenol içeriği için depolama süresi ve ışınlama dozu arasında interaksiyon olduğu tespit edilmiş, başlangıçta ışınlanmamış örneklerde ışınlanmışlara göre daha düşük olmasına karşın depolama sonunda bu örneklerin toplam fenolik içeriklerinin 6 kGy ışınlanan örneklerden yüksek olduğu görülmüştür ( $P < 0,05$ ). Kimyon uçucu yağının fenolik içeriği başlangıçta ışınlama dozu ya da ambalaj çeşidine bağlı olarak değişim göstermese de 6 ay depolama sonunda ışınlanmış örneklerde ışınlanmamışlara göre daha düşük bulunmuştur ( $P < 0,05$ ). Kekik uçucu yağında depolama başlangıcında ambalaj çeşidi ya da doza bağlı herhangi bir farklılık görülmemiş, depolama sonunda ise aerobik ambalajlı örneklerde modifiye atmosferde ambalajlanmış örneklere göre daha yüksek bulunmuştur ( $P < 0,05$ ). Horvathova ve diğ. (2007), 5-30 kGy dozlarda ışınlanan mercanköşek ekstraktlarının toplam fenol içeriğinin 10 kGy doza kadar olan uygulamada arttığını 20 kGy'den sonra ise azalma gösterdiğini, 5 aylık depolama sonrasında ise farkın kaybolduğunu belirtmiştir.

#### **4.3.7 DPPH radikali yakalama aktivitesi**

Kekik ve biberiyenin DPPH yakalama aktiviteleri de depolama ile azalmıştır ( $P < 0,05$ ; Şekil 4.25). Szabo ve diğ. (2010) tarafından yapılan bir çalışmada kekik ve biberiye gibi çeşitli baharat ekstraktlarının radikal yakalama aktivitesinin 1 yıl depolama sonunda azalma gösterdiğini, 2 yıl depolama sonunda ise başlangıçtaki seviyenin yarısının altına indiği görülmüştür. Başlangıçta 14 kGy ışınlanan örneklerin DPPH yakalama aktivitesi ışınlanmamışlara göre daha yüksek bulunmuştur ( $P < 0,05$ ), ancak depolama sonunda bu fark yok olmuştur. Biberiyenin DPPH yakalama aktivitesi başlangıçta ışınlama ile artmış ve MAA'da AA'ya göre daha yüksek bulunmuştur ( $P < 0,05$ ), depolama sonunda ise doz ya da ambalaja bağlı herhangi bir değişim

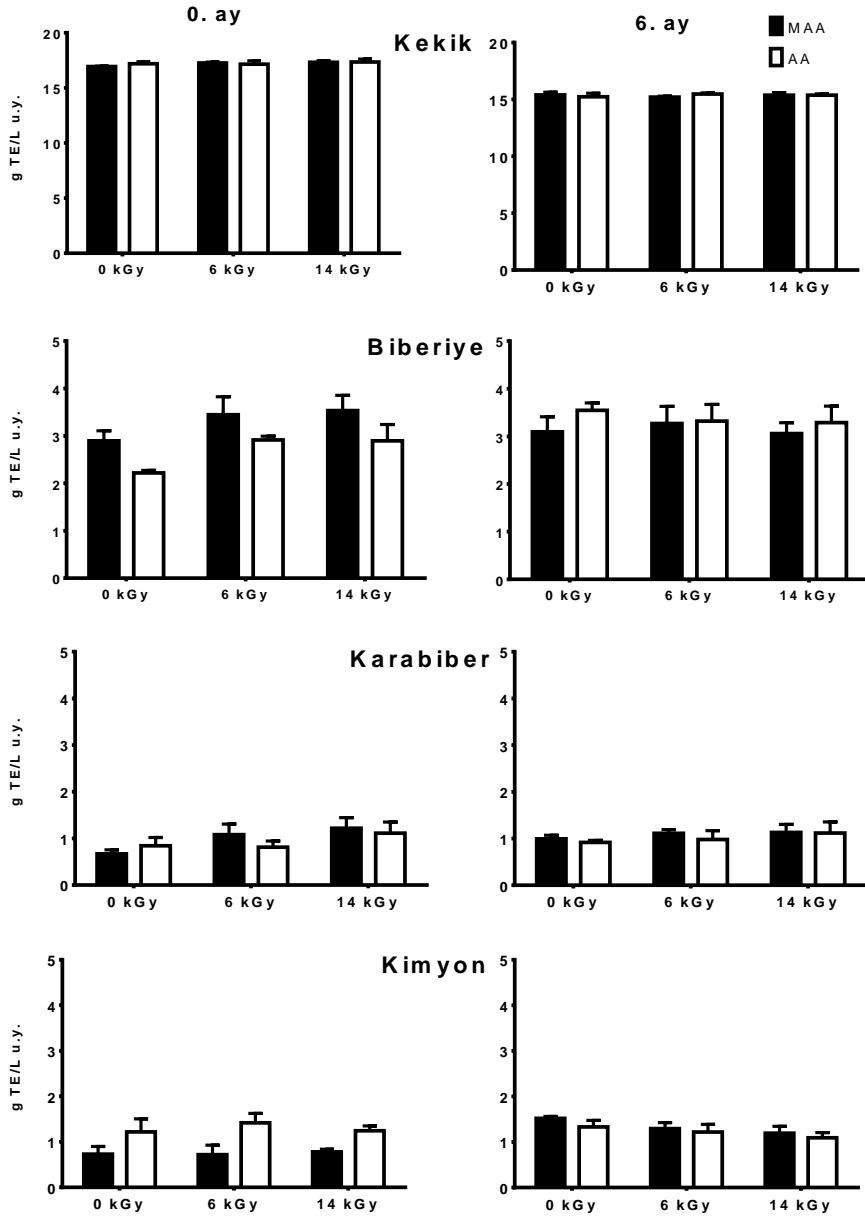
görülmemiştir ( $P > 0,05$ ). Karabiber uçucu yağının DPPH yakalama aktivitesi depolama başlangıcında ışınlama ile artış göstermiş ( $P < 0,05$ ), depolama sonunda ise doza bağlı bir farklılık görülmemiştir ( $P > 0,05$ ).



**Şekil 4.24 :** Işınlama ve MAA'nın depolama sırasında baharatların uçucu yağlarının toplam fenol içeriğine etkisi.

Rico ve diğ. (2010) tarafından yapılan bir çalışmada ışınlanmış kırmızıbiberin DPPH yakalama aktivitesinin 6 ay depolama sonunda artış gösterdiği belirtilmiştir. Suhaj ve diğ. (2006) karabiber ekstraktının DPPH yakalama aktivitesinin ışınlama ile azaldığını ancak bu etkinin bir ay depolama sonrasında ortadan kalktığını, iki ay sonra ise artmaya başladığını belirtmiştir. Waje ve diğ. (2008) tarafından yapılan çalışmada da karabiberin DPPH yakalama aktivitesinin ışınlama ile azaldığı, 6 ay depolama süresi sonunda ise artış gösterdiği bildirilmiştir. Mercanköşkün DPPH yakalama

aktivitesinde ise ışınlamaya bağlı değişim görülmemiştir (Horvathova ve diğ., 2007). Kimyonun uçucu yağında ise diğerlerinin aksine depolama sonunda artış görülmüştür ( $P < 0,01$ ). Başlangıçta kimyonun DPPH yakalama aktivitesi AA'da daha yüksek olmasına rağmen ( $P < 0,01$ ), 6 ay sonunda MAA'nın daha yüksek olduğu ve ışınlama ile azaldığı görülmüştür ( $P < 0,05$ ).



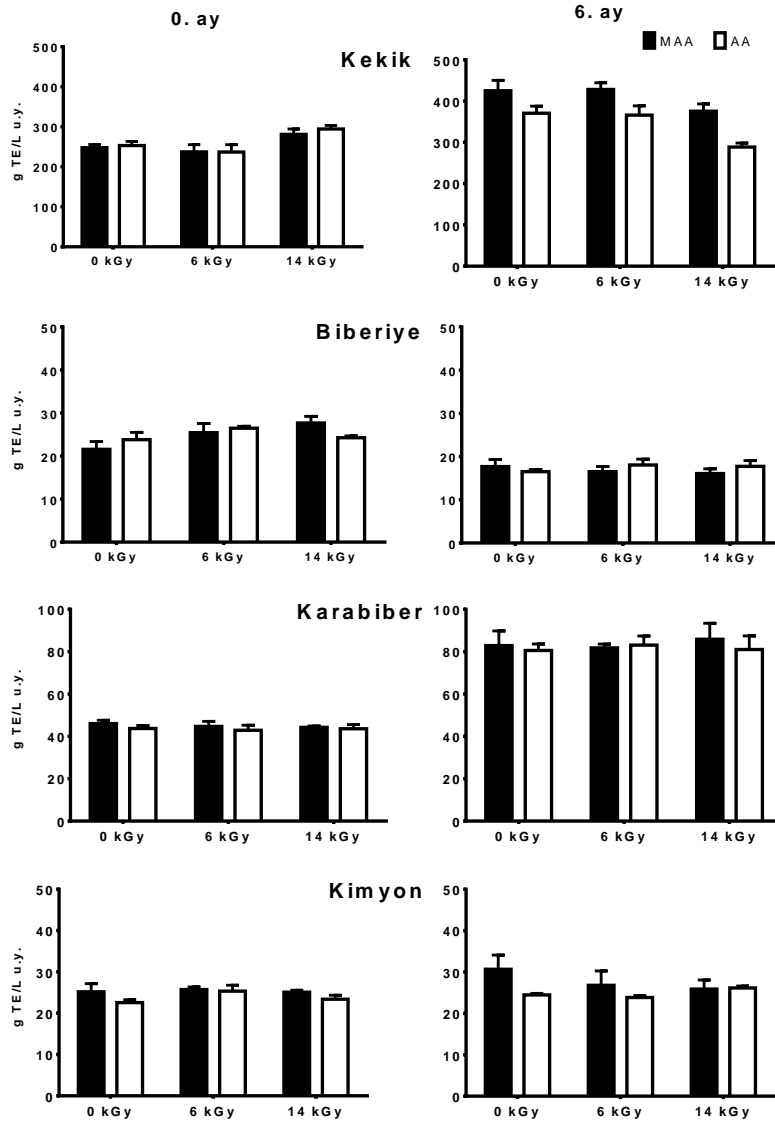
**Şekil 4.25 :** Işınlama ve MAA'nın depolama sırasında baharatların uçucu yağlarının DPPH radikali yakalama aktivitesine etkisi.

Suhaj ve Horváthová (2007), yaptıkları bir çalışmada karanfilin DPPH yakalama aktivitesinin ışınlamadan etkilenmediğini ve depolama sırasında değişmediğini,

zencefilin DPPH yakalama aktivitesinin ise ışınlama ile değişim göstermediğini ancak depolama sırasında 10-20 kGy ışınlanan örneklerde artış olduğunu belirtmiştir.

#### 4.3.8 Demir indirgeyici antioksidan gücü (FRAP)

Baharat uçucu yağlarının FRAP içerikleri genel olarak zamanla artış göstermiştir ( $P < 0,01$ ; Şekil 4.26). Depolama süresinin sonunda modifiye atmosferde ambalajlanmış örneklerin FRAP değerlerinin daha yüksek olduğu görülmüştür ( $P < 0,01$ ). Başlangıçta 6 kGy ışınlanan örneklerin FRAP değerleri daha düşük iken ( $P < 0,05$ ), depolama sonunda 0 kGy ve 6 kGy ışınlanan örneklerin FRAP değerlerinin 14 kGy ışınlanan örneklerden daha yüksek olduğu görülmüştür ( $P < 0,05$ ).



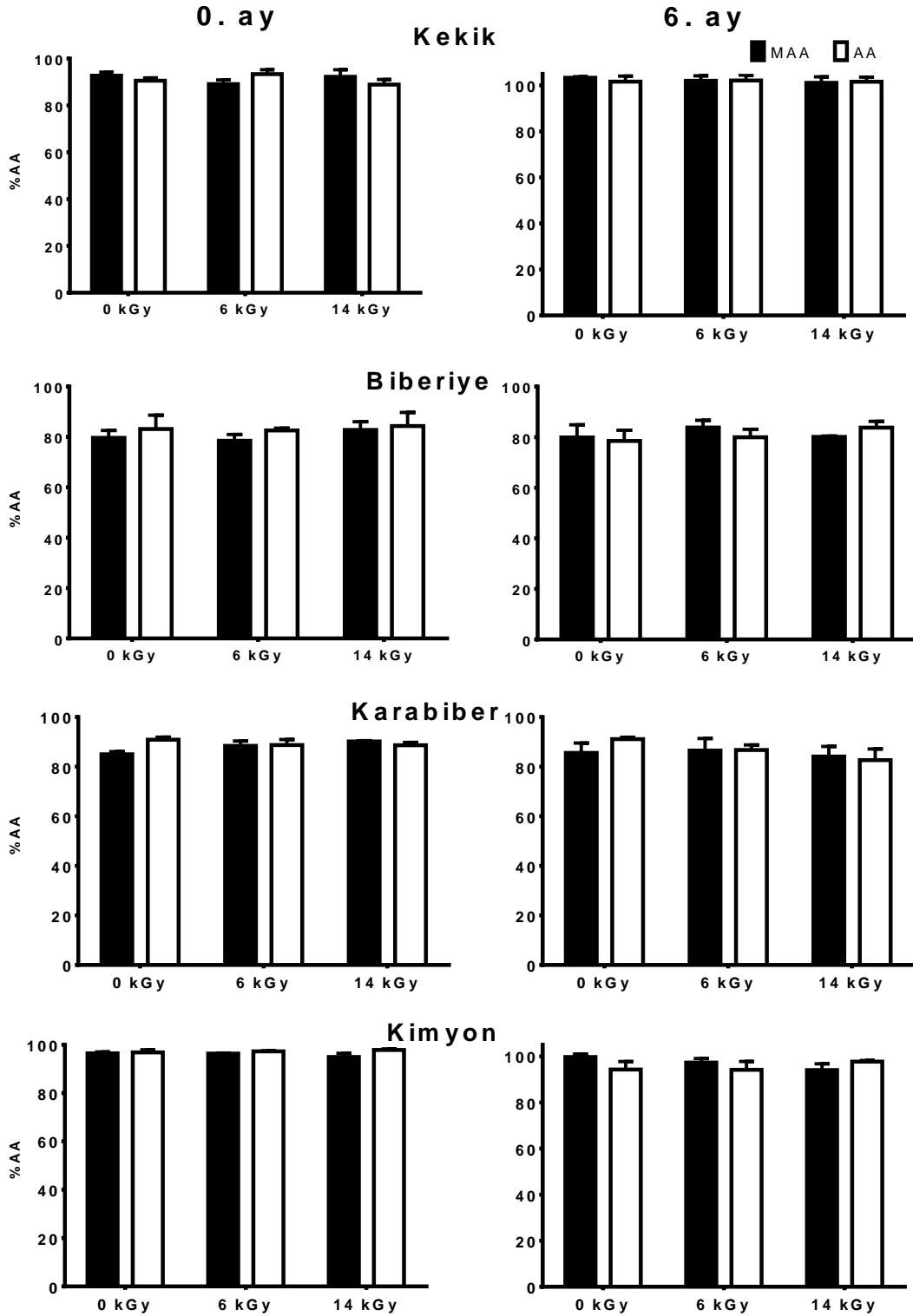
Şekil 4.26 : Işınlama ve MAA'nın depolama sırasında baharatların uçucu yağlarının FRAP değerlerine etkisi.



Kekik, karabiber ve kimyonun FRAP değerleri de depolama ile artış göstermiştir ( $P < 0,05$ ) ve kekik ve kimyonda MAA'da AA'dan daha yüksek bulunmuştur ( $P < 0,01$ ). 14 kGy ışınlanan kekik rneklerinin FRAP değerleri depolama başlangıcında diğer dozlara göre en yüksek iken, depolama sonunda en düşük bulunmuştur ( $P < 0,05$ ). Biberiyenin FRAP değerleri ise diğerleri tersine depolama ile azalmıştır ( $P < 0,05$ ). Depolamadan önce biberiyenin FRAP değerleri ışınlama ile artış göstermiş ( $P < 0,05$ ) ancak depolama sonunda bu fark kaybolmuştur. Aerobik ambalajlanmış kimyonun FRAP değerlerinin 6 ay depolama sonunda 14 kGy ışınlanmış örneklerde diğerlerine göre daha yüksek olduğu grlmştir ( $P < 0,05$ ). ışınlanmış karabiberin metanol ekstraktının FRAP değerlerinin dört ay depolama sonunda azalma gösterdiği bildirilmiştir (Suhaj ve diğ., 2006). Demirhindi suyu ekstraktının FRAP değerlerinin ışınlama ve depolama süresi ile artış gösterdiği bildirilmiştir (Lee ve diğ., 2009).

#### **4.3.9 $\beta$ -karoten-linoleik asit testi**

Genel olarak baharatların antioksidan aktiviteleri zamanla artış göstermiştir ( $P < 0,05$ ; Şekil 4.27). Depolama başlangıcında AA rneklerinin antioksidan aktiviteleri daha yüksek ( $P < 0,05$ ) olmasına rağmen depolama sonunda bu etki kaybolmuştur. Kekik uçucu yağının %AA değerleri depolama başlangıcında, aerobik ambalajlanmış 6 kGy ışınlanmış örneklerde 14 kGy'e göre daha yüksek bulunmuştur ( $P < 0,05$ ). Kekiiğin %AA değerleri ile FRAP değerleri arasında korelasyon bulunmuştur ( $r = 0,832$ ;  $P < 0,01$ ). Karabiberin %AA değerleri ise depolama ile azalmıştır ( $P < 0,05$ ), depolama başlangıcında modifiye atmosferde ambalajlanmış örneklerin %AA değerleri daha yüksek iken depolama sonunda ambalaj çeşidine bağlı fark ortadan kalkmıştır. Depolama başlangıcında aerobik ambalajlı kimyon rneklerinin %AA değerleri daha yüksek bulunmuş ( $P < 0,05$ ), depolama sonunda farkın kaybolduğu grlmştir. Kimyon rneklerinin 6 ay depolanması ile modifiye atmosferde ambalajlamada ışınlama uygunlanan örneklerin %AA değerlerinin ışınlanmamışlara göre daha düşük olduğu grlmştir ( $P < 0,05$ ).



Şekil 4.27 : Işınlatma ve MAA'nın depolama sırasında baharatların uçucu yağlarının % antioksidan aktivitesine ( $\beta$ -karoten-linoleik asit oksidasyonu) etkileri.

#### 4.3.10 Antimikrobiyal aktivite

Baharat uçucu yağlarının incelenen mikroorganizmalara karşı depolama sırasında göstermiş olduğu antimikrobiyal etkileri Çizelge 4.18-4.21’de verilmektedir.

Tüm baharatların uçucu yağları *A. niger* üzerinde incelenen bakteri suşlarına göre daha yüksek antimikrobiyal aktivite göstermiştir. Kekik uçucu yağı *A. niger* üzerinde oldukça etkili olmuş 0,5 µL/mL’nin altındaki konsantrasyonlarda bile tamamen inhibe etmiştir. Kekik ve kimyonun antimikrobiyal etkileri genel olarak depolama sonunda azalma göstermiştir ( $P < 0.05$ ). Karabiber incelenen bakteri suşları üzerine çalışılabilen maksimum dozda (500 µL/ml) bile herhangi bir antimikrobiyal etki göstermemiştir. Kekik ve biberiye uçucu yağlarına *S. aureus*’un *B. cereus* ve *E. coli*’ye göre daha hassas olduğu görülmüştür. El Asbahani ve diğ. (2014) tarafından yapılan çalışmada Gram pozitif ve Gram negatif bakteriler için benzer MİK değerleri elde edilmiştir. Jirovetz ve diğ. (2005) uzun süre (36 yıl) depolanmış kimyonun uçucu yağının en yüksek antimikrobiyal aktiviteyi *A. niger* üzerinde, *S. aureus* ve *E. coli* üzerinde ise zayıf aktivite gösterdiğini bildirmiştir. Kekiğin *E. coli* ve *S. aureus*’a, biberiyenin *S. aureus*’a karşı antimikrobiyal etkisinin modifiye atmosferde ambalajlanmış örneklerde daha yüksek olduğu gözlenmiştir ( $P < 0.01$ ). Işınlama kimyonun *A. niger*’e karşı antimikrobiyal etkisini arttırırken ( $P < 0.05$ ), kekiğin *B. cereus*’a karşı ve biberiyenin *S. aureus*’a karşı antimikrobiyal etkisinin 6 kGy ışınlama ile kontrole göre daha düşük olduğu görülmüştür ( $P < 0.01$ ), ancak 14 kGy ışınlama sonunda kontrolden farklılık görülmemiştir.

Gachkar ve diğ. (2007) tarafından yapılan bir çalışmada kimyon uçucu yağının *S. aureus*, *E. coli* ve *L. monocytogenes*’e karşı antimikrobiyal etkisinin biberiye uçucu yağından daha yüksek olduğu görülmüştür.

**Çizelge 4.18 :** Gama ışınlama ve modifiye atmosferde ambalajlamanın depolama sırasında kekiğin uçucu yağının minimum inhibitör konsantrasyonuna ( $\mu\text{L}/\text{mL}$ ) ve minimum bakterisidal/fungisidal konsantrasyonuna ( $\mu\text{L}/\text{mL}$ ) etkileri.

Mikroorganizma	Süre (ay)	MAA						AA						Gentamicin	
		0 kGy		6 kGy		14 kGy		0 kGy		6 kGy		14 kGy		MİK	MBK
		MİK <sup>A</sup>	MBK <sup>B</sup>	MİK	MBK	MİK	MBK	MİK	MBK	MİK	MBK	MİK	MBK		
<i>Bacillus cereus</i>	0	15,6	31,2	31,2	31,2	7,8	15,6	15,6	62,5	15,6	62,5	15,6	15,6	62,5	125
	6	7,8	7,8	31,2	31,2	15,6	15,6	15,6	31,2	31,2	62,5	15,6	15,6		
<i>Escherichia coli</i>	0	15,6	31,2	15,6	31,2	15,6	62,5	31,2	31,2	31,2	62,5	15,6	31,2	3,9	15,6
	6	15,6	31,2	31,2	31,2	15,6	15,6	31,2	62,5	125	125	125	125		
<i>Staphylococcus aureus</i>	0	31,2	31,2	15,6	31,2	3,9	15,6	15,6	31,2	15,6	15,6	7,8	15,6	62,5	125
	6	3,9	3,9	15,6	31,2	15,6	15,6	31,2	62,5	31,2	31,2	62,5	62,5		
<i>Aspergillus niger</i>	0	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5		
	6	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5		

<sup>A</sup> MİK: minimum inhibitör konsantrasyon, <sup>B</sup> MBK: minimum bakterisidal/fungisidal konsantrasyon.

**Çizelge 4.19 :** Gama ışınlama ve modifiye atmosferde ambalajlamanın depolama sırasında biberiyenin uçucu yağının minimum inhibitör konsantrasyonuna ( $\mu\text{L}/\text{mL}$ ) ve minimum bakterisidal/fungisidal konsantrasyonuna ( $\mu\text{L}/\text{mL}$ ) etkileri.

Mikroorganizma	Süre (ay)	MAA						AA					
		0 kGy		6 kGy		14 kGy		0 kGy		6 kGy		14 kGy	
		MİK <sup>A</sup>	MBK <sup>B</sup>	MİK	MBK	MİK	MBK	MİK	MBK	MİK	MBK	MİK	MBK
<i>Bacillus cereus</i>	0	125	250	125	125	125	125	125	250	125	250	125	125
	6	125	250	125	250	125	250	125	125	125	125	125	250
<i>Escherichia coli</i>	0	125	125	125	125	125	125	125	125	125	250	125	250
	6	125	125	125	125	125	125	125	125	125	125	125	125
<i>Staphylococcus aureus</i>	0	62,5	125	125	125	62,5	125	125	125	125	125	125	125
	6	125	125	125	125	62,5	125	125	125	125	125	125	125
<i>Aspergillus niger</i>	0	31,25	62,5	62,5	62,5	62,5	62,5	62,5	125	62,5	125	62,5	125
	6	31,25	62,5	31,25	62,5	31,25	62,5	31,25	31,25	31,25	31,25	31,25	62,5

<sup>A</sup> MİK: minimum inhibitör konsantrasyon, <sup>B</sup> MBK: minimum bakterisidal/fungisidal konsantrasyon.

**Çizelge 4.20 :** Gama ışınlatma ve modifiye atmosferde ambalajlamanın depolama sırasında karabiberin uçucu yağının minimum inhibitör konsantrasyonuna ( $\mu\text{L}/\text{mL}$ ) ve minimum bakterisidal/fungisidal konsantrasyonuna ( $\mu\text{L}/\text{mL}$ ) etkileri.

Mikroorganizma	Süre (ay)	MAA						AA					
		0 kGy		6 kGy		14 kGy		0 kGy		6 kGy		14 kGy	
		MİK <sup>A</sup>	MBK <sup>B</sup>	MİK	MBK	MİK	MBK	MİK	MBK	MİK	MBK	MİK	MBK
<i>Bacillus cereus</i>	0	>500	- <sup>C</sup>	>500	-	>500	-	>500	-	>500	-	>500	-
	6	>500	-	>500	-	>500	-	>500	-	>500	-	>500	-
<i>Escherichia coli</i>	0	>500	-	>500	-	>500	-	>500	-	>500	-	>500	-
	6	>500	-	>500	-	>500	-	>500	-	>500	-	>500	-
<i>Staphylococcus aureus</i>	0	>500	-	>500	-	>500	-	>500	-	>500	-	>500	-
	6	>500	-	>500	-	>500	-	>500	-	>500	-	>500	-
<i>Aspergillus niger</i>	0	125	125	125	125	125	125	125	125	125	125	125	125
	6	125	125	125	125	125	125	125	125	125	125	125	125

<sup>A</sup> MİK: minimum inhibitör konsantrasyon, <sup>B</sup> MBK: minimum bakterisidal/fungisidal konsantrasyon, <sup>C</sup> -: test edilmemiştir.

**Çizelge 4.21 :** Gama ışınlatma ve modifiye atmosferde ambalajlamanın depolama sırasında kimyonun uçucu yağının minimum inhibitör konsantrasyonuna ( $\mu\text{L}/\text{mL}$ ) ve minimum bakterisidal/fungisidal konsantrasyonuna ( $\mu\text{L}/\text{mL}$ ) etkileri.

Mikroorganizma	Süre (ay)	MAA						AA					
		0 kGy		6 kGy		14 kGy		0 kGy		6 kGy		14 kGy	
		MİK <sup>A</sup>	MBK <sup>B</sup>	MİK	MBK	MİK	MBK	MİK	MBK	MİK	MBK	MİK	MBK
<i>Bacillus cereus</i>	0	31,2	31,2	15,6	15,6	7,8	1562	31,2	62,5	15,6	31,2	15,6	31,2
	6	125	125	125	125	125	125	125	125	125	125	125	125
<i>Escherichia coli</i>	0	62,5	62,5	62,5	62,5	15,6	31,2	62,5	125	31,2	62,5	15,6	31,2
	6	125	250	250	250	250	250	250	250	250	250	250	250
<i>Staphylococcus aureus</i>	0	62,5	62,5	62,5	62,5	15,6	31,2	62,5	62,5	31,25	31,2	31,2	31,2
	6	125	125	125	125	125	125	125	125	125	125	62,5	125
<i>Aspergillus niger</i>	0	15,6	15,6	15,6	15,6	7,8	15,6	31,2	31,2	15,6	31,2	15,6	31,2
	6	62,5	62,5	31,2	62,5	31,2	62,5	62,5	62,5	31,2	62,5	31,2	62,5

<sup>A</sup> MİK: minimum inhibitör konsantrasyon, <sup>B</sup> MBK: minimum bakterisidal/fungisidal konsantrasyon.

#### 4.3.11 Sonuçlar

Gama-ışınlama, baharatların mikrobiyal kalitesini sağlamada gerek MAA gerekse de AA ortamında yeterli olmuştur. Depolama karabiber ve kimyonun L\*; kekik, biberiye ve kimyonun a\*; biberiye ve kimyonun b\* değerlerinde artışa neden olmuştur. Kimyonun L\*, karabiber ve kimyonun a\*, kimyonun b\* değerleri modifiye atmosferde ambalajlanmış örneklerde aerobik ambalajlanmış örneklere göre daha yüksek bulunmuştur. Depolamanın genel olarak uçucu yağ verimini azalttığı görülmüştür. Kimyonun kokusunun depolama başlangıcında aerobik ambalajlanmış örneklerde daha yüksek olduğu not edilmiş, bunun dışında duyuşal özelliklerde ambalaj, ışınlama dozu ya da depolamaya bağlı herhangi bir değişim görülmemiştir. Kekiğin uçucu yağ verimi, biberiyenin toplam fenolik madde içeriği ile kekik ve biberiyenin DPPH radikal yakalama aktivitesi depolama ile azalma göstermiştir. Kekik, karabiber ve kimyonun FRAP değerleri ile kekiğin %AA değerleri depolama ile artış göstermiştir. Ancak genel olarak depolama başlangıcında ambalaj ve doza bağlı olarak kaydedilen farklılıkların (kekiğin toplam fenolik madde içeriği, biberiyenin toplam fenolik madde içeriği, DPPH yakalama aktivitesi ve FRAP değerleri, karabiberin uçucu yağ verimi ve %AA değerleri, kimyonun DPPH yakalama aktivitesi ve %AA değerleri) depolama sonunda kaybolduğu görülmüştür. Dolayısıyla, antioksidan ve antimikrobiyal aktivitede ışınlamaya bağlı artışın depolama ile ortadan kalktığı söylenebilir.

## 5. ELDE EDİLEN SONUÇLARIN GENEL DEĞERLENDİRMESİ

Küf-maya ve toplam bakteri sayımlarının çalışmanın ilk bölümünde sırasıyla 7 kGy ve 12 kGy, son bölümünde ise 6 kGy ve 14 kGy ışınlama sonrasında 1 log kob/g değerinin altına düştüğü görülmüştür. Depolama sonrasında da önemli bir değişim görülmemiştir.

Işınlamanın aynı zamanda renk değişimine neden olduğu ve bu değişimlerin aerobik ambalajlanmış örneklerde daha fazla olduğu görülmüştür. Depolama sonunda ise renk değişiminin arttığı görülmüştür.

Uçucu yağların monoterpen içeriklerinin modifiye atmosferde ambalajlanmış örneklerde daha fazla olduğu, yine bu örneklerde oksijenli bileşen ve seskuyiterpen miktarının aerobik ambalajlanmış örneklere göre daha düşük olduğu görülmüştür. Modifiye atmosferde ambalajlanan örneklerin uçucu yağ bileşenlerindeki değişim, O<sub>2</sub>'ye bağlı oksidasyona daha az maruz kaldıklarından daha düşük bulunmuştur.

Uçucu yağlardaki değişikliklerin GC×GC analizi ile incelenmesi ile aerobik ambalajlama uygulanan örneklerin ışınlaması ile uçucu yağlarında yeni bileşiklerin oluşumuna ya da mevcut bileşiklerin miktarında değişikliğe neden olduğu gözlenmiştir. Bu değişikliklerin bir kısmının ışınlamaya bağlı oksidasyon nedeniyle meydana geldiği ve bu bileşiklerin ışınlamanın bir indikatörü olarak kullanılabileceği düşünülmektedir.

Gama-ışınlama ile baharat uçucu yağları ve ekstraktlarının antioksidan ve antimikrobiyal özellikleri genel olarak artış eğilimi göstermiştir. Aerobik ambalajlanmış örneklerin antioksidan aktivitelerinin genel olarak daha yüksek olduğu görülmüştür. Toplam fenolik madde içeriği karabiber uçucu yağı ve kimyon ekstraktında ışınlama ile artış, biberiye uçucu yağında azalma göstermiştir. Işınlama ile biberiye, karabiber ve kimyon uçucu yağları ile kekik ekstraktının DPPH radikali yakalama aktivitesi artmıştır. Işınlama aynı zamanda baharat ekstraktlarının FRAP değerlerini de artırmıştır. Karabiber uçucu yağının %AA değeri ışınlama ile artarken

kimyon uçucu yağında azalma görülmüştür. Kekik baharatının antioksidan aktivitesinin genel olarak incelenen diğer baharatlardan daha yüksek olduğu görülmüştür.

Baharatların antimikrobiyal özelliklerinin de (kekik ve kimyon uçucu yağları) ışınlama ile artış gösterdiği görülmüştür. *A. niger*'in baharat uçucu yağlarına incelenen *B. cereus*, *E. coli* ve *S. aureus* suşlarından daha hassas olduğu tespit edilmiştir. Bakteriler arasında ise *S. aureus*'un diğerlerine göre daha hassas olduğu tespit edilmiştir.

Depolama ile baharatların toplam fenolik madde içerikleri ile DPPH radikal yakalama ve antimikrobiyal aktivitelerinin genellikle azalma eğilimi gösterdiği görülmüştür. FRAP ve %AA değerlerinde ise depolama sonunda artış kaydedilmiştir. Çoğu kez depolama başlangıcında ambalaj ve doza bağlı olarak kaydedilen farklılıkların depolama sonunda kaybolduğu görülmüştür.

Genel olarak, baharatların ışınlama öncesi modifiye atmosferde ambalajlanması renk ve uçucu yağ kaybını azaltırken antimikrobiyal aktiviteyi artırmış, aerobik ambalajlanması ise antioksidan aktivitenin artmasını sağlamıştır. Dolayısıyla, ışınlamada kullanılacak ambalajlama yöntemi yukarıdaki özelliklerden hangisine öncelik verileceğine göre belirlenmelidir.



## KAYNAKLAR

- Abdel-Samie, M. A.-S., Wan, J., Huang, W., Chung, O. K., & Xu, B.** (2010). Effects of cumin and ginger as antioxidants on dough mixing properties and cookie quality. *Cereal Chemistry Journal*, 87 (5), 454-460.
- Adamo, M., Capitani, D., Mannina, L., Cristinzio, M., Ragni, P., Tata, A., & Coppola, R.** (2004). Truffles decontamination treatment by ionizing radiation. *Radiation Physics and Chemistry*, 71 (1-2), 167-170.
- Ahmad, A., van Vuuren, S., & Viljoen, A.** (2014). Unravelling the complex antimicrobial interactions of essential oils — the case of *Thymus vulgaris* (thyme). *Molecules*, 19 (3), 2896.
- Ahn, H. J., Kim, J. H., Jo, C. R., Lee, J. W., Yook, H. S., Kim, H. Y., & Byun, M. W.** (2004). Combined effects of gamma irradiation and a modified atmospheric packaging on the physicochemical characteristics of sausage. *Radiation Physics and Chemistry*, 71 (1-2), 53-56.
- Ahn, H. J., Kim, J. H., Kim, J. K., Kim, D. H., Yook, H. S., & Byun, M. W.** (2005). Combined effects of irradiation and modified atmosphere packaging on minimally processed Chinese cabbage (*Brassica rapa* L.). *Food Chemistry*, 89 (4), 589-597.
- Al-Bayati, F. A.** (2008). Synergistic antibacterial activity between *Thymus vulgaris* and *Pimpinella anisum* essential oils and methanol extracts. *Journal of Ethnopharmacology*, 116 (3), 403-406.
- Alam Khan, K., & Abraham, M.** (2010). Effect of irradiation on quality of spices. *International Food Research Journal*, 17, 825-836.
- Allahghadri, T., Rasooli, I., Owlia, P., Nadooshan, M. J., Ghazanfari, T., Taghizadeh, M., & Astaneh, S. D. A.** (2010). Antimicrobial property, antioxidant capacity, and cytotoxicity of essential oil from cumin produced in Iran. *Journal of Food Science*, 75 (2), H54-H61.
- Allothman, M., Bhat, R., & Karim, A. A.** (2009). Effects of radiation processing on phytochemicals and antioxidants in plant produce. *Trends in Food Science & Technology*, 20 (5), 201-212.
- Amorati, R., Foti, M. C., & Valgimigli, L.** (2013). Antioxidant activity of essential oils. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 61 (46), 10835-10847.
- Andrews, J. M.** (2001). Determination of minimum inhibitory concentrations. *Journal of Antimicrobial Chemotherapy*, 48 (suppl 1), 5-16.
- AOAC.** (1998). *Official Methods of Analysis of AOAC International* (16<sup>th</sup> ed.). Maryland, USA: AOAC International.

- Bagamboula, C. F., Uyttendaele, M., & Debevere, J.** (2004). Inhibitory effect of thyme and basil essential oils, carvacrol, thymol, estragol, linalool and p-cymene towards *Shigella sonnei* and *S. flexneri*. *Food Microbiology*, *21* (1), 33-42.
- Bagdatlioglu, N., Taskin, B., & Orman, S.** (2013). The effect of irradiation on antioxidant activities of sage, oregano and basil. *International Journal of Food Science and Technology*, *48* (11), 2438-2440.
- Bagheri, H., Manap, M. Y. B., & Solati, Z.** (2014). Antioxidant activity of *Piper nigrum* L. essential oil extracted by supercritical CO<sub>2</sub> extraction and hydro-distillation. *Talanta*, *121*, 220-228.
- Banerjee, M., & Sarkar, P. K.** (2003). Microbiological quality of some retail spices in India. *Food Research International*, *36* (5), 469-474.
- Banerjee, M., & Sarkar, P. K.** (2004). Growth and enterotoxin production by sporeforming bacterial pathogens from spices. *Food Control*, *15* (6), 491-496.
- Başer, K. H. C., & Demirci, F.** (2007). Chemistry of essential oils. In R. G. Berger (Ed.), *Flavours and Fragrances: Chemistry, Bioprocessing and Sustainability* (pp. 43-86). Berlin Heidelberg, Germany: Springer.
- Bekiroglu, S., Bagbakar, D., & Gunes, G.** (2007). Effect of different modified atmosphere packaging and irradiation on quality and safety of marinated chicken breast. *5<sup>th</sup> International Packaging Congress and Exhibition*, Izmir: November 22.
- Boynton, B. B., Welt, B. A., Sims, C. A., Balaban, M. O., Brecht, J. K., & Marshall, M. R.** (2006). Effects of low-dose electron beam irradiation on respiration, microbiology, texture, color, and sensory characteristics of fresh-cut cantaloupe stored in modified-atmosphere packages. *Journal of Food Science*, *71* (2), S149-S155.
- Brandstetter, S., Berthold, C., Isnardy, B., Solar, S., & Elmadfa, I.** (2009). Impact of gamma-irradiation on the antioxidative properties of sage, thyme, and oregano. *Food and Chemical Toxicology*, *47* (9), 2230-2235.
- Bukhari, S. B., Iqbal, S., & Bhangar, M. I.** (2009). Antioxidant potential of commercially available cumin (*Cuminum cyminum* L.) in Pakistan. *International Journal of Food Sciences and Nutrition*, *60* (3), 240-247.
- Burt, S.** (2004). Essential oils: their antibacterial properties and potential applications in foods—a review. *International Journal of Food Microbiology*, *94* (3), 223-253.
- Butz, P., Heinisch, O., & Tauscher, B.** (1994). Hydrostatic high pressure applied to food sterilization III: Application to spices and spice mixtures. *High Pressure Research*, *12* (4-6), 239-243.
- Calado, T., Venâncio, A., & Abrunhosa, L.** (2014). Irradiation for mold and mycotoxin control: A review. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, *13* (5), 1049-1061.

- Calucci, L., Pinzino, C., Zandomenighi, M., Capocchi, A., Ghiringhelli, S. V., Saviozzi, F., . . . Galleschi, L.** (2003). Effects of gamma-irradiation on the free radical and antioxidant contents in nine aromatic herbs and spices. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, *51* (4), 927-934.
- Candan, F., Unlu, M., Tepe, B., Daferera, D., Polissiou, M., Sökmen, A., & Akpulat, H. A.** (2003). Antioxidant and antimicrobial activity of the essential oil and methanol extracts of *Achillea millefolium* subsp. *millefolium* Afan. (Asteraceae). *Journal of Ethnopharmacology*, *87* (2-3), 215-220.
- Celiktas, O. Y., Kocabas, E. H., Bedir, E., Sukan, F. V., Ozek, T., & Baser, K.** (2007). Antimicrobial activities of methanol extracts and essential oils of *Rosmarinus officinalis*, depending on location and seasonal variations. *Food Chemistry*, *100* (2), 553-559.
- Cetin, B., Cakmakci, S., & Cakmakci, R.** (2011). The investigation of antimicrobial activity of thyme and oregano essential oils. *Turkish Journal of Agriculture and Forestry*, *35* (2), 145-154.
- Ceylan, E., & Fung, D. Y. C.** (2004). Antimicrobial activity of spices. *Journal of Rapid Methods & Automation in Microbiology*, *12* (1), 1-55.
- Charles, D. J.** (2013). *Antioxidant Properties of Spices, Herbs and Other Sources*. New York, USA: Springer.
- Chen, Q., Gan, Z., Zhao, J., Wang, Y., Zhang, S., Li, J., & Ni, Y.** (2014). In vitro comparison of antioxidant capacity of cumin (*Cuminum cyminum* L.) oils and their main components. *LWT - Food Science and Technology*, *55* (2), 632-637.
- Cheon, H. L., Shin, J. Y., Park, K. H., Chung, M. S., & Kang, D. H.** (2015). Inactivation of foodborne pathogens in powdered red pepper (*Capsicum annuum* L.) using combined UV-C irradiation and mild heat treatment. *Food Control*, *50*, 441-445.
- Choi, H.-S., Song, H. S., Ukeda, H., & Sawamura, M.** (2000). Radical-scavenging activities of citrus essential oils and their components: Detection using 1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, *48* (9), 4156-4161.
- Chouliara, E., Badeka, A., Savvaidis, I., & Kontominas, M. G.** (2008). Combined effect of irradiation and modified atmosphere packaging on shelf-life extension of chicken breast meat: microbiological, chemical and sensory changes. *European Food Research and Technology*, *226* (4), 877-888.
- Christensen, C. M., Fanse, H. A., Nelson, G. H., Bates, F., & Mirocha, C. J.** (1967). Microflora of black and red pepper. *Applied Microbiology*, *15* (3), 622-626.
- Cosentino, S., Tuberoso, C., Pisano, B., Satta, M., Mascia, V., Arzedi, E., & Palmas, F.** (1999). In-vitro antimicrobial activity and chemical composition of Sardinian *Thymus* essential oils. *Letters in Applied Microbiology*, *29* (2), 130-135.

- Cumin.** (n.d.). Retrieved July 20, 2015, from <http://www.lepetitherboriste.net/plantes/cumin.html>
- Dandlen, S. A., Lima, A. S., Mendes, M. D., Miguel, M. G., Faleiro, M. L., Sousa, M. J., . . . Figueiredo, A. C.** (2010). Antioxidant activity of six Portuguese thyme species essential oils. *Flavour and Fragrance Journal, 25*, 150-155.
- Del Nobile, M. A., Conte, A., Mastromatteo, M., & Mastromatteo, M.** (2012). Modified atmosphere packaging. In V. M. Gómez-López (Ed.), *Decontamination of Fresh and Minimally Processed Produce* (pp. 451-467). Oxford, UK: Wiley-Blackwell.
- Diehl, J. F.** (1999). *Safety of Irradiated Foods* (2<sup>nd</sup> ed.). Boca Raton, USA: CRC Press LLC.
- Dimandja, J. M. D., Stanfill, S. B., Grainger, J., & Patterson, D. G.** (2000). Application of comprehensive two-dimensional gas chromatography (GC x GC) to the qualitative analysis of essential oils. *Hrc-Journal of High Resolution Chromatography, 23* (3), 208-214.
- Directive 1999/3/EC.** (1999). *Official Journal of the European Communities, L 66*, 24-25.
- Dogu-Baykut, E., Gunes, G., & Decker, E. A.** (2014). Impact of shortwave ultraviolet (UV-C) radiation on the antioxidant activity of thyme (*Thymus vulgaris* L.). *Food Chemistry, 157*, 167-173.
- Duke, J. A.** (2002). *CRC Handbook of Medicinal Spices*. Boca Raton, USA: CRC Press LLC.
- El-Ghorab, A. H., Nauman, M., Anjum, F. M., Hussain, S., & Nadeem, M.** (2010). A comparative study on chemical composition and antioxidant activity of ginger (*Zingiber officinale*) and cumin (*Cuminum cyminum*). *Journal of Agricultural and Food Chemistry, 58* (14), 8231-8237.
- El Asbahani, A., Jilale, A., Voisin, S. N., Aït Addi, E., Casabianca, H., El Mousadik, A., . . . Renaud, F. N. R.** (2014). Chemical composition and antimicrobial activity of nine essential oils obtained by steam distillation of plants from the Souss-Massa Region (Morocco). *Journal of Essential Oil Research, 27* (1), 34-44.
- Emam, O. A., Farag, S. A., & Aziz, N. H.** (1995). Comparative effects of gamma and microwave irradiation on the quality of black pepper. *Zeitschrift für Lebensmittel-Untersuchung und-Forschung, 201* (6), 557-561.
- Erkan, N., Ayranci, G., & Ayranci, E.** (2008). Antioxidant activities of rosemary (*Rosmarinus officinalis* L.) extract, blackseed (*Nigella sativa* L.) essential oil, carnosic acid, rosmarinic acid and sesamol. *Food Chemistry, 110* (1), 76-82.
- Esmaili, F.** (2015). Composition of essential oil of *cuminum cyminum*. *Journal of Essential Oil Bearing Plants, 18* (2), 507-509.
- Farag Zaiied, S. E. A., Aziz, N. H., & Ali, A. M.** (1996). Comparing effects of washing, thermal treatments and gamma irradiation on quality of species. *Nahrung-Food, 40* (1), 32-36.

- Farkas, J.** (1998). Irradiation as a method for decontaminating food - a review. *International Journal of Food Microbiology*, 44 (3), 189-204.
- Fatemi, F., Dadkhah, A., Rezaei, M. B., & Dini, S.** (2013). Effect of  $\gamma$ -irradiation on the chemical composition and antioxidant properties of cumin extracts. *Journal of Food Biochemistry*, 37 (4), 432-439.
- Fatma, G., Mouna, B. F., Mondher, M., & Ahmed, L.** (2014). In-vitro assessment of antioxidant and antimicrobial activities of methanol extracts and essential oil of *Thymus hirtus* sp. *algeriensis*. *Lipids in Health and Disease*, 13 (1), 114.
- FDA.** (2012). 21CFR 179. Irradiation in the production, processing and handling of food (Revised as of April 1). *Federal Registration*.
- Gachkar, L., Yadegari, D., Rezaei, M. B., Taghizadeh, M., Astaneh, S. A., & Rasooli, I.** (2007). Chemical and biological characteristics of *Cuminum cyminum* and *Rosmarinus officinalis* essential oils. *Food Chemistry*, 102 (3), 898-904.
- Gıda İşnleme Yönetmeliği.** (1999). *T. C. Resmi Gazete*, 23868, 6 Kasım 1999.
- Gumus, T., Albayrak, S., Sagdic, O., & Arici, M.** (2011). Effect of gamma irradiation on total phenolic contents and antioxidant activities of *Satureja hortensis*, *Thymus vulgaris*, and *Thymbra spicata* from Turkey. *International Journal of Food Properties*, 14 (4), 830-839.
- Gunes, G., & Kirkin, C.** (2012). Design of modified and controlled atmospheres. In J. Ahmed & M. S. Rahman (Eds.), *Handbook of Food Process Design* (Vol. 2, pp. 1340-1368). Hoboken, N. J.: Wiley-Blackwell.
- Gunes, G., Ozturk, A., Yilmaz, N., & Ozelik, B.** (2011). Maintenance of safety and quality of refrigerated ready-to-cook seasoned ground beef product (meatball) by combining gamma irradiation with modified atmosphere packaging. *Journal of Food Science*, 76 (6), M413-M420.
- Gunes, G., Yilmaz, N., & Ozturk, A.** (2012). Effects of irradiation dose and O<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> concentrations in packages on foodborne pathogenic bacteria and quality of ready-to-cook seasoned ground beef product (meatball) during refrigerated storage. *Scientific World Journal*.
- Gustavsen, S., & Breen, O.** (1984). Investigation of an outbreak of *Salmonella oranienburg* infections in Norway, caused by contaminated black pepper. *American Journal of Epidemiology*, 119 (5), 806-812.
- Gyawali, R., Seo, H. Y., Lee, H. J., Song, H. P., Kim, D. H., Byun, M. W., & Kim, K. S.** (2006). Effect of gamma-irradiation on volatile compounds of dried Welsh onion (*Allium fistulosum* L.). *Radiation Physics and Chemistry*, 75 (2), 322-328.
- Harrison, K., & Were, L.** (2007). Effect of gamma irradiation on total phenolic content yield and antioxidant capacity of almond skin extracts. *Food Chemistry*, 102 (3), 932-937.
- Horvathova, J., Suhaj, M., Polovka, M., Brezova, V., & Simko, P.** (2007). The influence of gamma-irradiation on the formation of free radicals and antioxidant status of oregano (*Origanum vulgare* L.). *Czech Journal of Food Sciences*, 25 (3), 131-143.

- Hsu, W. Y., Simonne, A., Jitareerat, P., & Marshall, M. R.** (2010). Low-dose irradiation improves microbial quality and shelf life of fresh mint (*Mentha piperita* L.) without compromising visual quality. *Journal of Food Science*, 75 (4), M222-M230.
- Huang, D., Ou, B., & Prior, R. L.** (2005). The chemistry behind antioxidant capacity assays. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53 (6), 1841-1856.
- Imelouane, B., Amhamdi, H., Wathelet, J.-P., Ankit, M., Khedid, K., & El Bachiri, A.** (2009). Chemical composition and antimicrobial activity of essential oil of thyme (*Thymus vulgaris*) from Eastern Morocco. *International Journal of Agriculture & Biology*, 11 (2), 205-208.
- Jiang, T. J., Luo, S. S., Chen, Q. P., Shen, L. R., & Ying, T. J.** (2010). Effect of integrated application of gamma irradiation and modified atmosphere packaging on physicochemical and microbiological properties of shiitake mushroom (*Lentinus edodes*). *Food Chemistry*, 122 (3), 761-767.
- Jiang, Y., Wu, N., Fu, Y. J., Wang, W., Luo, M., Zhao, C. J., . . . Liu, X. L.** (2011). Chemical composition and antimicrobial activity of the essential oil of Rosemary. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 32 (1), 63-68.
- Jirovetz, L., Buchbauer, G., Stoyanova, A. S., Georgiev, E. V., & Damianova, S. T.** (2003). Composition, quality control, and antimicrobial activity of the essential oil of long-time stored dill (*Anethum graveolens* L.) seeds from Bulgaria. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51 (13), 3854-3857.
- Jirovetz, L., Buchbauer, G., Stoyanova, A. S., Georgiev, E. V., & Damianova, S. T.** (2005). Composition, quality control and antimicrobial activity of the essential oil of cumin (*Cuminum cyminum* L.) seeds from Bulgaria that had been stored for up to 36 years. *International Journal of Food Science & Technology*, 40 (3), 305-310.
- Jung, K., Song, B.-S., Kim, M. J., Moon, B.-G., Go, S.-M., Kim, J.-K., . . . Park, J.-H.** (2015). Effect of X-ray, gamma ray, and electron beam irradiation on the hygienic and physicochemical qualities of red pepper powder. *LWT - Food Science and Technology*, 63 (2), 846-851.
- Kapoor, I. P. S., Singh, B., Singh, S., & Singh, G.** (2014). Essential oil and oleoresins of black pepper as natural food preservatives for orange juice. *Journal of Food Processing and Preservation*, 38 (1), 146-152.
- Karadag, A., & Gunes, G.** (2008). The effects of gamma irradiation on the quality of ready-to-cook meatballs. *Turkish Journal of Veterinary & Animal Sciences*, 32 (4), 269-274.
- Karadag, A., Ozcelik, B., & Saner, S.** (2009). Review of methods to determine antioxidant capacities. *Food Analytical Methods*, 2 (1), 41-60.
- Karbancıoğlu-Güler, H. F.** (2008). *İncirde okratoksin A ve fumonisin oluşumunun incelenmesi* (Doktora Tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

- Karsha, P. V., & Lakshmi, O. B.** (2010). Antibacterial activity of black pepper (*Piper nigrum* Linn.) with special reference to its mode of action on bacteria. *Indian Journal of National Products and Resources*, 1 (2), 213-215.
- Keith, W. D., Harris, L. J., Hudson, L., & Griffiths, M. W.** (1997). Pulsed electric fields as a processing alternative for microbial reduction in spice. *Food Research International*, 30 (3-4), 185-191.
- Kilcast, D.** (1995). Food irradiation: Current problems and future potential. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 36 (3-4), 279-296.
- Kim, J., Marshall, M. R., & Wei, C.-i.** (1995). Antibacterial activity of some essential oil components against five foodborne pathogens. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 43 (11), 2839-2845.
- Kim, J. H., Shin, M. H., Hwang, Y. J., Srinivasan, P., Kim, J. K., Park, H. J., . . . Lee, J. W.** (2009). Role of gamma irradiation on the natural antioxidants in cumin seeds. *Radiation Physics and Chemistry*, 78 (2), 153-157.
- Kispéter, J., Bajúsz-Kabók, K., Fekete, M., Szabó, G., Fodor, E., & Páli, T.** (2003). Changes induced in spice paprika powder by treatment with ionizing radiation and saturated steam. *Radiation Physics and Chemistry*, 68 (5), 893-900.
- Kitsteiner, J.** (2013). Permaculture Plants: Rosemary. Retrieved July 20, 2015, from <http://tcpermaculture.com/site/2013/12/16/permaculture-plants-rosemary/>
- Krishna, A. G. G., Lokesh, B. R., Sugasini, D., & Kancheva, V. D.** (2010). Evaluation of the antiradical and antioxidant properties of extracts from Indian red chili and black pepper by in vitro models *Bulgarian Chemical Communications*, 42 (1), 62-69.
- Kusmider, E. A., Sebranek, J. G., Lonergan, S. M., & Honeyman, M. S.** (2002). Effects of carbon monoxide packaging on color and lipid stability of irradiated ground beef. *Journal of Food Science*, 67 (9), 3463-3468.
- Lacroix, M., & Lafortune, R.** (2004). Combined effects of gamma irradiation and modified atmosphere packaging on bacterial resistance in grated carrots (*Daucus carota*). *Radiation Physics and Chemistry*, 71 (1-2), 79-82.
- Lacroix, M., Ramaswamy, H., & Marcotte, M.** (2003). Irradiation of fruits, vegetables, nuts and spices. In H. S. Ramaswamy, G. S. V. Raghavan, A. Chakraverty, & A. S. Mujumdar (Eds.), *Handbook of Postharvest Technology* (pp. 623-652). New York: Marcel Dekker.
- Lagouri, V., & Nisteropoulou, E.** (2009). Antioxidant properties of *O. onites*, *T. vulgaris* and *O. basilicum* species grown in greece and their total phenol and rosmarinic acid content. *Journal of Food Lipids*, 16 (4), 484-498.
- Lee, J. W., Kim, J. K., Srinivasan, P., Choi, J., Kim, J. H., Han, S. B., . . . Byun, M. W.** (2009). Effect of gamma irradiation on microbial analysis, antioxidant activity, sugar content and color of ready-to-use tamarind juice during storage. *LWT - Food Science and Technology*, 42 (1), 101-105.

- Lee, N. Y., Lee, J. W., & Jo, C.** (2010). Effects of  $\gamma$ -irradiation on the biological activity of burdock (*Arctium lappa* L.) extracts. *Food Science and Biotechnology*, 19 (1), 165-173.
- Lindberg Madsen, H., & Bertelsen, G.** (1995). Spices as antioxidants. *Trends in Food Science & Technology*, 6 (8), 271-277.
- Lis-Balchin, M., & Deans, S. G.** (1997). Bioactivity of selected plant essential oils against *Listeria monocytogenes*. *Journal of Applied Microbiology*, 82 (6), 759-762.
- Ma, Y., Lu, X., Liu, X., & Ma, H.** (2013). Effect of  $^{60}\text{Co}$   $\gamma$ -irradiation doses on nutrients and sensory quality of fresh walnuts during storage. *Postharvest Biology and Technology*, 84 (0), 36-42.
- Machhour, H., El Hadrami, I., Imziln, B., Mouhib, M., & Mahrouz, M.** (2011). Microbial decontamination by low dose gamma irradiation and its impact on the physico-chemical quality of peppermint (*Mentha piperita*). *Radiation Physics and Chemistry*, 80 (4), 604-607.
- Malmsten, T., Paakkonen, K., & Hyvonen, L.** (1991). Packaging and storage effects on microbiological quality of dried herbs. *Journal of Food Science*, 56 (3), 873-875.
- Maltar-Strmecki, N., Ljubic-Beer, B., Laskaj, R., Aadrovic, J., & Dzaja, P.** (2013). Effect of the gamma radiation on histamine production, lipid peroxidation and antioxidant parameters during storage at two different temperatures in sardine (*Sardina pilchardus*). *Food Control*, 34 (1), 132-137.
- Marriott, P. J., Shellie, R., & Cornwell, C.** (2001). Gas chromatographic technologies for the analysis of essential oils. *Journal of Chromatography A*, 936 (1-2), 1-22.
- McKee, L. H.** (1995). Microbial-contamination of spices and herbs - a review. *Food Science and Technology-Lebensmittel-Wissenschaft & Technologie*, 28 (1), 1-11.
- Meghwal, M., & Goswami, T. K.** (2014). Effect of grinding methods and packaging materials on fenugreek and black pepper powder quality and quantity under normal storage conditions. *International Journal of Agricultural and Biological Engineering*, 7 (4), 106-113.
- Miguel, M. G.** (2010). Antioxidant activity of medicinal and aromatic plants. A review. *Flavour and Fragrance Journal*, 25, 291-312.
- Mishra, B. B., Gautam, S., & Sharma, A.** (2004). Shelf-life extension of fresh ginger (*Zingiber officinale*) by gamma irradiation. *Journal of Food Science*, 69 (9), M274-M279.
- Mnif, S., & Aifa, S.** (2015). Cumin (*Cuminum cyminum* L.) from traditional uses to potential biomedical applications. *Chemistry & Biodiversity*, 12 (5), 733-742.
- Moghaddam, M., Miran, S. N. K., Pirbalouti, A. G., Mehdizadeh, L., & Ghaderi, Y.** (2015). Variation in essential oil composition and antioxidant activity of cumin (*Cuminum cyminum* L.) fruits during stages of maturity. *Industrial Crops and Products*, 70, 163-169.



- Morales, R.** (2002). The history, botany and taxonomy of the genus *Thymus*. In E. Stahl-Biskup & F. Saez (Eds.), *Thyme* (pp. 1-43). Boca Raton, FL: CRC Press.
- Mostafavi, H. A., Mirmajlessi, S. M., & Fathollahi, H.** (2012). The Potential of Food Irradiation: Benefits and Limitations. In A. H. A. Eissa (Ed.), *Trends in Vital Food and Control Engineering* (pp. 43-68). Rijeka, Croatia: InTech.
- Munasiri, M. A., Parte, M. N., Ghanekar, A. S., Sharma, A., Padwaldesai, S. R., & Nadkarni, G. B.** (1987). Sterilization of ground prepacked indian spices by gamma-irradiation. *Journal of Food Science*, 52 (3), 823-824, 826.
- Nanasombat, S., & Lohasupthawee, P.** (2005). Antibacterial activity of crude ethanolic extracts and essential oils of spices against salmonellae and other enterobacteria. *KMITL Science and Technology Journal*, 5 (3), 527-538.
- Narayanan, C. S.** (2000). Chemistry of black pepper. In P. N. Ravindran (Ed.), *Black Pepper* (pp. 143-162). Amsterdam, The Netherlands: Harwood Academic Publishers.
- Narvaiz, P., Lescano, G., Kairiyama, E., & Kaupert, N.** (1989). Decontamination of spices by irradiation. *Journal of Food Safety*, 10 (1), 49-61.
- NCCLS.** (2007). Performance standards for antibiotic susceptibility testing; seventh informational supplement. *NCCLS M100-S17*, 27 (1).
- Ncube, N. S., Afolayan, A. J., & Okoh, A. I.** (2008). Assessment techniques of antimicrobial properties of natural compounds of plant origin: current methods and future trends. *African Journal of Biotechnology*, 7 (12), 1797-1806.
- Niemira, B. A., Fan, X. T., & Sokorai, K. J. B.** (2005). Irradiation and modified atmosphere packaging of endive influences survival and regrowth of *Listeria monocytogenes* and product sensory qualities. *Radiation Physics and Chemistry*, 72 (1), 41-48.
- Niyas, Z., Variyar, P. S., Gholap, A. S., & Sharma, A.** (2003). Effect of  $\gamma$ -irradiation on the lipid profile of nutmeg (*Myristica fragrans* Houtt.). *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51 (22), 6502-6504.
- Olmedo, R. H., Nepote, V., & Grosso, N. R.** (2012). Sensory and chemical stability in coated peanuts with the addition of essential oils and synthetic antioxidants. *Grasas Y Aceites*, 63 (1), 5-13.
- Olmedo, R. H., Nepote, V., & Grosso, N. R.** (2013). Preservation of sensory and chemical properties in flavoured cheese prepared with cream cheese base using oregano and rosemary essential oils. *LWT - Food Science and Technology*, 53 (2), 409-417.
- Omaye, S. T.** (2004). *Food and Nutritional Toxicology*. Boca Raton, USA: CRC Press LLC.

- Omidbeygi, M., Barzegar, M., Hamidi, Z., & Naghdibadi, H.** (2007). Antifungal activity of thyme, summer savory and clove essential oils against *Aspergillus flavus* in liquid medium and tomato paste. *Food Control*, 18 (12), 1518-1523.
- Oraei, M., Motallebi, A., Hoseini, E., & Javan, S.** (2012). Effect of gamma irradiation and frozen storage on chemical and sensory characteristics of rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) fillet. *International Journal of Food Science and Technology*, 47 (5), 977-984.
- Oz, F., & Kaya, M.** (2011). The inhibitory effect of black pepper on formation of heterocyclic aromatic amines in high-fat meatball. *Food Control*, 22 (3-4), 596-600.
- Patel, S.** (2015). Plant essential oils and allied volatile fractions as multifunctional additives in meat and fish-based food products: a review. *Food Additives & Contaminants: Part A*, 32 (7), 1049-1064.
- Perez, M. B., Banek, S. A., & Croci, C. A.** (2011). Retention of antioxidant activity in gamma irradiated argentinian sage and oregano. *Food Chemistry*, 126 (1), 121-126.
- Perez, M. B., Calderon, N. L., & Croci, C. A.** (2007). Radiation-induced enhancement of antioxidant activity in extracts of rosemary (*Rosmarinus officinalis* L.). *Food Chemistry*, 104 (2), 585-592.
- Piggott, J. R., & Othman, Z.** (1993). Effect of irradiation on volatile oils of black pepper. *Food Chemistry*, 46 (2), 115-119.
- Polovka, M., & Suhaj, M.** (2013). Classification and prediction of gamma-irradiation of ten commercial herbs and spices by multivariate evaluation of properties of their extracts. *Journal of Food and Nutrition Research*, 52 (1), 45-60.
- Prakash, A., Guner, A. R., Caporaso, F., & Foley, D. M.** (2000). Effects of low-dose gamma irradiation on the shelf life and quality characteristics of cut romaine lettuce packaged under modified atmosphere. *Journal of Food Science*, 65 (3), 549-553.
- Ramamoorthi, L., Toshkov, S., & Brewer, M. S.** (2009). Effects of carbon monoxide-modified atmosphere packaging and irradiation on *E. coli* K12 survival and raw beef quality. *Meat Science*, 83 (3), 358-365.
- Ravindran, P. N.** (2000). Introduction. In P. N. Ravindran (Ed.), *Black Pepper* (pp. 1-22). Amsterdam, The Netherlands: Harwood Academic Publishers.
- Rice-Evans, C., Miller, N., & Paganga, G.** (1997). Antioxidant properties of phenolic compounds. *Trends in Plant Science*, 2 (4), 152-159.
- Rico, C. W., Kim, G.-R., Ahn, J.-J., Kim, H.-K., Furuta, M., & Kwon, J.-H.** (2010). The comparative effect of steaming and irradiation on the physicochemical and microbiological properties of dried red pepper (*Capsicum annum* L.). *Food Chemistry*, 119 (3), 1012-1016.
- Rivera, C. S., Blanco, D., Marco, P., Oria, R., & Venturini, M. E.** (2011). Effects of electron-beam irradiation on the shelf life, microbial populations and sensory characteristics of summer truffles (*Tuber aestivum*) packaged under modified atmospheres. *Food Microbiology*, 28 (1), 141-148.

- Rubiolo, P., Sgorbini, B., Liberto, E., Cordero, C., & Bicchi, C.** (2010). Essential oils and volatiles: sample preparation and analysis. A review. *Flavour and Fragrance Journal*, 25 (5), 282-290.
- Sadecka, J.** (2007). Irradiation of spices - a review. *Czech Journal of Food Sciences*, 25 (5), 231-242.
- Sadecka, J.** (2010). Influence of two sterilisation ways, gamma-irradiation and heat treatment, on the volatiles of black pepper (*Piper nigrum* L.). *Czech Journal of Food Sciences*, 28 (1), 44-52.
- Sağdıç, O., Kuşçu, A., Özcan, M., & Özçelik, S.** (2002). Effects of Turkish spice extracts at various concentrations on the growth of *Escherichia coli* O157:H7. *Food Microbiology*, 19 (5), 473-480.
- Sagdic, O., Ozkan, G., Aksoy, A., & Yetim, H.** (2009). Bioactivities of essential oil and extract of *Thymus argaeus*, Turkish endemic wild thyme. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 89 (5), 791-795.
- Sasikumar, B.** (2004). Rosemary. In K. V. Peter (Ed.), *Handbook of Herbs and Spices* (2<sup>nd</sup> ed., Vol. 1, pp. 452-468). Cambridge, England: Woodhead Publishing.
- Schweiggert, U., Carle, R., & Schieber, A.** (2007). Conventional and alternative processes for spice production – a review. *Trends in Food Science & Technology*, 18 (5), 260-268.
- Selim, S.** (2011). Antimicrobial activity of essential oils against Vancomycin-Resistant Enterococci (VRE) and *Escherichia coli* O157:H7 in feta soft cheese and minced beef meat. *Brazilian Journal of Microbiology*, 42, 187-196.
- Shan, B., Cai, Y.-Z., Brooks, J. D., & Corke, H.** (2007). The in vitro antibacterial activity of dietary spice and medicinal herb extracts. *International Journal of Food Microbiology*, 117 (1), 112-119.
- Shan, B., Cai, Y. Z., Sun, M., & Corke, H.** (2005). Antioxidant capacity of 26 spice extracts and characterization of their phenolic constituents. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53 (20), 7749-7759.
- Shanmugapriya, K., Saravana, P. S., Payal, H., Mohammed, S. P., & Williams, B.** (2012). The antioxidant and radical scavenging activities of black pepper (*Piper nigrum*) seeds. *Indian Journal of National Products and Resources*, 3 (4), 570-577.
- Shylaja, M. R., & Peter, K. V.** (2004). The functional role of herbal spices. In K. V. Peter (Ed.), *Handbook of Herbs and Spices* (Vol. 2, pp. 11-21). Cambridge, England: Woodhead Publishing.
- Silva, N., Alves, S., Gonçalves, A., Amaral, J. S., & Poeta, P.** (2013). Antimicrobial activity of essential oils from mediterranean aromatic plants against several foodborne and spoilage bacteria. *Food Science and Technology International*, 19 (6), 503-510.
- Singh, G., Marimuthu, P., Catalan, C., & deLampasona, M. P.** (2004). Chemical, antioxidant and antifungal activities of volatile oil of black pepper and its acetone extract. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 84 (14), 1878-1884.

- Singh, N., Singh, R. K., Bhunia, A. K., & Stroshine, R. L.** (2002). Efficacy of chlorine dioxide, ozone, and thyme essential oil or a sequential washing in killing *Escherichia coli* O157:H7 on lettuce and baby carrots. *LWT - Food Science and Technology*, 35 (8), 720-729.
- Sivertsvik, M., Rosnes, J. T., & Bergslien, H.** (2002). Modified atmosphere packaging. In T. Ohlsson & N. Bengtsson (Eds.), *Minimal Processing Technologies in the Food Industry* (pp. 61-86). Cambridge, England: Woodhead Publishing Limited.
- Srinivasan, K.** (2012). Antioxidant potential of spices and their active constituents. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 54 (3), 352-372.
- Stahl-Biskup, E.** (2002). Essential oil chemistry of the genus *Thymus* – a global view. In E. Stahl-Biskup & F. Saez (Eds.), *Thyme* (pp. 75-124). Boca Raton, FL: CRC Press.
- Stahl-Biskup, E., & Venskutonis, R. P.** (2012). Thyme. In K. V. Peter (Ed.), *Handbook of Herbs and Spices* (2 ed., pp. 499-525): Woodhead Publishing.
- Standard 1.5.3 Irradiation of Food. (2012). *Federal Register of Legislative Instruments, FSC 78*.
- Suhaj, M., & Horváthová, J.** (2007). Changes in antioxidant activity induced by irradiation of clove (*Syzygium aromaticum*) and ginger (*Zingiber officinale*). *Journal of Food and Nutrition Research*, 46 (3), 112-122.
- Suhaj, M., Ráková, J., Polovka, M., & Brezová, V.** (2006). Effect of  $\gamma$ -irradiation on antioxidant activity of black pepper (*Piper nigrum* L.). *Food Chemistry*, 97 (4), 696-704.
- Szabo, M. R., Radu, D., Gavrilas, S., Chambre, D., & Iditoiu, C.** (2010). Antioxidant and antimicrobial properties of selected spice extracts. *International Journal of Food Properties*, 13 (3), 535-545.
- Taga, M. S., Miller, E. E., & Pratt, D. E.** (1984). Chia seeds as a source of natural lipid antioxidants. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 61 (5), 928-931.
- Tajkarimi, M. M., Ibrahim, S. A., & Cliver, D. O.** (2010). Antimicrobial herb and spice compounds in food. *Food Control*, 21 (9), 1199-1218.
- Takemasa, M., & Hirasu, K.** (1998). *Spice Science and Technology*. Boca Raton, Fla.: Boca Raton, Fla. : CRC Press.
- Tanabe, H., Yoshida, M., & Tomita, N.** (2002). Comparison of the antioxidant activities of 22 commonly used culinary herbs and spices on the lipid oxidation of pork meat. *Animal Science Journal*, 73 (5), 389-393.
- Tavassoli, S. K., Mousavi, S. M., Emam-Djomeh, Z., & Razavi, S. H.** (2013). Chemical composition and evaluation of antimicrobial properties of *Rosmarinus officinalis* L. essential oil. *African Journal of Biotechnology*, 10 (63), 13895-13899.

- Thippeswamy, N. B., & Naidu, K. A.** (2005). Antioxidant potency of cumin varieties—cumin, black cumin and bitter cumin—on antioxidant systems. *European Food Research and Technology*, 220 (5-6), 472-476.
- Thyme.** (n.d.). Retrieved July 20, 2015, from <http://www.aromed.com/en/thyme.html>
- Türk Gıda Kodeksi Mikrobiyolojik Kriterler Yönetmeliği.** (2011). *T. C. Resmi Gazete*, 28157, 29 Aralık 2011.
- Uhl, S. R.** (2000). *Handbook of Spices, Seasonings and Flavorings* (2<sup>nd</sup> ed.). Boca Raton, USA: CRC Press LLC.
- Variyar, P. S., Gholap, A. S., & Thomas, P.** (1997). Effect of gamma-irradiation on the volatile oil constituents of fresh ginger (*Zingiber officinale*) rhizome. *Food Research International*, 30 (1), 41-43.
- Venkutonis, P. R.** (2002). Harvesting and post-harvest handling in the genus *Thymus*. In E. Stahl-Biskup & F. Saez (Eds.), *Thyme* (pp. 197-223). Boca Raton, FL: CRC Press.
- Vila, R.** (2002). Flavonoids and further polyphenols in the genus *Thymus*. In E. Stahl-Biskup & F. Saez (Eds.), *Thyme* (pp. 144-176). Boca Raton, FL: CRC Press.
- Viuda-Martos, M., El Gendy, A. N. G. S., Sendra, E., Fernandez-Lopez, J. A., El Razik, K. A. A., Omer, E. A., & Perez-Alvarez, J. A.** (2010). Chemical composition and antioxidant and anti-listeria activities of essential oils obtained from some Egyptian plants. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 58 (16), 9063-9070.
- Waje, C. K., Kim, H. K., Kim, K. S., Todoriki, S., & Kwon, J. H.** (2008). Physicochemical and microbiological qualities of steamed and irradiated ground black pepper (*Piper nigrum* L.). *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 56 (12), 4592-4596.
- Weerakkody, N. S., Caffin, N., Turner, M. S., & Dykes, G. A.** (2010). In vitro antimicrobial activity of less-utilized spice and herb extracts against selected food-borne bacteria. *Food Control*, 21 (10), 1408-1414.
- Weiss, E. A.** (2002). *Spice Crops*. Wallingford, UK: CAB International.
- Wojdyło, A., Oszmiański, J., & Czemerys, R.** (2007). Antioxidant activity and phenolic compounds in 32 selected herbs. *Food Chemistry*, 105 (3), 940-949.
- Wojtowicz, E., Zawirska-Wojtasiak, R., & Przygonsk, K.** (2007). Influence of steam water sterilization process on the content of volatile aroma compounds in marjoram (*Origanum majorana* L.) estimated with GC/MS and GC/O. *Polish Journal of Food and Nutrition Sciences*, 57 (3), 151-155.
- Woodstock, L. W., & Justice, O. L.** (1967). Radiation-induced changes in respiration of corn, wheat, sorghum and radish seeds during initial stages of germination in relation to subsequent seedling growth. *Radiation Botany*, 7 (2), 129-136.

- Yalcin, H., Ozturk, I., Tulukcu, E., & Sagdic, O.** (2011). Effect of gamma-irradiation on bioactivity, fatty acid compositions and volatile compounds of clary sage seed (*Salvia sclarea* L.). *Journal of Food Science*, 76 (7), C1056-C1061.
- Yanishlieva, N. V., Marinova, E., & Pokorný, J.** (2006). Natural antioxidants from herbs and spices. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 108 (9), 776-793.
- Zachariah, T. J., & Leela, N. K.** (2006). Volatiles from herbs and spices. In K. V. Peter (Ed.), *Handbook of Herbs and Spices* (Vol. 3, pp. 177-218). Cambridge, England: Woodhead Publishing Limited.
- Zaika, L. L.** (1988). Spices and herbs: Their antimicrobial activity and its determination. *Journal of Food Safety*, 9, 97-117.
- Zaouali, Y., Bouzaine, T., & Boussaid, M.** (2010). Essential oils composition in two *Rosmarinus officinalis* L. varieties and incidence for antimicrobial and antioxidant activities. *Food and Chemical Toxicology*, 48 (11), 3144-3152.
- Zarai, Z., Boujelbene, E., Ben Salem, N., Gargouri, Y., & Sayari, A.** (2013). Antioxidant and antimicrobial activities of various solvent extracts, piperine and piperic acid from *Piper nigrum*. *LWT - Food Science and Technology*, 50 (2), 634-641.
- Zhang, M., Meng, X., Bhandari, B., Fang, Z., & Chen, H.** (2015). Recent application of modified atmosphere packaging (MAP) in fresh and fresh-cut foods. *Food Reviews International*, 31 (2), 172-193.
- Zhang, Y., Henning, S. M., Lee, R.-P., Huang, J., Zerlin, A., Li, Z., & Heber, D.** (2015). Turmeric and black pepper spices decrease lipid peroxidation in meat patties during cooking. *International Journal of Food Sciences and Nutrition*, 66 (3), 260-265.
- Zheng, W., & Wang, S. Y.** (2001). Antioxidant activity and phenolic compounds in selected herbs. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 49 (11), 5165-5170.
- Zweifel, C., & Stephan, R.** (2012). Spices and herbs as source of *Salmonella*-related foodborne diseases. *Food Research International*, 45 (2), 765-769.

## **EKLER**

**EK A:** Uçucu yağ standart bileşenlerinin kalibrasyon eğrileri

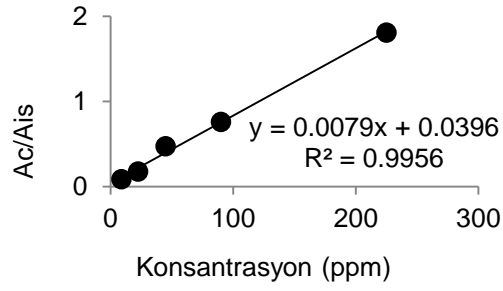
**EK B:** GC-MS kromatogramları

**EK C:** GC×GC-FID kromatogramları

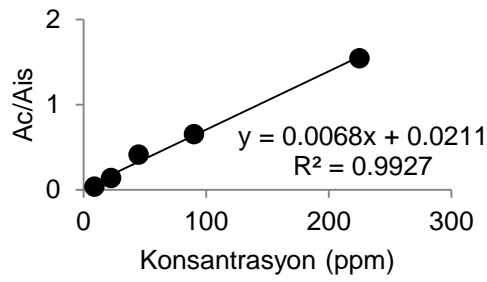
**EK D:** Duyusal analiz formu

**EK E:** Antioksidan analizlerinde kullanılan kalibrasyon eğrileri

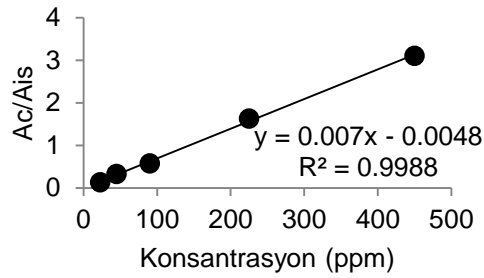
## EK A



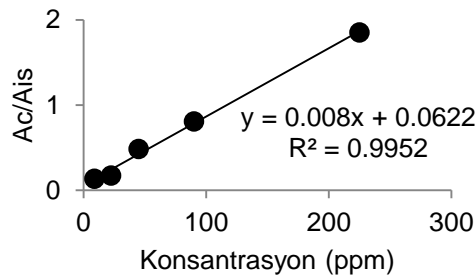
Şekil A.1 : α-pinen için kalibrasyon eğrisi (Ac: bileşenin pik alanı, Ais: iç standardın pik alanı).



Şekil A.2 : δ-3-karen için kalibrasyon eğrisi için kalibrasyon eğrisi (Ac: bileşenin pik alanı, Ais: iç standardın pik alanı).

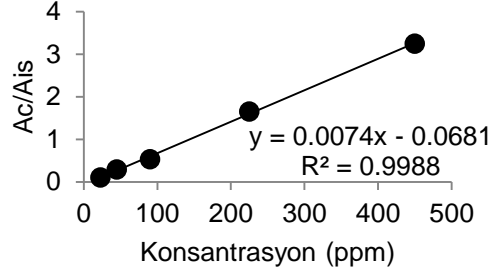


Şekil A.3 : 1,8-sineol için kalibrasyon eğrisi (Ac: bileşenin pik alanı, Ais: iç standardın pik alanı).

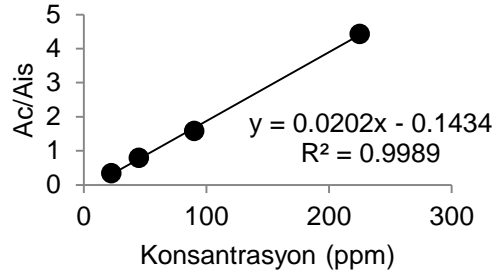


Şekil A.4 : γ-terpinen için kalibrasyon eğrisi (Ac: bileşenin pik alanı, Ais: iç standardın pik alanı).

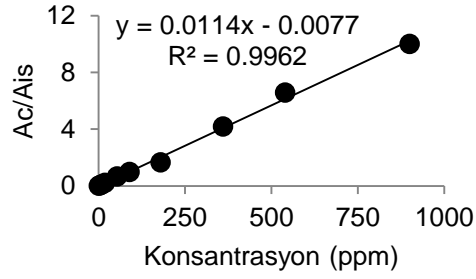




**Şekil A.5 :** Kuminaldehit için kalibrasyon eğrisi (Ac: bileşenin pik alanı, Ais: iç standardın pik alanı).

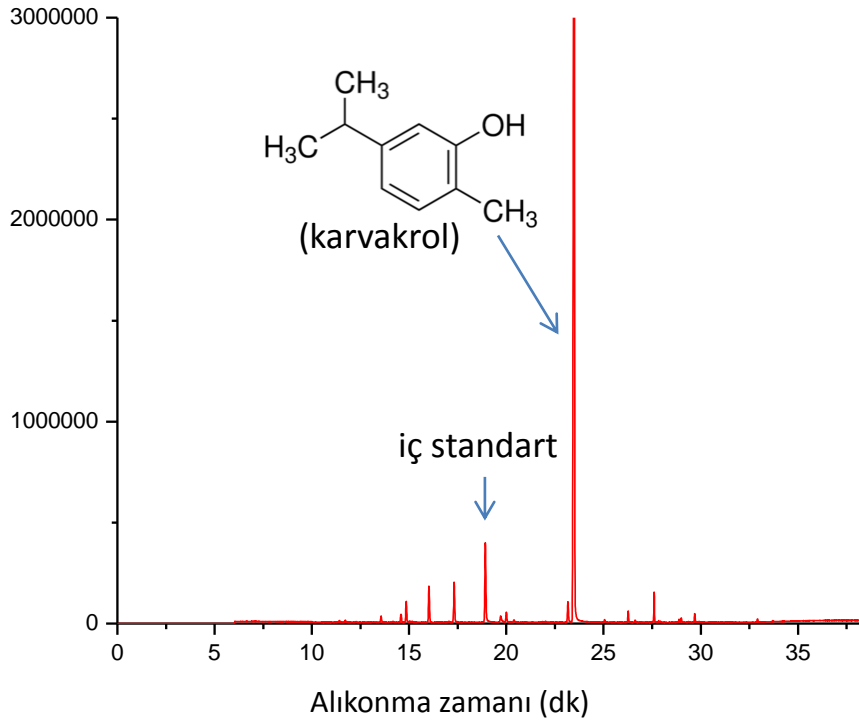


**Şekil A.6 :** Timol için kalibrasyon eğrisi (Ac: bileşenin pik alanı, Ais: iç standardın pik alanı).

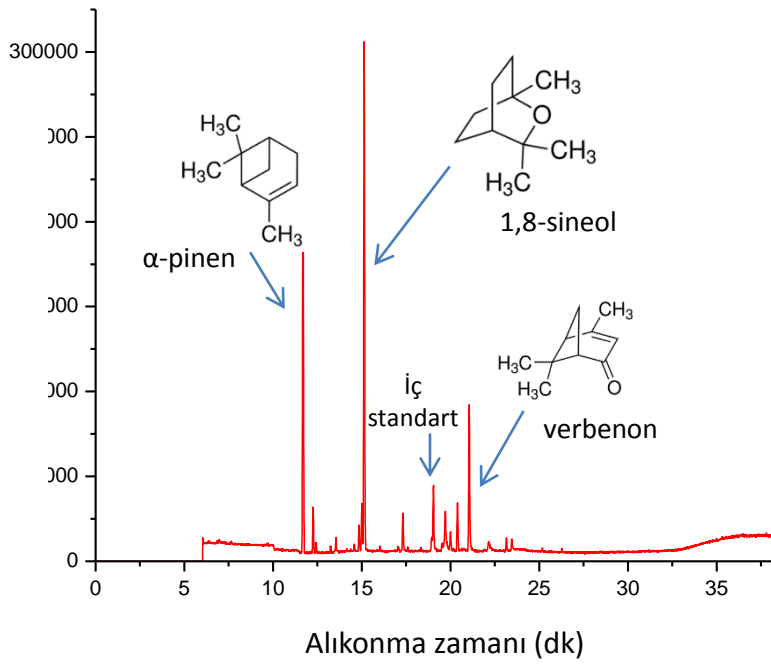


**Şekil A.7 :** β-karyofilen için kalibrasyon eğrisi (Ac: bileşenin pik alanı, Ais: iç standardın pik alanı).

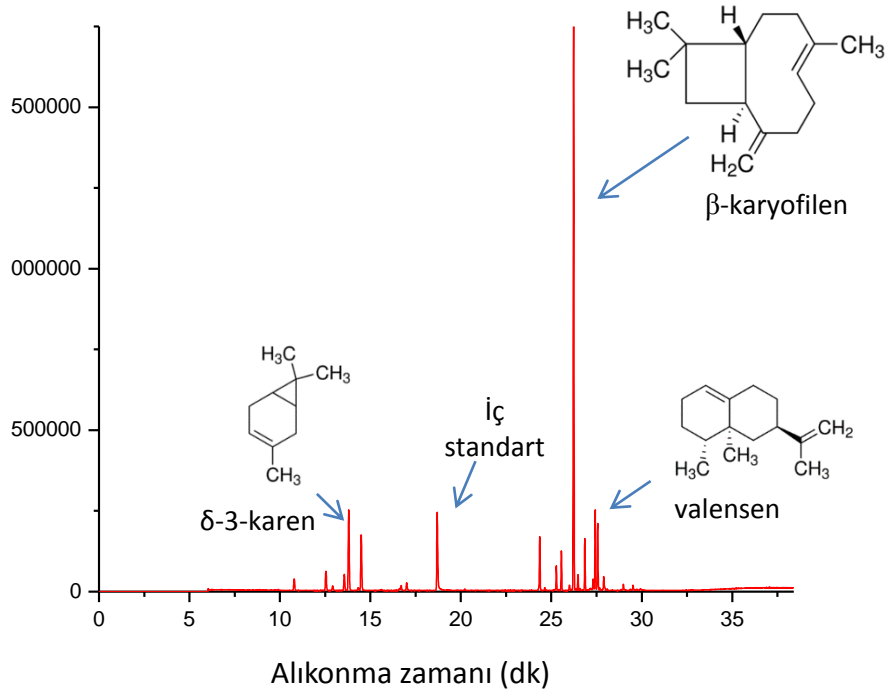
## EK B



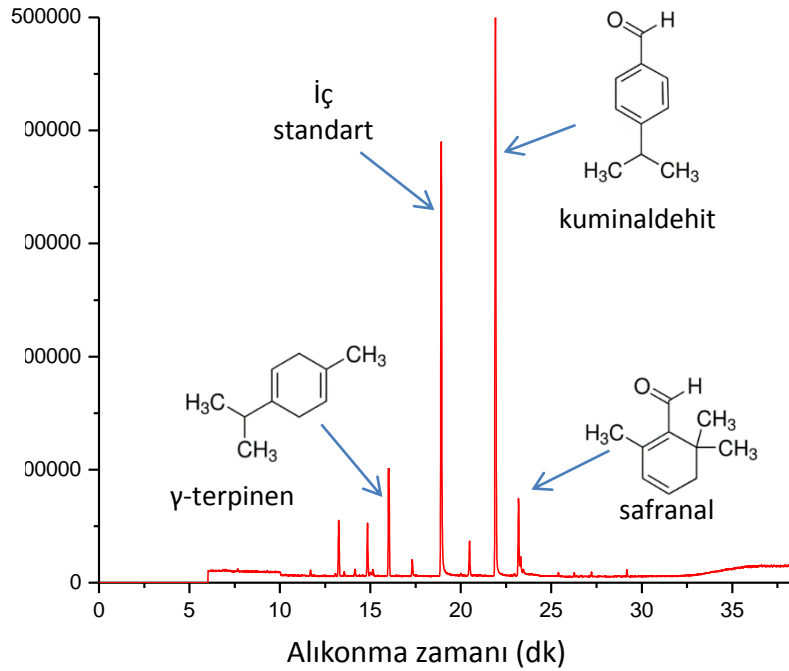
Şekil B.1 : Kekik uçucu yağına ait örnek kromatogram.



Şekil B.2 : Biberiye uçucu yağına ait örnek kromatogram.

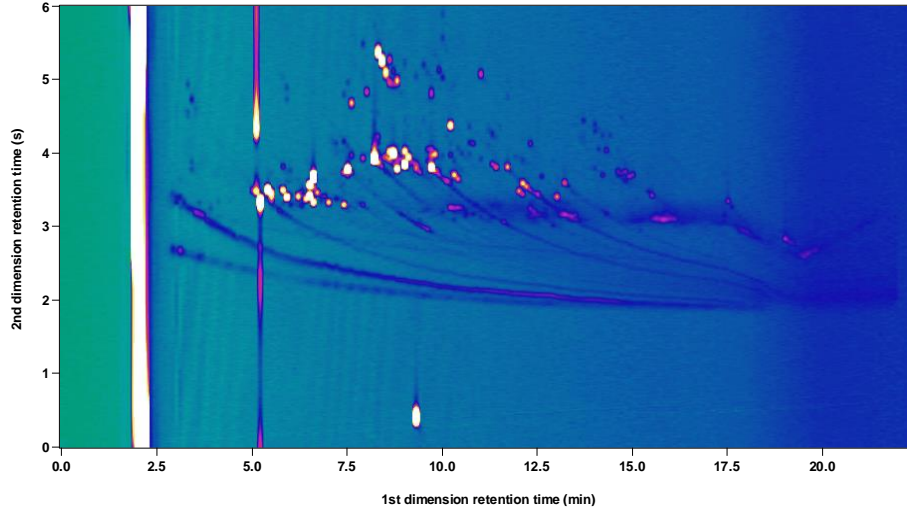


**Şekil B.3** : Karabiber uçucu yağına ait örnek kromatogram.

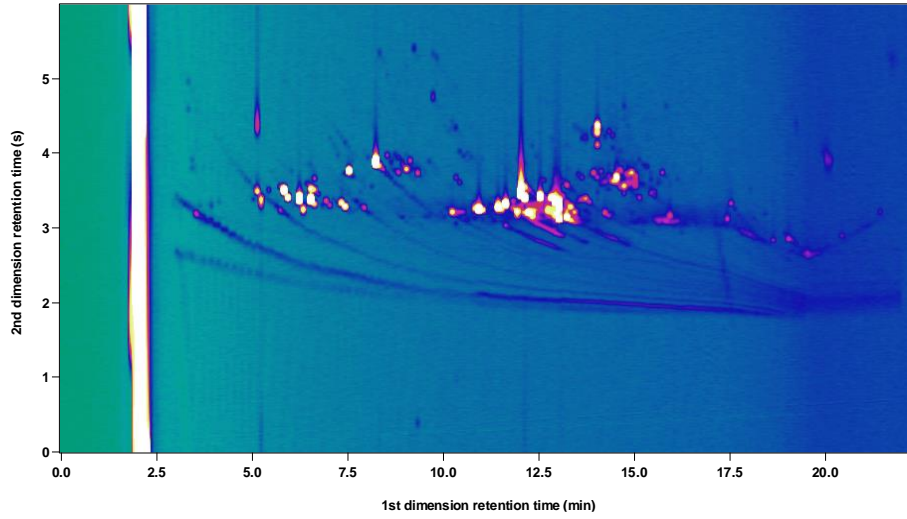


**Şekil B.4** : Kimyon uçucu yağına ait örnek kromatogram.

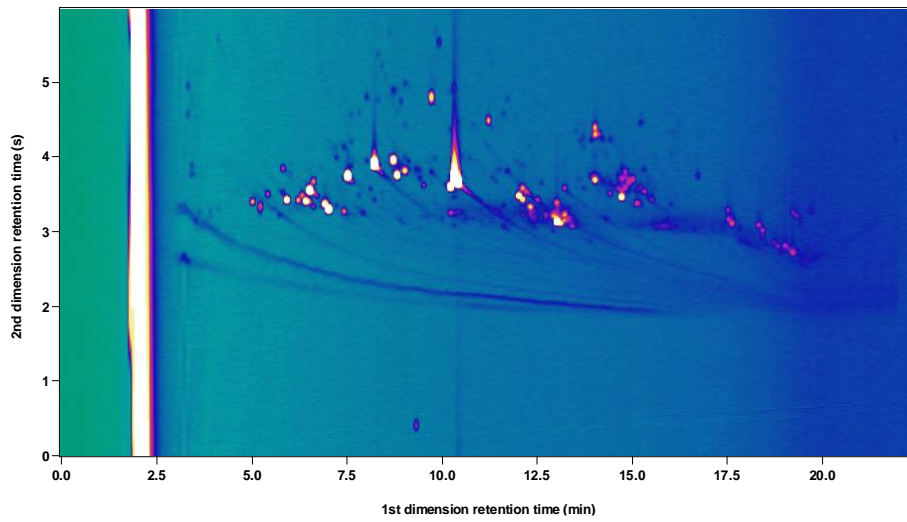
## EK C



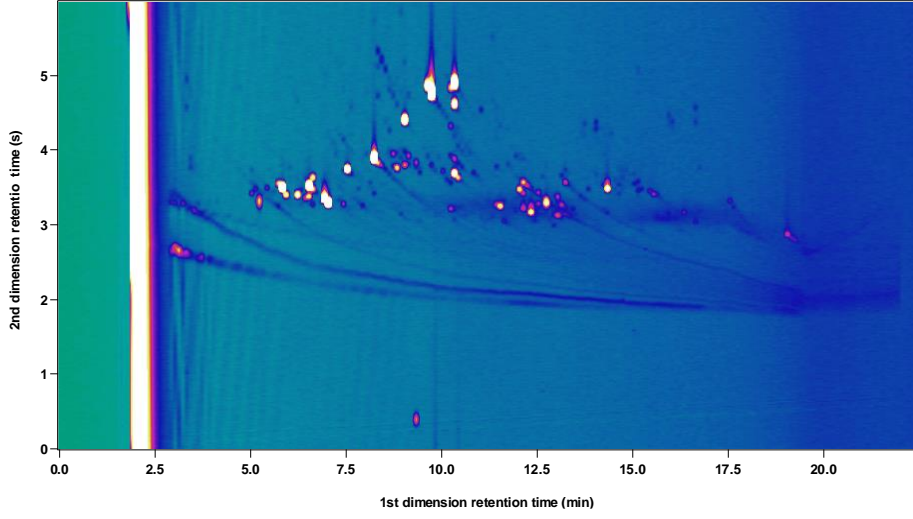
Şekil C.1 : Biberiye uçucu yağının 2D kromatogramı (MAA, 0 kGy).



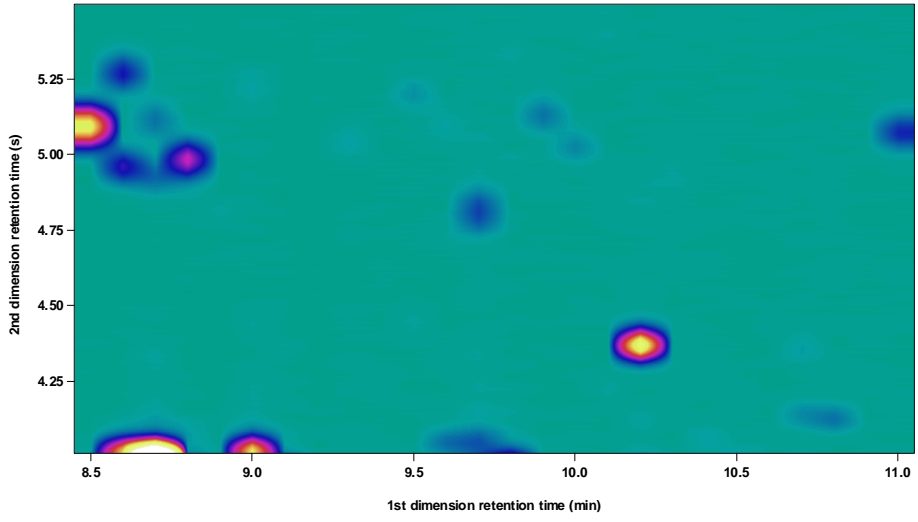
Şekil C.2 : Karabiber uçucu yağının 2D kromatogramı (MAA, 0 kGy).



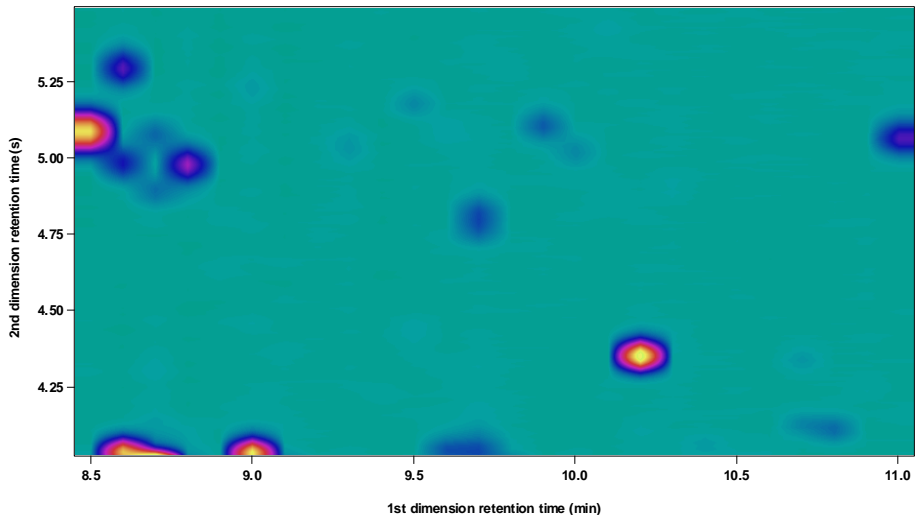
Şekil C.3 : Kekik uçucu yağının 2D kromatogramı (MAA, 0 kGy).



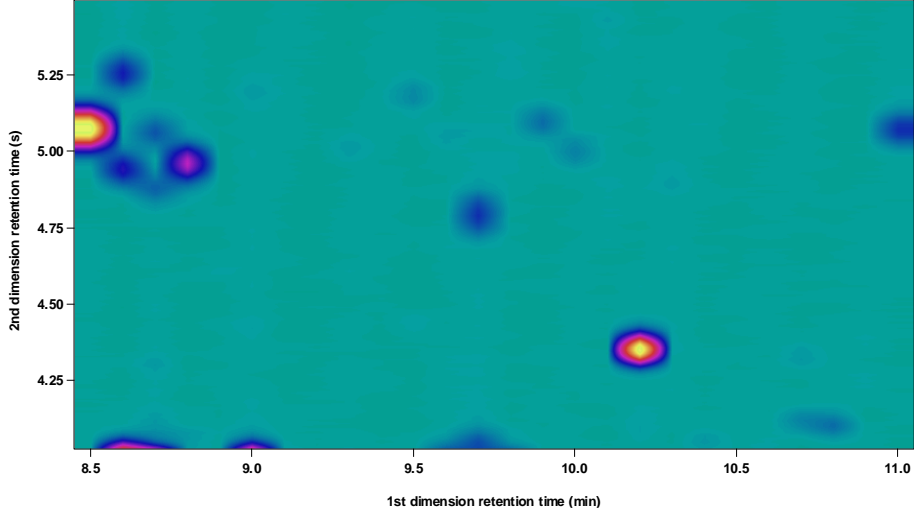
Şekil C.4 : Kimyon uçucu yağının 2D kromatogramı (MAA, 0 kGy).



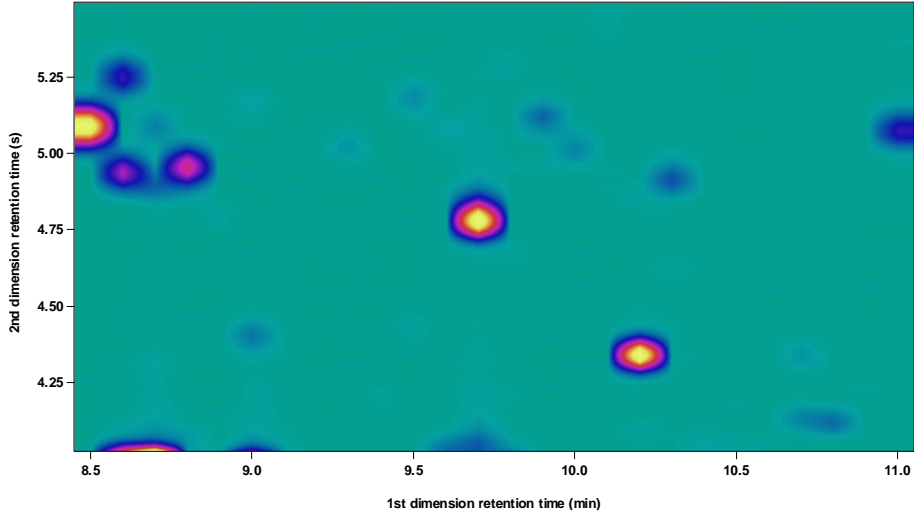
Şekil C.5 : Biberiye uçucu yağının kısmi 2D kromatogramı (MAA, 0 kGy).



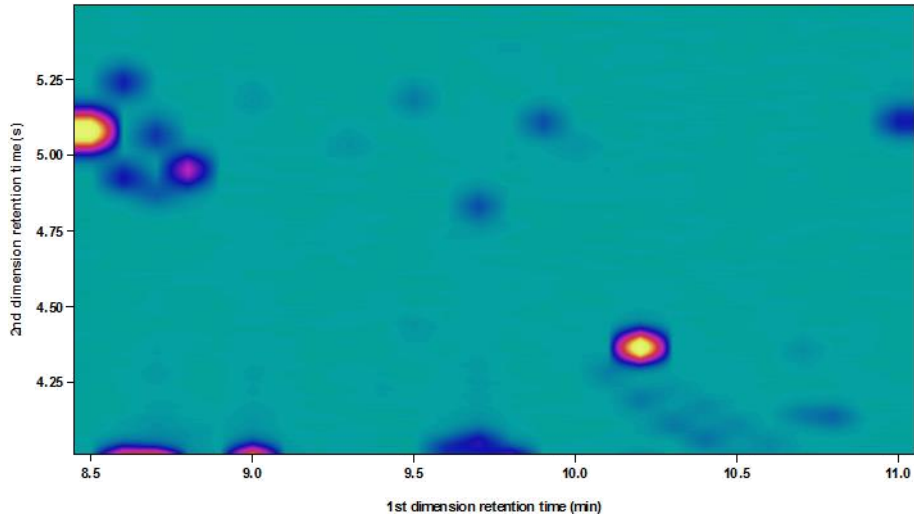
Şekil C.6 : Biberiye uçucu yağının kısmi 2D kromatogramı (AA, 0 kGy).



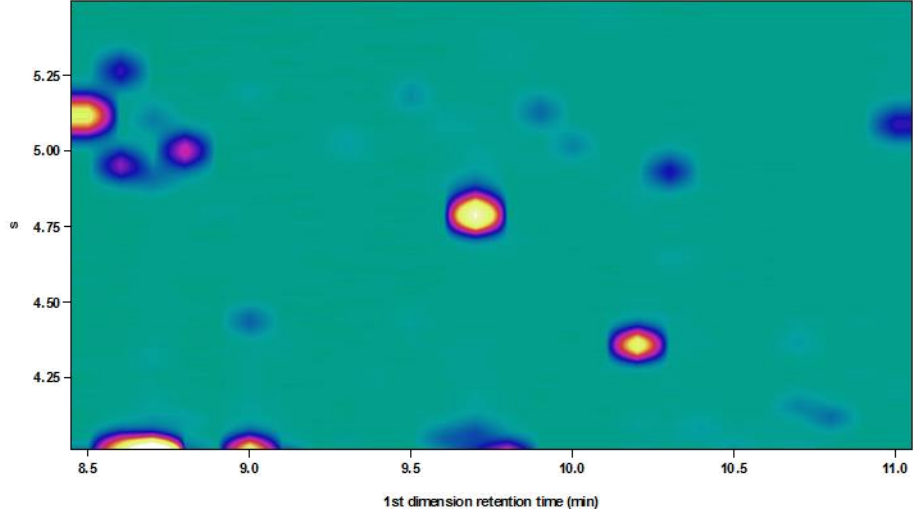
Şekil C.7 : Biberiye uçucu yağının kısmi 2D kromatogramı (MAA, 7 kGy).



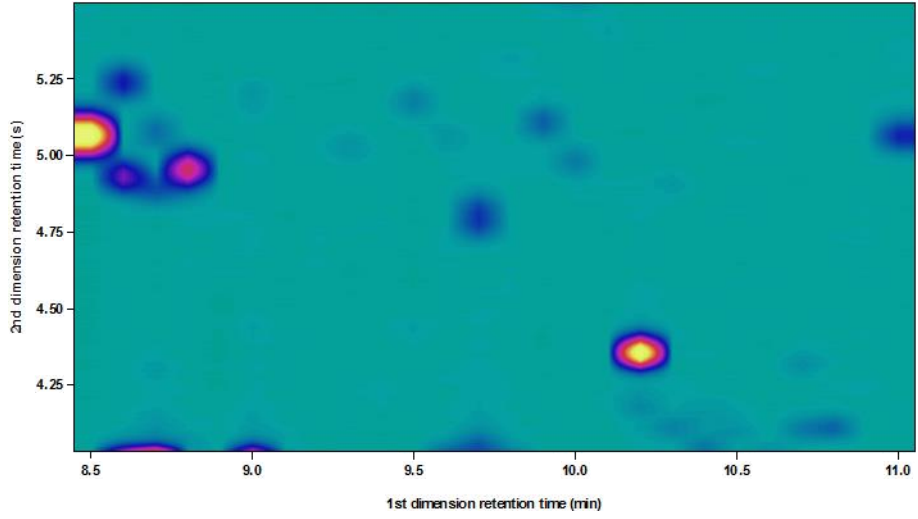
Şekil C.8 : Biberiye uçucu yağının kısmi 2D kromatogramı (AA, 7 kGy).



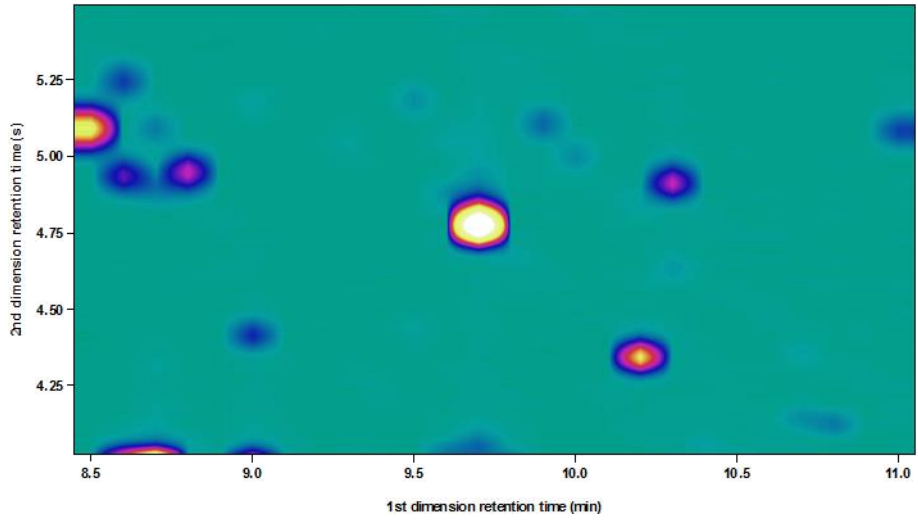
Şekil C.9 : Biberiye uçucu yağının kısmi 2D kromatogramı (MAA, 12 kGy).



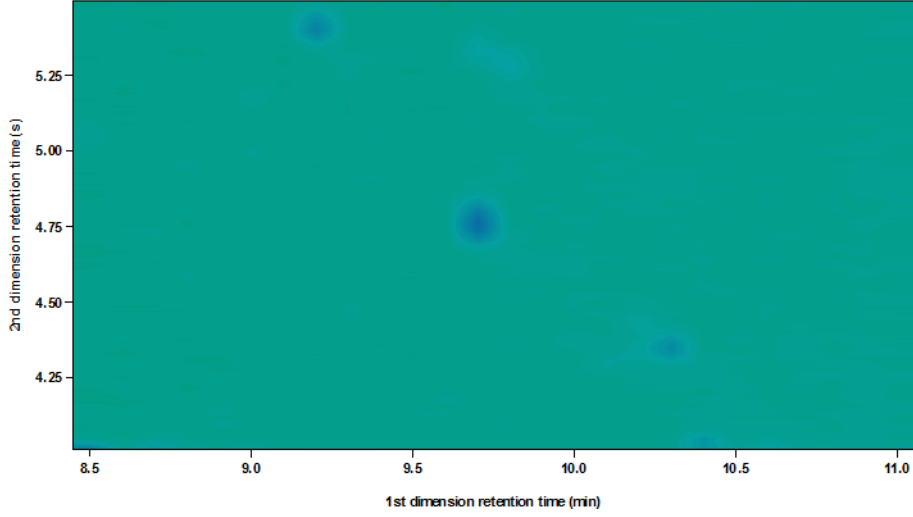
Şekil C.10 : Biberiye uçucu yağının kısmi 2D kromatogramı (AA, 12 kGy).



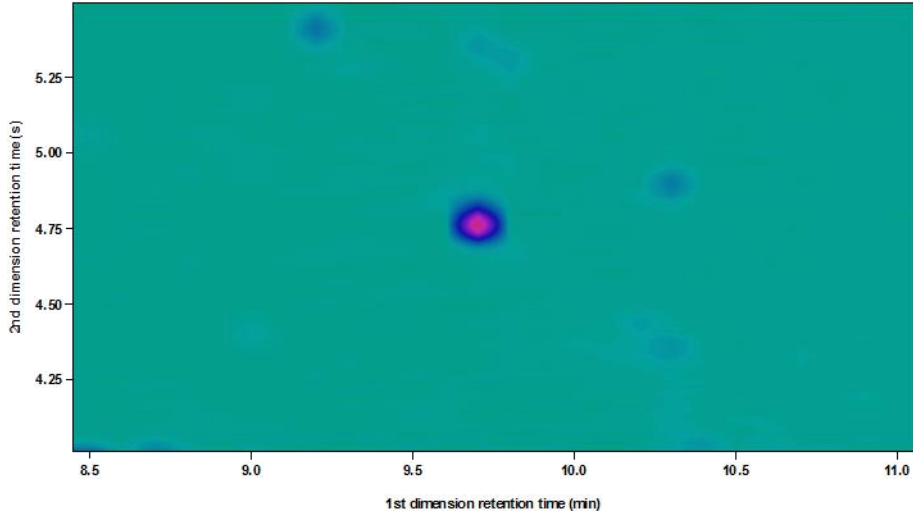
Şekil C.11 : Biberiye uçucu yağının kısmi 2D kromatogramı (MAA, 17 kGy).



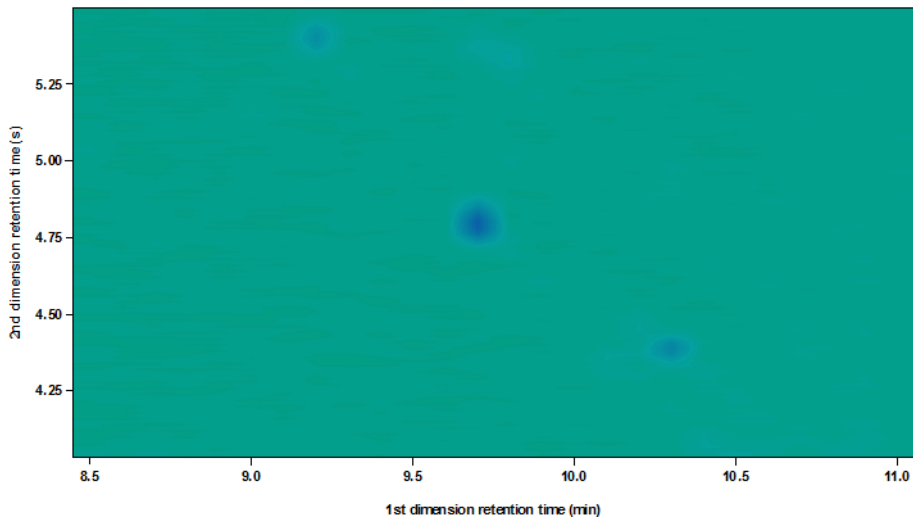
Şekil C.12 : Biberiye uçucu yağının kısmi 2D kromatogramı (AA, 17 kGy).



Şekil C.13 : Karabiber uçucu yağının kısmi 2D kromatogramı (MAA, 0 kGy).

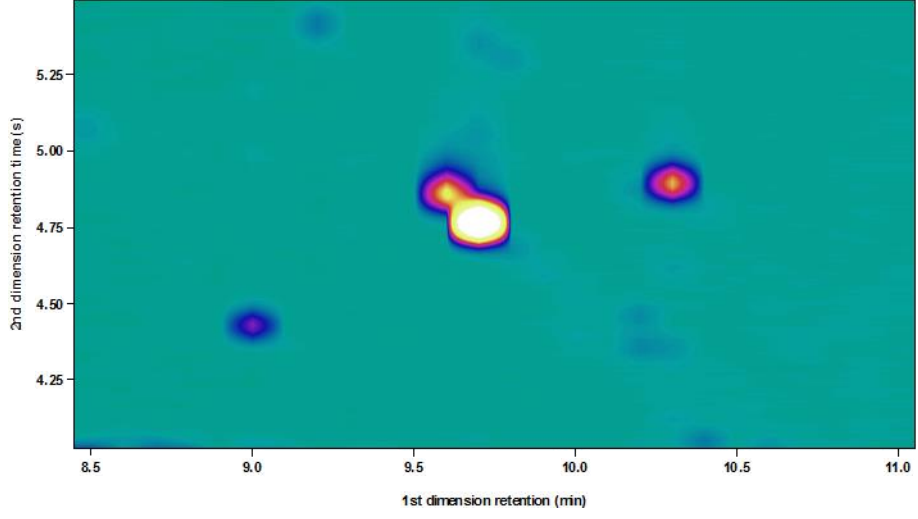


Şekil C.14 : Karabiber uçucu yağının kısmi 2D kromatogramı (AA, 0 kGy).

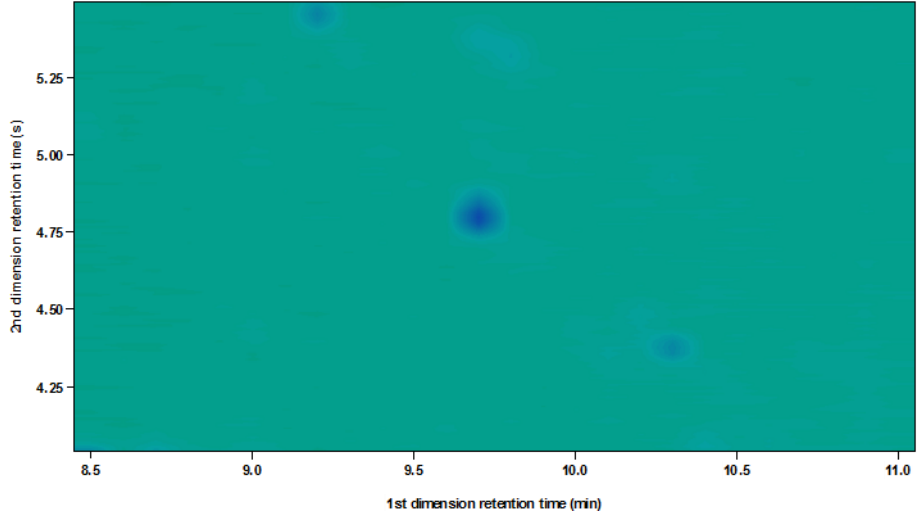


Şekil C.15 : Karabiber uçucu yağının kısmi 2D kromatogramı (MAA, 7 kGy).

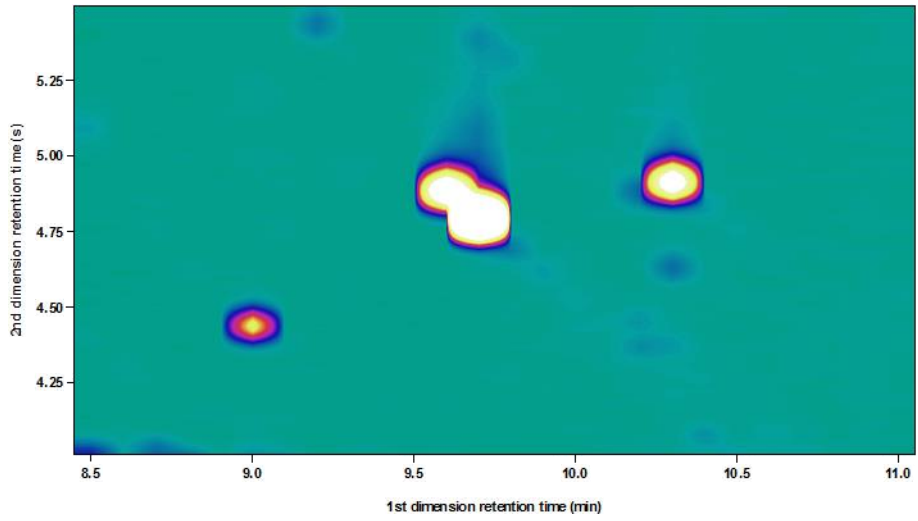




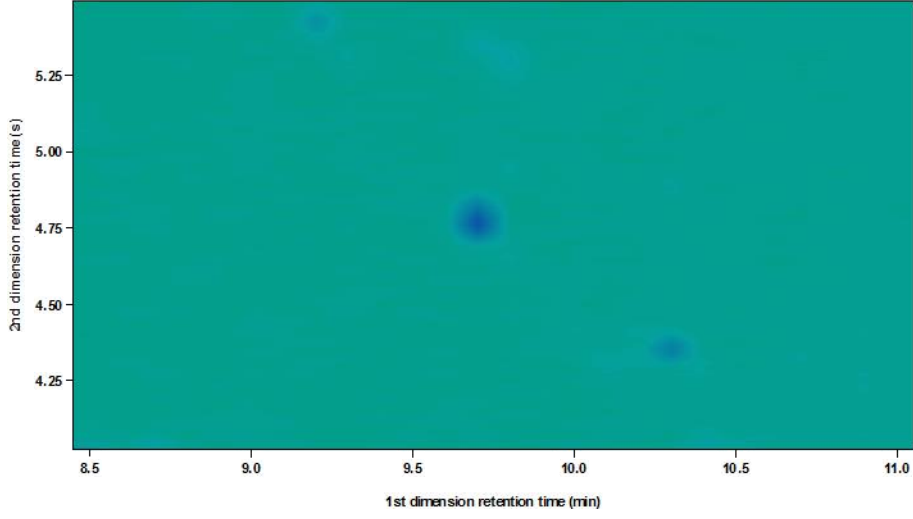
Şekil C.16 : Karabiber uçucu yağının kısmi 2D kromatogramı (AA, 7 kGy).



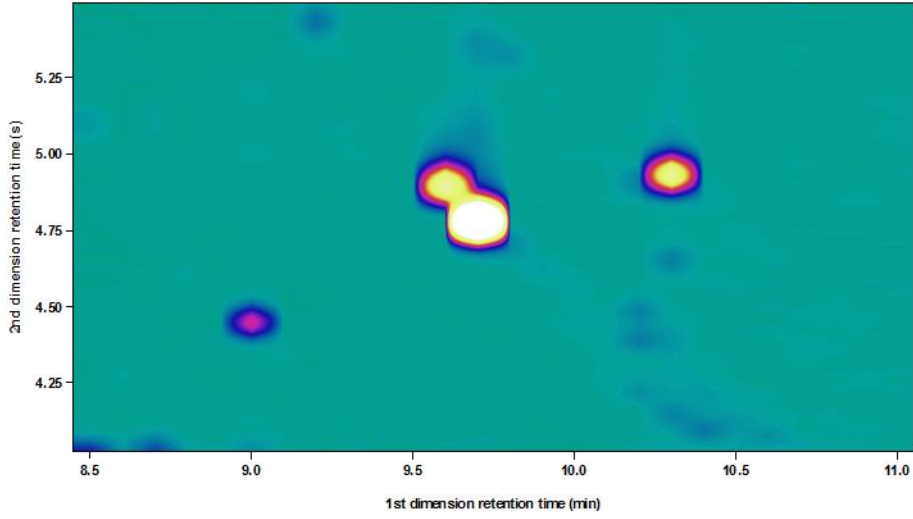
Şekil C.17 : Karabiber uçucu yağının kısmi 2D kromatogramı (MAA, 12 kGy).



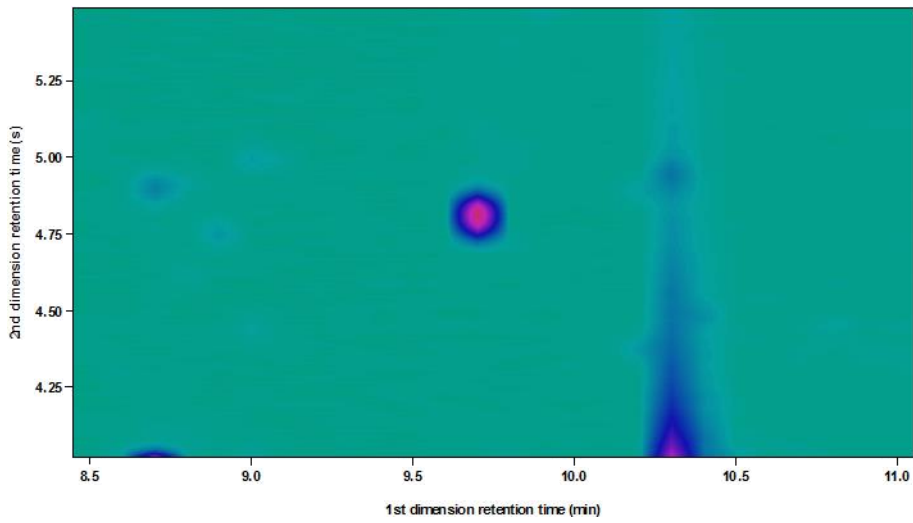
Şekil C.18 : Karabiber uçucu yağının kısmi 2D kromatogramı (AA, 12 kGy).



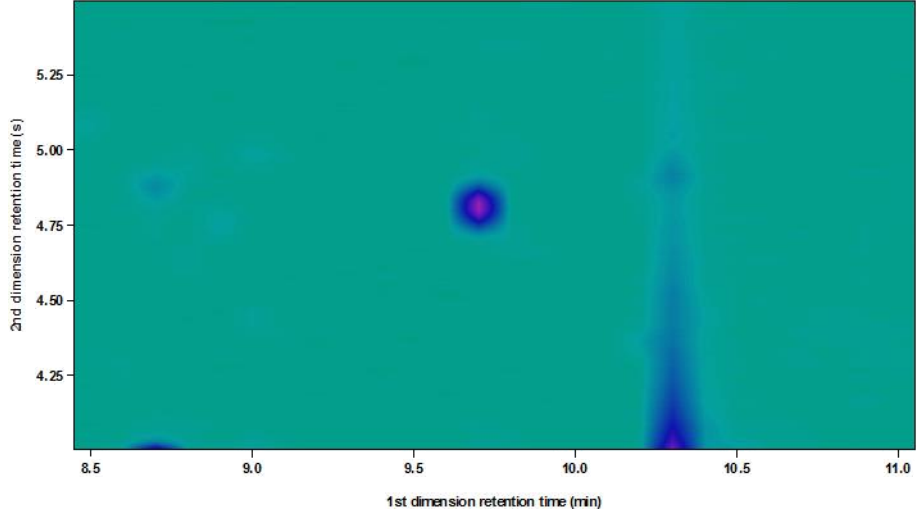
Şekil C.19 : Karabiber uçucu yağının kısmi 2D kromatogramı (MAA, 17 kGy).



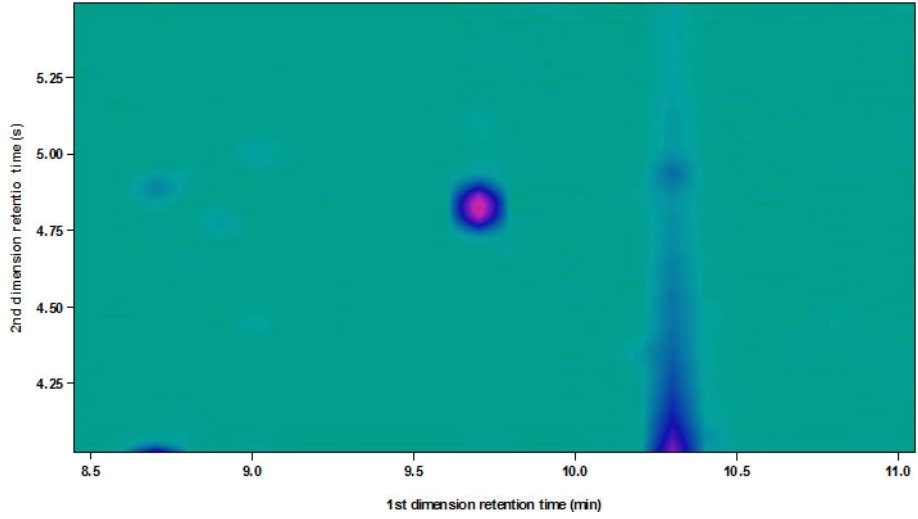
Şekil C.20 : Karabiber uçucu yağının kısmi 2D kromatogramı (AA, 17 kGy).



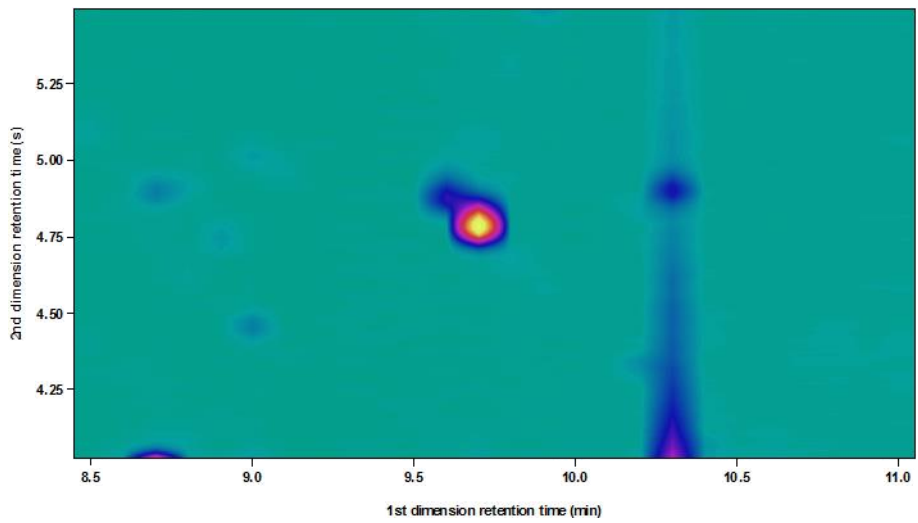
Şekil C.21 : Kekik uçucu yağının kısmi 2D kromatogramı (MAA, 0 kGy).



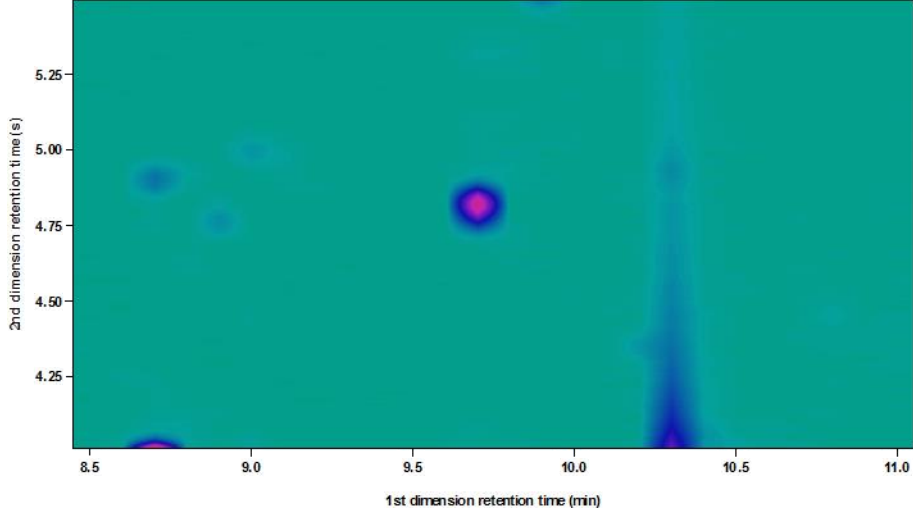
Şekil C.22 : Kekik uçucu yağının kısmi 2D kromatogramı (AA, 0 kGy).



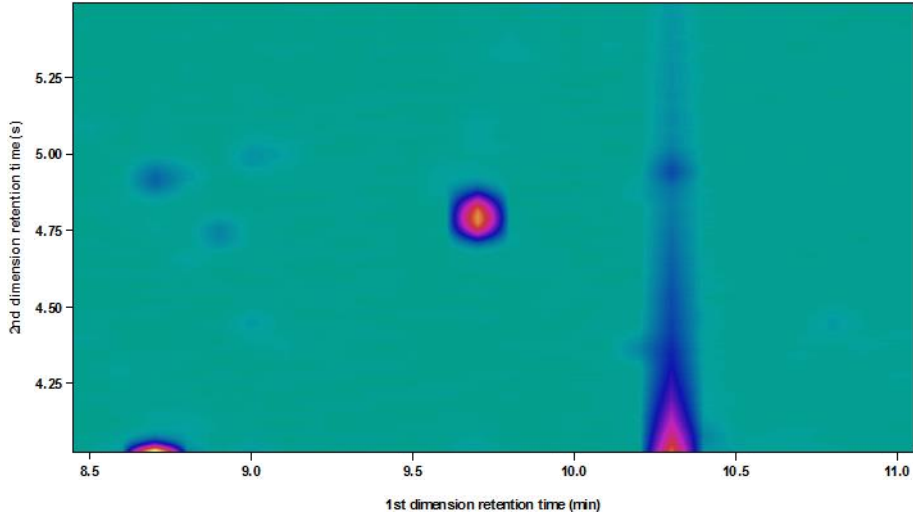
Şekil C.23 : Kekik uçucu yağının kısmi 2D kromatogramı (MAA, 7 kGy).



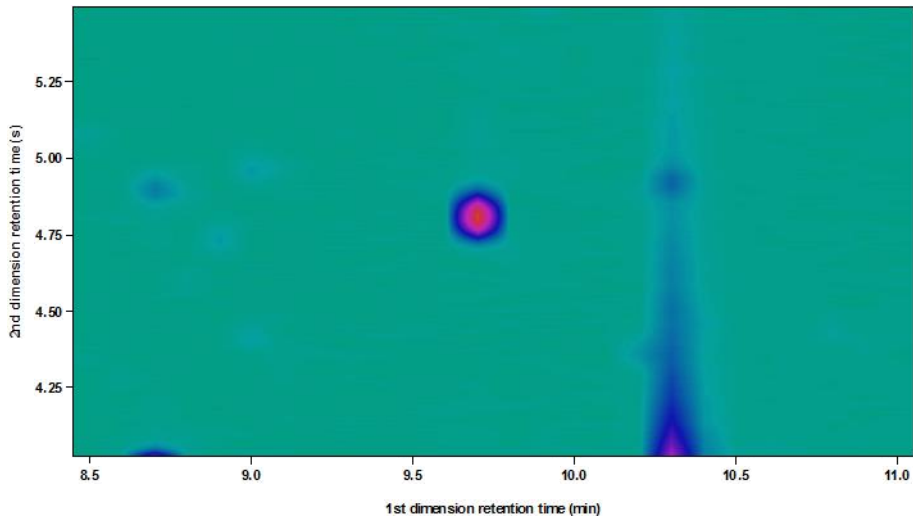
Şekil C.24 : Kekik uçucu yağının kısmi 2D kromatogramı (AA, 7 kGy).



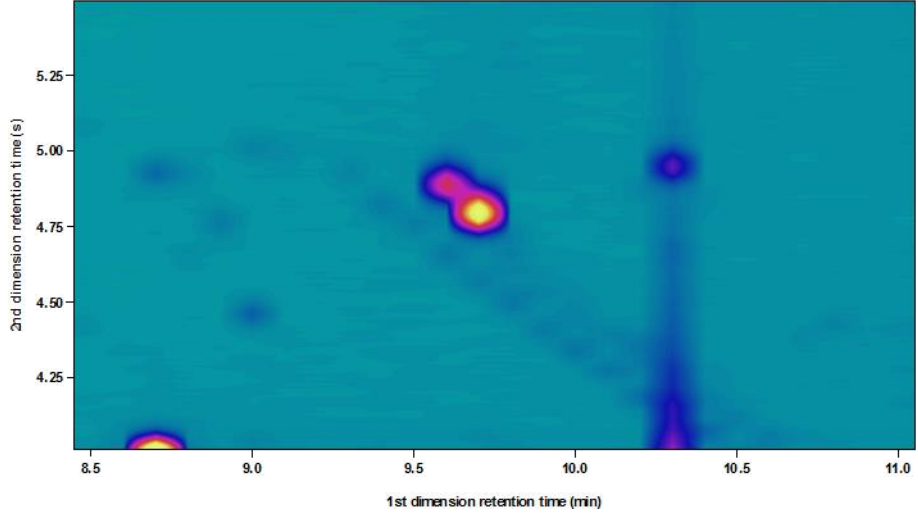
Şekil C.25 : Kekik uçucu yağının kısmi 2D kromatogramı (MAA, 12 kGy).



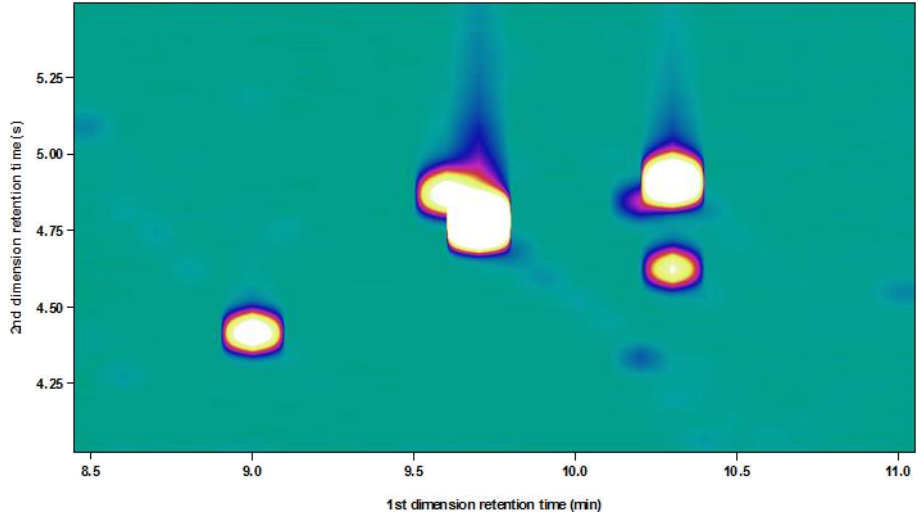
Şekil C.26 : Kekik uçucu yağının kısmi 2D kromatogramı (AA, 12 kGy).



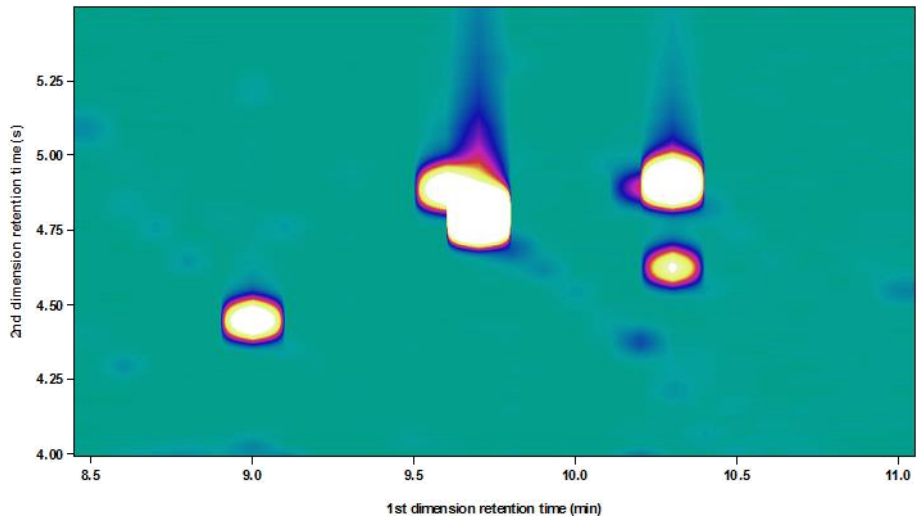
Şekil C.27 : Kekik uçucu yağının kısmi 2D kromatogramı (MAA, 17 kGy).



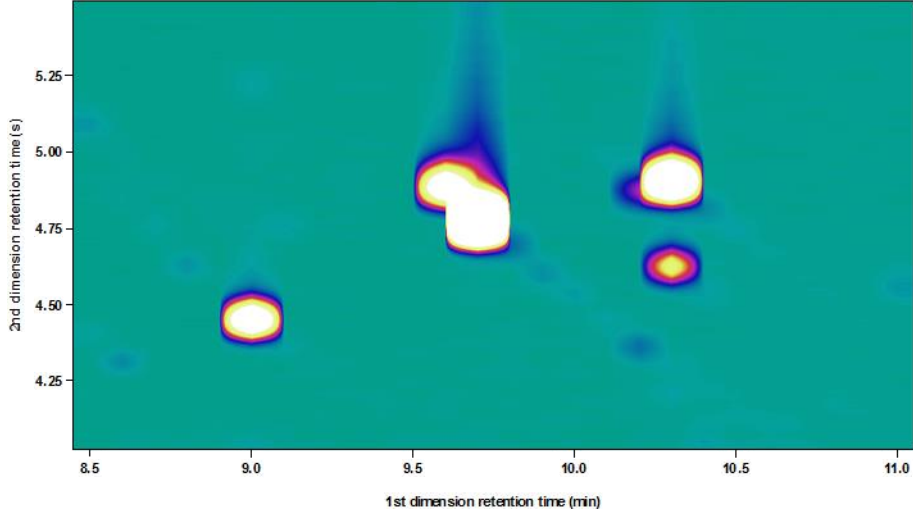
Şekil C.28 : Kekik uçucu yağının kısmi 2D kromatogramı (AA, 17 kGy).



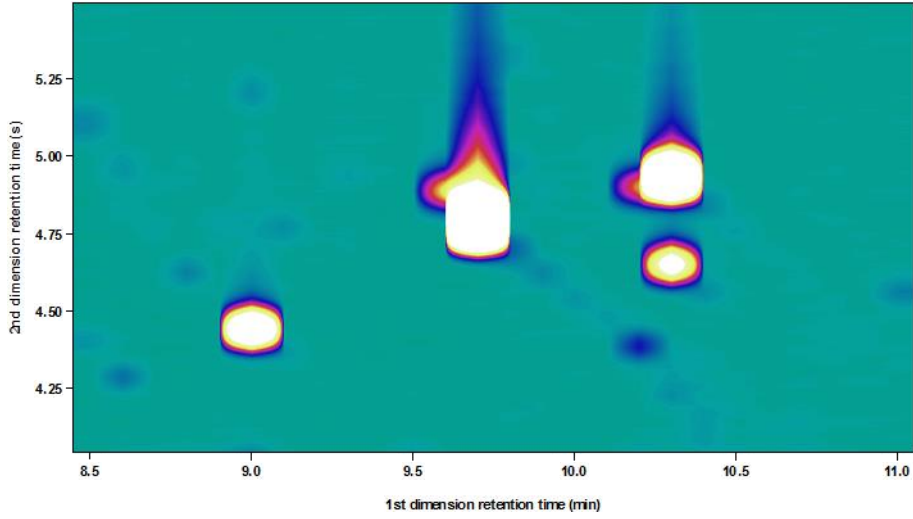
Şekil C.29 : Kimyon uçucu yağının kısmi 2D kromatogramı (MAA, 0 kGy).



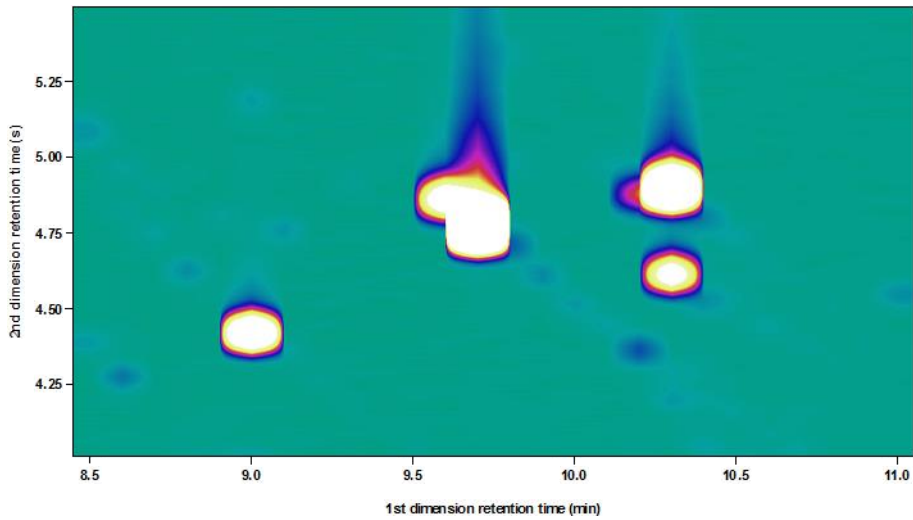
Şekil C.30 : Kimyon uçucu yağının kısmi 2D kromatogramı (AA, 0 kGy).



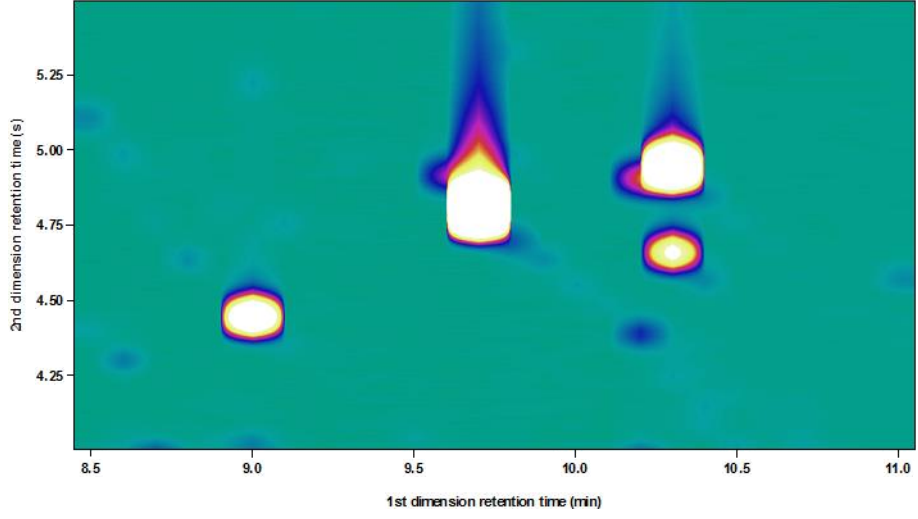
Şekil C.31 : Kimyon uçucu yağının kısmi 2D kromatogramı (MAA, 7 kGy).



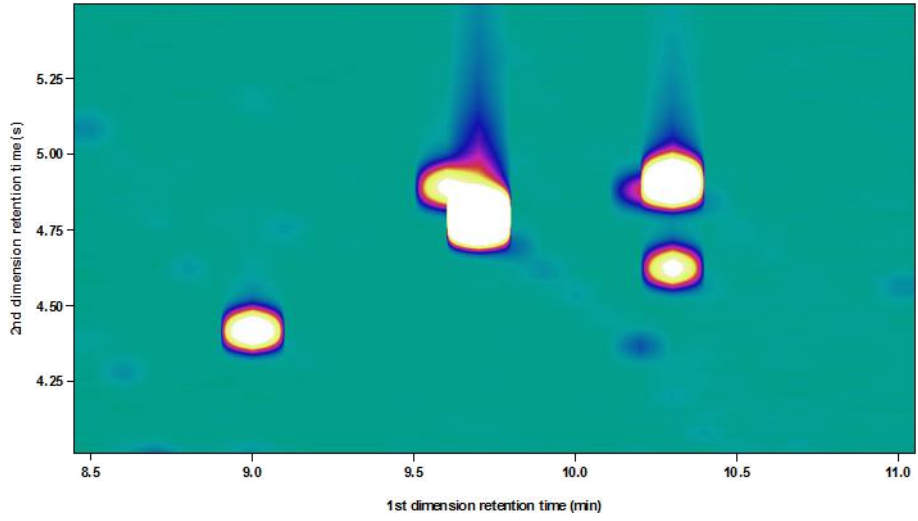
Şekil C.32 : Kimyon uçucu yağının kısmi 2D kromatogramı (AA, 7 kGy).



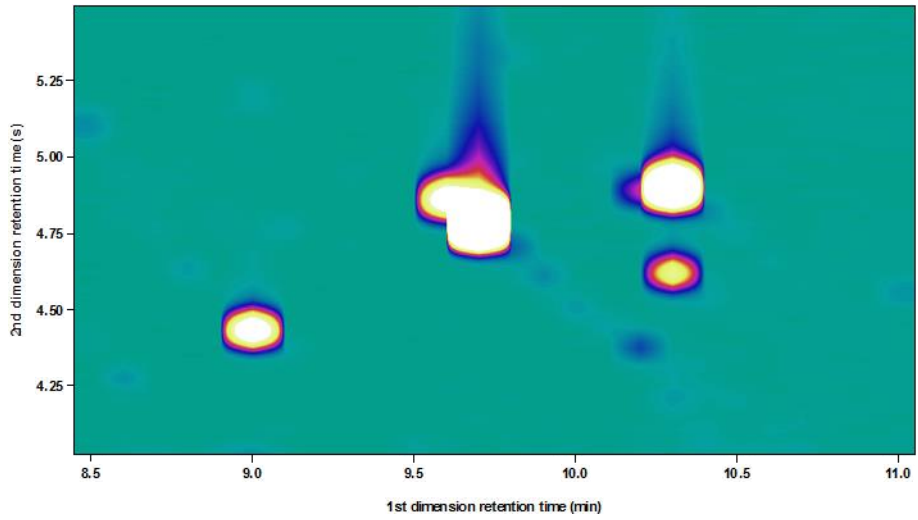
Şekil C.33 : Karabiber uçucu yağının kısmi 2D kromatogramı (MAA, 12 kGy).



Şekil C.34 : Kimyon uçucu yağının kısmi 2D kromatogramı (AA, 12 kGy).



Şekil C.35 : Kimyon uçucu yağının kısmi 2D kromatogramı (MAA, 17 kGy).



Şekil C.36 : Kimyon uçucu yağının kısmi 2D kromatogramı (AA, 17 kGy).

## EK D

Ad-Soyad:  
Tarih:

**DUYUSAL ANALİZ - KEKİK**

Size sunulmuş kekik örneklerini sırayla karakteristik koku, renk yoğunluğu, ve genel beğeni açısından skala yardımıyla değerlendiriniz.

**Koku:**  
Skala: 1. Çok zayıf (koku kaybı fazla), 9: Çok yoğun (koku kaybı yok)

Örnek no	01	02	03	04	05	06	07	08	09
	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

**Renk yoğunluğu:**  
Skala: 1: Çok zayıf (renk kaybı fazla), 9: Çok güçlü (renk kaybı yok)

Örnek no	01	02	03	04	05	06	07	08	09
	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

**Tüm izlenim:**  
Skala: 1: Hiç beğenmedim, 5: Ne beğendim ne beğenmedim, 9: Çok beğendim

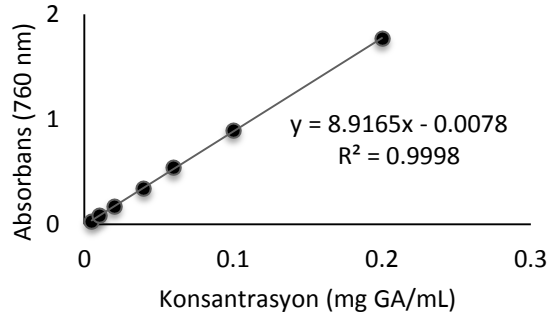
Örnek no	01	02	03	04	05	06	07	08	09
	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

**Yorumlar:**

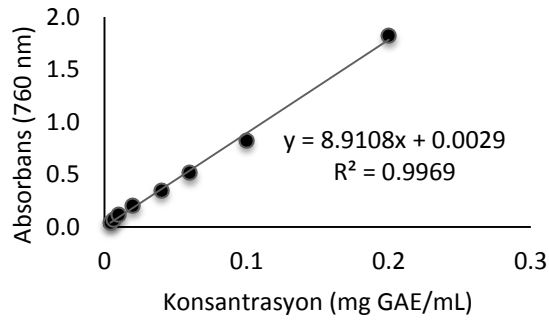
Şekil D.1 : Duyusal analizlerde kullanılan form örneği.



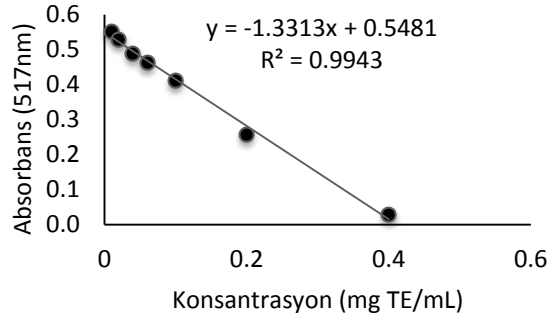
## EK E



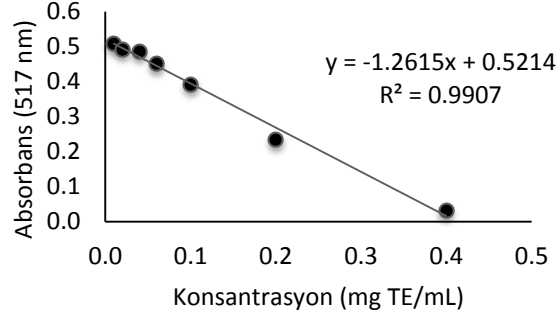
Şekil E.1 : Uçucu yağların toplam fenolik madde analizlerinde kullanılan kalibrasyon eğrisi.



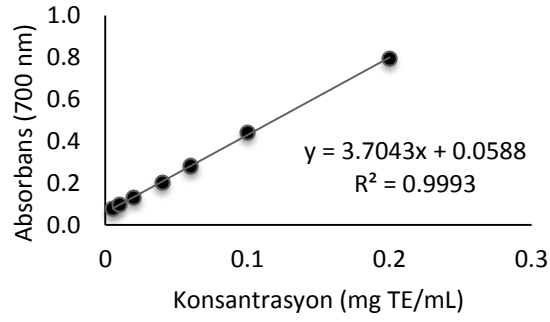
Şekil E.2 : Metanol ekstraktlarının toplam fenolik madde analizlerinde kullanılan kalibrasyon eğrisi.



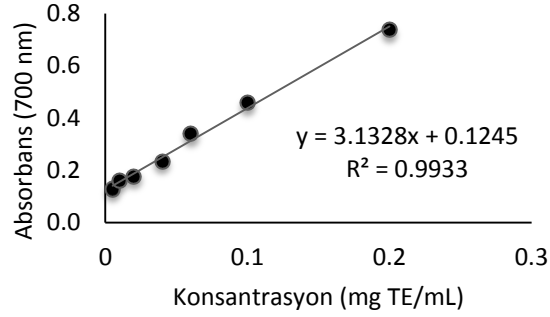
Şekil E.3 : Uçucu yağların DPPH analizlerinde kullanılan kalibrasyon eğrisi.



Şekil E.4 : Metanol ekstraktlarının DPPH analizlerinde kullanılan kalibrasyon eğrisi.



Şekil E.5 : Uçucu yağların FRAP analizlerinde kullanılan kalibrasyon eğrisi.



Şekil E.6 : Metanol ekstraktlarının FRAP analizlerinde kullanılan kalibrasyon eğrisi.

## ÖZGEÇMİŞ

**Ad-Soyad** : Celale Kırkın  
**Doğum Tarihi ve Yeri** : 1983, Akseki  
**E-posta** : celalek@gmail.com

### ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2006, İstanbul Teknik Üniversitesi, Kimya-Metalurji Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü
- **Yüksekisans** : 2009, İstanbul Teknik Üniversitesi, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, Gıda Mühendisliği Programı

### MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLER:

- 2006-2015 yılları arasında İstanbul Teknik Üniversitesi, Gıda Mühendisliği Bölümü'nde araştırma görevlisi olarak çalıştı.
- 2012-2013 yılları arasında Monash Üniversitesi, Kimya Bölümü'nde misafir doktora öğrencisi olarak araştırma yaptı.
- 2012-2013 yılları arasında İstanbul Teknik Üniversitesi ve Tinçel Kültür Vakfı tarafından yurtdışı araştırma bursu aldı.
- 2009-2015 yılları arasında Tübitak Yurtiçi Doktora Bursu aldı.

### DOKTORA TEZİNDEN TÜRETİLEN YAYINLAR, SUNUMLAR VE PATENTLER:

- **Kirkin, C.**, Gunes, G., 2015. Antioxidant Properties of Black Pepper, Cumin, Rosemary and Thyme as Affected by Gamma-Irradiation and Modified Atmosphere Packaging. *12<sup>th</sup> International Congress on Engineering and Food (ICEF12)*, June 14-18, 2015 Quebec City, Canada.
- **Kirkin, C.**, Mitrevski, B., Gunes, G., Marriott, P.J., 2014. Combined Effects of Gamma-Irradiation and Modified Atmosphere Packaging on Quality of Some Spices. *Food Chemistry*, 154, 255-261.
- **Kirkin, C.**, Mitrevski, B., Gunes, G., Marriott, P.J., 2014. Essential Oil Analysis of Irradiated Spices Using Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography. *ChemPlusChem*, 79, 798-803.

- **Kirkin, C.**, Gunes, G., Mitrevski, B., Marriott, P.J., 2014. Effects of Gamma-Irradiation and Modified Atmosphere Packaging on Quality of Black Pepper and Cumin. *2<sup>nd</sup> International Congress on Food Technology*, November, 5-7, 2014 Kuşadası, Turkey.
- **Kirkin, C.**, Mitrevski, B., Gunes, G., Marriott, P.J., 2014. Comprehensive two-dimensional gas chromatography for the analysis of irradiated spices. *38<sup>th</sup> International Symposium on Capillary Chromatography and 11<sup>th</sup> GCxGC Symposium*, May 18-23, 2014 Riva del Garda, Italy.
- **Kirkin, C.**, Gunes, G., Marriott, P., 2012. The influence of gamma irradiation and modified atmosphere packaging on essential oil yield of various spices. *20<sup>th</sup> Annual Research and Development Topics Conference 2012*, December 11-14, 2012 Geelong, VIC, Australia.

#### **DİĞER YAYINLAR, SUNUMLAR VE PATENTLER:**

- **Kirkin, C.**, Gunes, G., 2014. Effects of Gamma-Irradiation on the Quality of Spices. *IUFoST 11<sup>th</sup> World Congress of Food Science and Technology & Expo*, August 17-21, 2014 Montreal, Canada.
- **Kirkin, C.**, Gunes, G., Kilic-Akyilmaz, M., 2013. Preservation of Precut White Cheese by Modified Atmosphere Packaging. *International Journal of Dairy Technology*, 66, 576-586.
- Gunes, G., **Kirkin, C.**, 2012. Design of Modified and Controlled Atmospheres. In: *Handbook of Food Process Design*, Eds. Rahman, M.S., Ahmed, J., pp. 1340-1368, Blackwell Publishing Limited, UK.
- **Kirkin, C.**, Gunes, G., 2011. Combination of Modified Atmosphere Packaging and Irradiation in Food Preservation. *Novel Approaches in Food Industry, International Food Congress*, May 26-29, 2011 Izmir, Turkey.
- **Kirkin, C.**, Gunes, G., Akyilmaz, M.K., 2010. Modified Atmosphere Packaging Affects Texture, Color, and Sensory Quality of Pre-Cut Fresh and Aged White Cheese. *2010 IFT Annual Meeting*, July 17-21, 2010 Chicago, USA.
- **Kirkin, C.**, Gunes, G., Akyilmaz M.K., 2009. Modifiye Atmosferde Ambalajlamanın Doğranmış Beyaz Peynirin Kalitesine Etkileri. *Ambalaj 2009 Sempozyumu*, Ekim 13-14, 2009 İzmir.
- Gunes, G., **Kirkin, C.**, 2009. Gıdaların Modifiye Atmosferde Ambalajlanması. *Ambalaj 2009 Sempozyumu*, Ekim 13-14, 2009 İzmir.
- **Kirkin, C.**, Gunes, G., 2009. Işınlama ve Modifiye Atmosferde Paketlemenin Köftelerin Doku Özelliklerine Etkisi. *II. Geleneksel Gıdalar Sempozyumu*, Mayıs 27-29, 2009 Van.
- **Kirkin, C.**, Gunes, G., Akyilmaz, M.K., 2009. Modifiye Atmosferde Paketlemenin Dilimlenmiş Taze Beyaz Peynirin Kalitesine Etkisi. *Pamukkale Süt ve Süt Ürünleri Sempozyumu*, Mayıs 21-23, 2009 Denizli.
- **Kirkin, C.**, Gunes, G., Akyilmaz, M.K., 2009. Microbial and Chemical Qualities of Pre-Cut Aged White Cheese under Modified Atmospheres. *SAFE Consortium 2<sup>nd</sup> International Congress on Food Safety*, April 26-29, 2009 Girona, Spain.

- **Kirkin, C.,** Gunes, G., Kilic, M., 2008. Quality of Pre-Cut White Cheese as Affected by Modified Atmosphere Packaging. *First European Food Congress*, November 4-9, 2008 Ljubljana, Slovenia.