

MAHLEP PÜRESİNİN KIZILÖTESİ IŞINIM İLE KURUTULMASI İŞLEMİNDE ANTOSİYANİN, FENOLİK MADDE VE ANTIOKSİDAN KAPASİTE DEĞİŞİM KİNETİĞİ

İzzet Türker, Hilal İşleroğlu*

Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi,
Gıda Mühendisliği Bölümü, Tokat, Türkiye

Geliş / Received: 21.02.2017; Kabul / Accepted: 27.04.2017; Online baskı / Published online: 13.05.2017

Türker, İ, İşleroğlu, H. (2017). Mahlep püresinin kızılötesi ışınlama ile kurutulması işleminde antosiyanin, fenolik madde ve antioksidan kapasite değişim kinetiği. *GIDA* (2017) 42 (4): 422-430 doi: 10.15237/gida.GD17034

Öz

Bu çalışmada, mahlep püresi farklı sıcaklıklarda kızılötesi ışınlama ile kurutulmuş toplam antosiyanin, toplam fenolik madde ve antioksidan kapasitenin kuruma işlemi sırasında değişim kinetiği belirlenmiştir. Toplam antosiyanin, fenolik madde ve antioksidan kapasite için birinci derece reaksiyon kinetiği oluşturularak reaksiyon hız sabitleri (k , dak^{-1}) 50-90°C sıcaklık aralığında belirlenmiş, yarı ömür süreleri ($t_{1/2}$) ve aktivasyon enerjileri (E_a) hesaplanmıştır. Ayrıca farklı koşullarda kurutulmuş örneklerin renk değişimleri belirlenerek toplam antosiyanin, fenolik madde ve antioksidan kapasitedeki değişim ile ilişkilendirilmiştir. Elde edilen verilere göre toplam antosiyanin, fenolik madde ve antioksidan kapasite için hız sabitleri sırasıyla 0.003-0.021, 0.001-0.006 ve 0.0009-0.005 dak^{-1} aralığında hesaplanmıştır. Toplam antosiyanin parçalanma reaksiyonlarının yarı ömür sürelerinin, fenolik madde ve antioksidan kapasite yarı ömür sürelerinden daha düşük olduğu belirlenmiştir. Aktivasyon enerjileri ise toplam antosiyanin, fenolik madde ve antioksidan kapasite için sırasıyla 48.46, 41.86 ve 37.42 kJ/mol olarak tespit edilmiştir.

Anahtar kelimeler: Mahlep püresi, antosiyanin, fenolik madde, antioksidan kapasite, kızılötesi ışınlama

KINETICS OF ANTHOCYANINS, PHENOLIC COMPOUNDS AND ANTIOXIDANT CAPACITY CHANGES OF MAHALEB PUREE IN INFRARED DRYING PROCESS

Abstract

In this study, the kinetics of total anthocyanins, total phenolic compounds and antioxidant capacity changes in mahaleb puree were determined during an infrared drying process at different temperatures. Reaction rate constants, half-life times ($t_{1/2}$) and activation energies (E_a) for total anthocyanins, phenolic compounds and antioxidant capacity were calculated using first order reaction kinetics at 50-90°C. Additionally, color changes of the samples dried at different conditions were determined and correlated with the total anthocyanins, phenolic compounds and antioxidant capacity changes. According to the results, the reaction rate constants (k , min^{-1}) for total anthocyanins, phenolic compounds and antioxidant capacity were calculated in the range of 0.003-0.021, 0.001-0.006 and 0.0009-0.005 min^{-1} , respectively. It was observed that the half-life times of anthocyanin degradation reactions were lower than that of the phenolic compounds and antioxidant capacity. Activation energies for the total anthocyanins, phenolic compounds and antioxidant capacity were determined as 48.46, 41.86 and 37.42 kJ/mol, respectively.

Keywords: Mahaleb puree, anthocyanin, phenolic compounds, antioxidant capacity, infrared radiation

* Yazışmalardan sorumlu yazar / Corresponding author;

✉ hilal.isleroglu@gop.edu.tr,

☎ (+90) 356 252 1616/2888,

☎ (+90) 356 252 1729

GİRİŞ

Mahlep (*Prunus mahaleb* L.), *Rosaceae* familyasına ait, ülkemizin bazı bölgelerinde doğal olarak yetişen, ağaç veya büyük çalı formunda bir bitkidir (Darıcı vd., 2016). Salkım halinde yetişen, küçük, küresel ve yüzeyi düz olan mahlep meyvesi tam olgunlaştığında koyu kırmızı veya siyah renkte olup, ekşi ve buruk bir tada sahiptir (Özbey vd., 2011). Mahlep meyvesi, antioksidan aktiviteye sahip fenolik bileşikler ve özellikle antosiyaninler bakımından oldukça zengin olması nedeniyle sağlık açısından olumlu özellikler taşımaktadır (Gerardi vd., 2016). Mahlep gibi yüksek oranda antosiyanin içeren ürünlerin tüketimi ile kalp krizi, şeker hastalığı, sinir sistemi hastalıkları ve kanser gibi kronik rahatsızlıkların önüne geçilebilmekte veya etkileri en aza indirilebilmektedir (Wallace, 2011; Tsuda, 2012).

Gıda endüstrisinde farklı kullanım alanları olan mahlep, meyve barları, meyve cipsleri veya pestil gibi sağlıklı atıştırma ürünü formülasyonlarında kullanım potansiyeline sahiptir. Meyve barları; meyve pulplarının, meyve tozlarının veya meyve pürelere şeker ve çeşitli katkı maddeleri (maltodekstrin, pektin, nişasta, sitrik asit gibi) ile karıştırılarak ince bir katman halinde kurutulması ve bu katmanların birleştirilerek uygun boyutlarda kesilmesi ile elde edilen, mineral madde, lif ve antioksidan bileşikler bakımından taze meyvelere göre daha konsantre ürünlerdir (Vijayanand vd., 2000; Orrego vd., 2014). Bu tarz ürünlerin kurutulmasında kullanılacak olan kurutma yöntemi ve kurutma işleminde sıcaklık-süre ilişkisi hem ürünün dokusal özellikleri hem de ürünündeki antosiyaninler gibi fenolik bileşiklerin parçalanması açısından oldukça önemlidir. Literatürde farklı gıdaların kurutulması işleminde antioksidan özelliklerin değişim kinetiği ile ilgili birçok çalışma bulunmaktadır ve yapılan çalışmalarda değişim reaksiyonları genellikle birinci derece reaksiyon kinetiği kullanılarak açıklanmıştır (Piga vd., 2003; Di Scala ve Crapiste, 2008; Mrad vd., 2012; Vega-Gálvez vd., 2012; Zhou vd., 2016). Ancak mahlep püresinin kurutulması işleminde toplam antosiyanin, fenolik madde içeriği ve antioksidan kapasitenin değişim kinetiğinin belirlendiği veya kızılötesi ışınlama ile kurutulduğu herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır. Kızılötesi ışınlamanın, ürüne hızlı şekilde nüfuz edebilmesi, önemli oranda enerji tasarrufu sağlaması

ve besinsel kayıpların konvansiyonel yöntemlere oranla daha düşük olması gibi avantajları sayesinde meyve barları gibi sağlıklı atıştırma ürünlerinin üretiminde alternatif olarak kullanılabilmesi düşünülmektedir (Nowak ve Lewicki, 2004; Özkoç, 2010; Pawar ve Pratapa, 2015; Riadh vd., 2015).

Bu çalışmada, farklı sıcaklık ve sürelerde kızılötesi ışınlama ile kurutulan mahlep püresinin, toplam antosiyanin, fenolik madde ve antioksidan kapasite değişim kinetiği oluşturularak kinetik sabitler belirlenmiş ve ayrıca farklı kurutma koşullarında renk değişimi değerleri antioksidan özelliklerdeki değişim ile ilişkilendirilmiştir.

MATERYAL VE YÖNTEM

Materyal

Yapılan tüm analizlerde ticari olarak satın alınan, sadece meyve içeren ve başlangıç nem içeriği 3.55 ± 0.05 kg su/kg kuru madde olan siyah mahlep (*Prunus mahaleb* L.) püresi kullanılmıştır.

Kurutma işlemleri

Mahlep püresi örnekleri kızılötesi nem tayin cihazı (Shimadzu, MOC63U) kullanılarak 5 farklı sıcaklıkta (50, 60, 70, 80, 90°C) ve her sıcaklıkta 5 farklı sürede ince tabaka halinde kurutulmuştur. Kurutma işlemlerinde kullanılan cihazda ısıtma işlemi bir adet 400 W halojen lamba ile gerçekleştirilmiş olup cihazın ısıtıcı sıcaklık aralığı 50-200°C, maksimum kurutma kapasitesi 60 g ve güç tüketimi 430 VA'dır. Kurutma işlemleri, 14 g örnek kullanılarak her sıcaklıkta farklı sürelerde sonlandırılmış ve son nem içerikleri (kg su/kg KM) her sıcaklıkta belirlenen denge nem değerleri kullanılarak hesaplanmıştır. Tüm kurutma işlemleri iki tekerrürlü olacak şekilde gerçekleştirilmiştir. Kurutulan örnekler analizler yapılncaya kadar -80°C'de saklanmıştır.

Toplam antosiyanin miktarının belirlenmesi

Farklı sıcaklık ve sürelerde kurutulan mahlep püresi örneklerinin toplam antosiyanin içeriği pH diferansiyel metodu kullanılarak belirlenmiştir (Giusti ve Wrolstad, 2000). 1 gram mahlep püresi örneği 10 ml asidik etanol ile karıştırılmış ve örneklere oda sıcaklığında 3 saat süre ile ekstraksiyon işlemi uygulanmıştır. Ekstraksiyon sonunda tüm örnekler 6000 rpm hızında 15 dakika santrifüj

edilmiş ve berrak kısımlar toplanmıştır. 0.2 ml örnek, pH 1.0 için 3.8 ml KCl çözeltisi ile, pH 4.5 için 3.8 ml CH₃COONa çözeltisi ile karıştırılarak oda sıcaklığında 15 dakika inkübasyona bırakılmıştır. İnkübasyon süresi sonunda örneklerin absorbansları 510 ve 700 nm dalga boylarında ayrı ayrı ölçülerek kaydedilmiştir. Örneklerin absorbans değerlerinden elde edilen A değeri Eşitlik (1), toplam antosiyanin konsantrasyonu ise Eşitlik (2) ile hesaplanmış ve mg siyanidin-3-O-glukosid/100 g kuru örnek cinsinden belirlenmiştir.

$$A = (A_{510} - A_{700})_{pH1.0} - (A_{510} - A_{700})_{pH4.5} \quad 1$$

$$C = \frac{(A \times M_w \times D_f \times 1000)}{\epsilon} \quad 2$$

Burada, A₅₁₀ ve A₇₀₀ 510 ve 700 nm dalga boylarında okunan absorbans değerlerini, C, antosiyanin konsantrasyonunu (mg siyanidin-3-O-glukosid/100 g kuru örnek), M_w siyanidin-3-O-glukosid'in moleküler ağırlığını (449.2 g/gmol), D_f seyreltme faktörünü ve ε ise sönmüleme katsayısını (28800) ifade etmektedir.

Toplam fenolik madde miktarının belirlenmesi

Farklı koşullarda kurutulan mahlep püresi örneklerinin toplam fenolik madde içeriği Folin-Ciocalteu yöntemine göre belirlenmiştir (Öztürk vd., 2014). 1 gram örnek 10 ml distile su ile karıştırılarak oda sıcaklığında 3 saat ekstrakte edilmiştir. Ekstraksiyon sonrasında örnekler santrifüj edilmiş (6000 rpm, 15 dakika) ve berrak kısımlar toplanmıştır. 40 µl örnek, 1.96 ml distile su ve 1 ml Folin-Ciocalteu çözeltisi ile karıştırılmıştır. Elde edilen karışıma %2 (w/v) 2 ml Na₂CO₃ eklenmiş ve örnekler 2 saat süre ile karanlık bir ortamda inkübasyona bırakılmıştır. İnkübasyon süresi sonunda örneklerin absorbansı 760 nm dalga boyunda ölçülerek toplam fenolik madde içeriği mg gallik asit/g kuru örnek olarak hesaplanmıştır.

Antioksidan kapasitenin belirlenmesi

Farklı koşullarda kurutulan mahlep püresi örneklerinde antioksidan kapasite tayini 2,2 difenil-1-pikrilhidrazil (DPPH) serbest radikali kullanılarak gerçekleştirilmiştir. 1 gram örnek 10 ml distile su ile oda sıcaklığında 3 saat ekstrakte edildikten sonra santrifüj işlemi uygulanarak (6000 rpm, 15 dakika) berrak kısımlar toplanmıştır.

20 µl örnek, 80 µl distile su ve 3.9 ml DPPH çözeltisi (0.1 mmol/l metanol) ile karıştırılarak karanlık ortamda 30 dakika inkübasyona bırakılmıştır. İnkübasyon süresi sonunda örneklerin absorbansı 515 nm dalga boyunda belirlenmiştir. Örneklerin antioksidan kapasitesi Troloks eşdeğeri olarak µmol Troloks/g kuru örnek cinsinden ifade edilmiştir (Saavedra vd., 2017).

Antosiyanin, fenolik madde ve antioksidan kapasite değişim kinetiği

Kızılötesi ışınım ile farklı sıcaklık ve sürelerde kurutulan örneklerde toplam antosiyanin, fenolik madde ve antioksidan kapasitenin değişimi birinci derece reaksiyon kinetiği (Eşitlik 3) kullanılarak açıklanmıştır.

$$C = C_0 \exp(-kt) \quad 3$$

Burada, C₀ başlangıç toplam antosiyanin, fenolik madde veya antioksidan kapasiteyi temsilen Troloks konsantrasyonunu, C kurutma işlemleri sonundaki toplam antosiyanin, fenolik madde veya antioksidan kapasiteyi temsilen Troloks konsantrasyonunu, k (dak⁻¹) ise birinci derece reaksiyon hız sabitini ifade etmektedir. Toplam antosiyanin, fenolik madde ve antioksidan kapasite için her bir kurutma sıcaklığında yarı ömür (t_{1/2}) süresi Eşitlik (4) ile hesaplanmıştır.

$$t_{1/2} = -\ln \frac{0.5}{k} \quad 4$$

Toplam antosiyanin, fenolik madde ve antioksidan kapasitedeki değişim reaksiyonlarının sıcaklığa bağımlılık düzeyi Arrhenius eşitliği ile açıklanmıştır (Eşitlik 5).

$$k = k_0 e^{\left(\frac{E_a}{RT}\right)} \quad 5$$

Burada, k₀ (dak⁻¹) frekans faktörünü, E_a aktivasyon enerjisini (kJ/mol), R ideal gaz sabitini (J/mol.K) ve T ise sıcaklığı (K) ifade etmektedir.

Renk değişiminin belirlenmesi

Kurutma işlemleri sonucunda mahlep püresi örneklerinin renk değerleri (L*, a*, b*), her örnekte dört farklı noktadan olacak şekilde ölçülmüş (Minolta Chromometer CR-300) ve renk değişimi değerleri (ΔE) Eşitlik (6) kullanılarak hesaplanmıştır (CIE, 1978).

$$\Delta E = \sqrt{(L^* - L_0^*)^2 + (a^* - a_0^*)^2 + (b^* - b_0^*)^2} \quad 6$$

Burada, L_0^* , a_0^* ve b_0^* değerleri örneklerin başlangıç renk değerlerini, L^* , a^* ve b^* değerleri ise farklı koşullarda kurutma işlemi uygulanan örneklerin renk değerlerini göstermektedir.

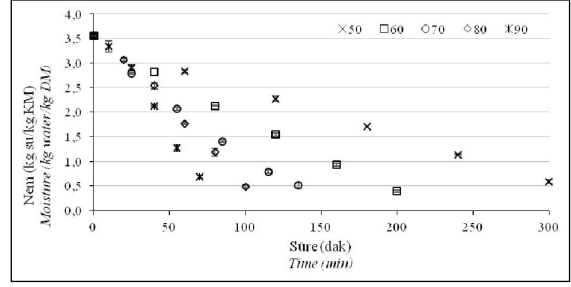
Veri analizi

Tüm koşullarda kurutma işlemleri iki tekerrür olarak gerçekleştirilmiş ve kimyasal analizler her iki tekerrürden iki paralel olacak şekilde yapılmıştır. Standart sapma değerleri, regresyon katsayısı (R^2) ve kinetik katsayılar doğrusal regresyon analizi ile Microsoft Office Excel 2016 kullanılarak hesaplanmıştır. Kinetik modellerin uygunluğu regresyon katsayısı (R^2) ve bağıl yüzde sapma (%P, Eşitlik 7) kullanılarak belirlenmiştir. Renk değişimi değerleri ile toplam antosiyanin, fenolik madde veya antioksidan kapasite arasındaki ilişki Pearson korelasyon katsayıları %95 güven aralığında belirlenerek açıklanmıştır. Katsayılar SPSS 22.0 paket programı kullanılarak belirlenmiştir.

Burada, C_{ti} değerleri modelden tahminlenen toplam antosiyanin, fenolik madde veya antioksidan kapasiteyi temsilen Troloks konsantrasyonunu, C_{di} değerleri deneysel toplam antosiyanin, fenolik madde veya antioksidan kapasiteyi temsilen Troloks konsantrasyonunu, N ise toplam veri sayısını ifade etmektedir.

SONUÇ VE TARTIŞMA

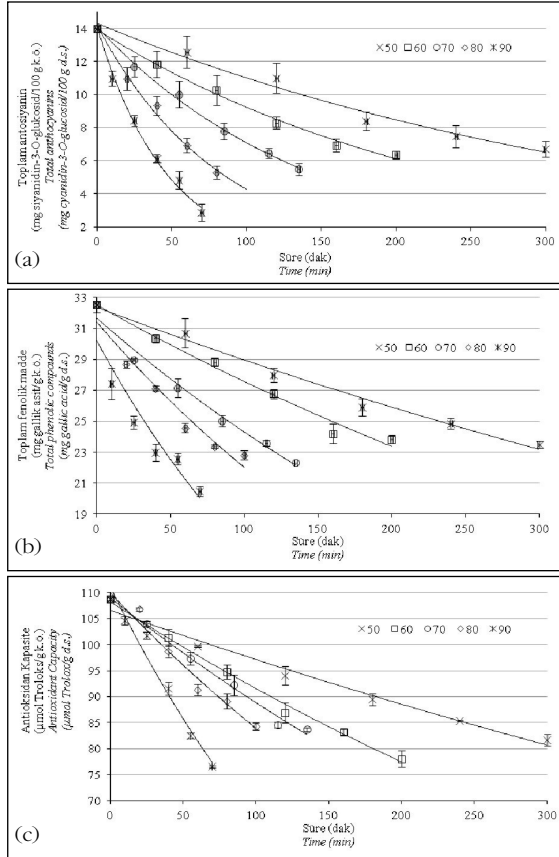
Ortalama başlangıç nem içeriği 3.55 ± 0.05 kg su/kg KM olan mahlep püresi örneklerinin farklı sıcaklıklarda kurutma süreleri belirlenirken hemen hemen aynı nem içeriğine (0.532 ± 0.09 kg su/kg KM) ulaşma süreleri göz önüne alınmış ve kurutma işlemleri her sıcaklıkta farklı sürelerde olacak şekilde sonlandırılmıştır. Farklı koşullarda kurutulan örnekler için sonuç nem içerikleri Şekil 1'de gösterilmiştir. Yüksek kurutma sıcaklıklarında aynı nem içeriğine ulaşmak için gerekli olan sürenin daha kısa olduğu gözlenmiştir. 90°C kurutma sıcaklığında sonuç nem içeriğine ulaşmak için gereken sürenin, 50°C kurutma sıcaklığında aynı sonuç nem değerine ulaşmak için gerekli süreden yaklaşık 4.3 kat daha kısa olduğu belirlenmiştir.



Şekil 1. Farklı koşullarda kurutulan örneklerin nem içerikleri
Figure 1. Moisture content of the samples dried at different conditions

Azalan nem içeriklerinde elde edilen örneklerin toplam antosiyanin, fenolik madde ve antioksidan kapasite değerleri belirlenmiş ve Şekil 2'de gösterilmiştir. Kurutulan örneklerin toplam antosiyanin, fenolik madde ve antioksidan kapasite değerlerinin tüm sıcaklıklarda artan işlem süresi ile birlikte azaldığı belirlenmiştir. 90°C'de 70 dakika süre ile kurutma uygulanan örneklerin toplam antosiyanin, fenolik madde içerikleri ve antioksidan kapasitelerindeki azalışın, 50°C'de 300 dakika süre ile kurutulan örnekler göre sırasıyla yaklaşık % 27, % 9 ve % 5 daha fazla olduğu tespit edilmiştir.

Kurutma süresine bağlı olarak toplam antosiyanin, fenolik madde ve antioksidan kapasitenin değişimi birinci derece reaksiyon kinetiği ile açıklanmış ve değişim reaksiyonlarına ait reaksiyon hız sabitleri (k , dak⁻¹) Çizelge (1)'de verilmiştir. Değişim kinetiğini açıklayan birinci derece kinetik modelin uygun olarak kabul edilebilmesi için bağıl yüzde sapma değerleri (%P) hesaplanmış (İsleroglu vd., 2012) ve tüm koşullarda %10'un altında olduğu belirlenmiştir (Çizelge 1). Şekil 2'de tüm değişim reaksiyonları için, birinci derece reaksiyon kinetiği ile modelden tahminlenen değerler de ayrıca gösterilmiş ve deneysel veriler ile uyumlu olduğu belirlenmiştir. Isıl işlem uygulanan farklı gıdalarda işlem süresine bağlı olarak toplam antosiyanin, fenolik madde miktarı ve antioksidan kapasitenin birinci derece reaksiyon kinetiğine uygun olarak azaldığı farklı çalışmalarda da bulgulanmıştır (Ahmed vd., 2004; Reyes ve Cisneros-Zevallos, 2007; Sadilova vd., 2007; Wang ve Xu, 2007; Kechinski vd., 2010; Nayak vd., 2011a; Henrquez vd., 2014; Öztürk vd., 2014). Yapılan bir çalışmada, kırmızı biberin sıcak hava ve kızılötesi ışınım ile kurutulması iş-



Şekil 2. Toplam antosiyanin, fenolik madde ve antioksidan kapasite değerleri, (a) antosiyanin, (b) fenolik madde, (c) antioksidan kapasite (çizgiler modelden tahminlenen değerleri temsil etmektedir)

Figure 2. Total anthocyanins, phenolic compounds and antioxidant capacity values, (a) anthocyanins, (b) phenolic compounds, (c) antioxidant capacity (lines represents the predicted values)

leminde toplam fenolik madde ve antioksidan kapasitenin kurutma süresi ve sıcaklıktaki artış ile azaldığı belirlenmiş ve değişim birinci derece reaksiyon kinetiği ile açıklanmıştır. Ancak sıcak

hava ile kurutma işleminde uzun işlem sürelerinde fenolik madde miktarında artış gözlenmiş ve bu durum hücre yapısının parçalanması sebebiyle fenolik bileşiklerin açığa çıkmasına bağlanmış, kızılötesi ışınım ile kurutma işleminde ise herhangi bir artış görülmemiştir (Zhou vd., 2016). Toplam antosiyanin, fenolik madde ve antioksidan kapasitenin değişimine ait kinetik hız sabitlerinin (k , dak^{-1}) artan sıcaklık ile arttığı belirlenmiştir (Çizelge 1). Kinetik sabitteki bu artış, parçalanma hızlarının sıcaklık ile arttığının bir ifadesidir. Fenolik madde ve antioksidan kapasitedeki değişim, pH, su aktivitesi, sıcaklık, süre, oksijen varlığı gibi uygulanan işlem ve depolama koşullarına bağlı olduğu kadar kurutulan materyalin fenolik madde profiline göre de değişkenlik göstermektedir (Nicoli vd., 1999; Seeram vd., 2006; Vega-Gálvez vd., 2012). Antioksidan kapasitedeki azalma, doğal olarak bulunan antioksidan bileşiklerin parçalanmasına bağlı olduğu gibi Maillard reaksiyonlarının başlangıç aşamasında oluşan ve pro-oksidan özellik gösteren ürünlerinin oluşumu ile de ilişkilendirilmiştir (Nayak vd., 2015).

Fenolik madde ve antioksidan kapasite değişimine ait hız sabitlerinin yakın değerlerde olduğu belirlenmiştir (Çizelge 1). Bu durum mahlep püresinde bulunan fenolik bileşiklerin çoğunlukla antioksidan aktiviteye sahip olduğunun bir göstergesidir. Yapılan bazı çalışmalarda ürüne uygulanan işlem sıcaklık ve süresinin artırılması ile birlikte fenolik madde miktarının azalmasına paralel olarak antioksidan kapasitenin de azaldığı belirtilmiştir (Garau vd., 2007; Deepa vd., 2007; Zhou vd., 2016; Saavedra vd., 2017). Ancak bazı çalışmalarda ürüne uygulanan ısı işlem sonucunda fenolik madde miktarı ve antioksidan kapasitede artış belirlenmiştir (Dewanto vd., 2002a; Dewanto

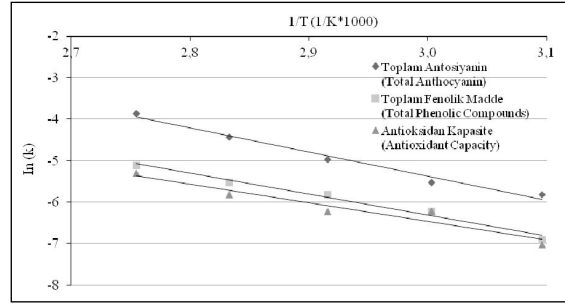
Çizelge 1. Toplam antosiyanin, fenolik madde ve antioksidan kapasitedeki değişime ait kinetik parametreler
Table 1. Kinetic parameters of the total anthocyanins, phenolic compounds and antioxidant capacity changes

Sıcaklık (°C) Temp. (°C)	Toplam Antosiyanin Total Anthocyanins				Toplam Fenolik Madde Total Phenolic Compounds				Antioksidan Kapasite Antioxidant Capacity			
	k	R ²	%P	t _{1/2}	k	R ²	%P	t _{1/2}	k	R ²	%P	t _{1/2}
	(dak ⁻¹) k (min ⁻¹)		P%	(sa) t _{1/2} (h)	(dak ⁻¹) k (min ⁻¹)		P%	(sa) t _{1/2} (h)	(dak-1) k (min ⁻¹)		P%	(sa) t _{1/2} (h)
50	0.003	0.9802	6.16	3.8	0.001	0.9865	2.12	11.5	0.0009	0.9834	1.21	12.8
60	0.004	0.9910	2.28	2.9	0.002	0.9810	3.40	5.8	0.002	0.9946	3.20	5.8
70	0.007	0.9968	1.48	1.7	0.003	0.9838	2.86	3.8	0.002	0.9904	0.69	5.8
80	0.012	0.9914	2.41	0.9	0.004	0.9560	3.28	2.9	0.003	0.9737	2.46	3.9
90	0.021	0.9864	4.69	0.5	0.006	0.9128	4.20	1.9	0.005	0.9728	2.02	2.3

vd., 2002b; Sablani vd., 2010). Bu durum büyük moleküler ağırlıklı fitokimyasalların daha fazla sayıda küçük moleküler ağırlıklı bileşiklere parçalanması ile açıklanabilir (Nayak vd., 2011b). Farklı çalışmalarda ise fenolik madde miktarında düşüş gözlenmesine rağmen antioksidan kapasitede artış gözlenmiştir (Piga vd., 2003; Vega-Gálvez vd., 2009; Natella vd., 2010). Antioksidan kapasitedeki bu artış, gıdada doğal olarak bulunan antioksidanların azalmasına rağmen, proses sırasında antioksidan kapasiteye sahip melanoidinler gibi Maillard reaksiyonlarının ileri aşamalarında oluşan bileşiklerin varlığı ile açıklanmıştır (Vega-Gálvez vd., 2009). Ancak gerçekleştirilen bu çalışmada toplam fenolik madde içeriği ve antioksidan kapasitede, uygulanan kurutma koşullarında herhangi bir artış gözlenmemiştir.

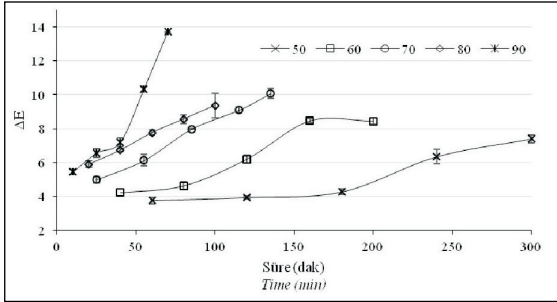
Bir diğer kinetik parametre olan yarı ömür süresi ($t_{1/2}$), ürüne uygulanan işlem sonrasında madde konsantrasyonunun yarıya düşmesi için gereken süredir (Kırca ve Cemeröğlu, 2003). Toplam antosiyanin, fenolik madde ve antioksidan kapasite için $t_{1/2}$ değerleri Çizelge 1'de verilmiştir. Örneklerdeki toplam antosiyaninin yarı ömür süresi kurutma sıcaklığı 50°C'den 90 °C'ye çıkarıldığında ~7 kat azalmıştır. Yapılan bir çalışmada, mahlep meyvesinde bulunan antosiyaninlerin $t_{1/2}$ değerlerinin 60, 70, 80 ve 90°C'de sırasıyla 16.1, 10.5, 7.4 ve 3.8 saat olduğu belirlenmiştir (Öztürk vd., 2014). Yarı ömür sürelerinin aynı sıcaklıklarda daha düşük belirlenmesinin sebebi ısıl işlemin uygulanma şeklidir. Gıdanın nem içeriği antosiyaninlerin stabilitesi için kararlı bir ortamın sağlanması açısından oldukça önemlidir (Nayak vd., 2015). Yarı ömür sürelerinin düşük olarak belirlenmesi, kızılötesi ışınlam ile örnekteki nemin hızlı bir şekilde uzaklaştırılmasının suda çözünen antosiyaninler üzerinde olumsuz bir etki oluşturması ile açıklanabilir. Fenolik madde ve antioksidan kapasitenin yarı ömür sürelerinin kurutma sıcaklığı 50°C'den 90°C'ye çıkarıldığında ~6 kat azaldığı görülmüştür. Tüm kurutma sıcaklıklarında toplam antosiyaninin parçalanması için yarı ömür sürelerinin toplam fenolik madde ve antioksidan kapasite yarı ömür sürelerine göre daha düşük olduğu belirlenmiştir. Bu durum antosiyaninlerin yüksek ısıl duyarlılıkları ile açıklanabilir (Ahmed vd., 2004).

Mahlep püresinin kızılötesi ışınlam ile kurtulması işleminde toplam antosiyanin, fenolik madde ve antioksidan kapasitedeki değişim reaksiyonlarının sıcaklığa bağımlılığı Arrhenius eşitliği ile açıklanmış (Şekil 3) ve aktivasyon enerjileri (E_a) hesaplanmıştır. Aktivasyon enerjileri, toplam antosiyanin için 48.46 kJ/mol, toplam fenolik madde için 41.86 kJ/mol ve antioksidan kapasite için 37.42 kJ/mol olarak belirlenmiştir. Belirlenen aktivasyon enerji değerlerinin literatür ile uyumlu olduğu gözlenmiştir (Wang ve Xu, 2007; Öztürk vd., 2014). Toplam antosiyanin değişimi için elde edilen E_a değerinin, fenolik madde ve antioksidan kapasitedeki değişim için belirlenen değerlerden yüksek olması, antosiyaninlerin parçalanma reaksiyonlarının sıcaklığa bağımlılığının daha fazla olduğunu bir göstergesidir.



Şekil 3. Değişim reaksiyonlarının sıcaklığa bağımlılığı
Figure 3. Temperature dependence of change reactions

Mahlep püresinin 50-90°C sıcaklık aralığında farklı sürelerde kurutulmasının örneklerdeki renk değişimine (ΔE) etkisi belirlenmiştir. Şekil 4'te görüldüğü gibi, kurutma süresinin ve sıcaklığın artırılması ile örneklerdeki renk değişimi artış göstermiştir. Mahlep meyvesinin koyu rengi sahip olduğu antioksidan özelliğe de sahip antosiyaninler gibi fenolik bileşikler ile ilişkilidir (Wu vd., 2004). Kurutma işlemi sırasında örnek rengi ile toplam antosiyanin, fenolik madde ve antioksidan kapasitedeki değişim arasında ilişki kurulabilir. Yapılan çalışmada ΔE değerleri ile toplam antosiyanin, fenolik madde ve antioksidan kapasitedeki değişim arasında negatif bir korelasyon olduğu gözlenmiş ve korelasyon katsayıları sırasıyla -0.901, -0.886 ve -0.718 olarak belirlenmiştir ($P < 0.01$).



Şekil 4. Farklı koşullarda kurutulmuş örnekler için renk değişimleri
Figure 4. Color changes of the samples dried at different conditions

Günümüzde tüketicilerin sağlıklı ürünleri tüketme talepleri göz önüne alındığında yüksek antioksidan kapasiteye sahip mahlep püresinin, meyve barları ve/veya meyve cipsleri gibi atıştırmalık ürünlerin üretiminde potansiyel bir hammadde olabileceği düşünülmektedir. Antioksidan bileşiklerin değişim kinetiğinin belirlenmesi ısı işlemlerinin optimizasyonunda gıdanın besinsel içeriğinin korunması açısından önem taşımaktadır. Elde edilen verilerin mahlep meyvesinin de kullanılabilmesi için yeni alternatif ürünlerin üretiminde işlem parametrelerinin belirlenmesine ışık tutacağı düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- Ahmed, J., Shivhare, U.S., Raghavan, G.S.V. (2004). Thermal degradation kinetics of anthocyanin and visual colour of plum puree. *Eur Food Res Technol*, 218(6): 525-528.
- Commission Internationale de l'Eclairage (CIE), (1978). Recommendations on uniform colorspaces-color equations, psychometric color terms. CIE, Paris., Supplement No.2 to CIE Publ. No.15 (E-1.3.L) 1971/9TC-1-3.
- Darıcı, M., Çelik, Z.D., Cabaroğlu, T. (2016). Mahlep şarabının aroma maddelerinin belirlenmesi. *GIDA*, 41(2): 107-113.
- Deepa, N., Kaur, C., George, B., Singh, B., Kapoor, H.C. (2007). Antioxidant constituents in some sweet pepper (*Capsicum annum* L.) genotypes during maturity. *LWT-Food Sci Technol*, 40(1): 121-129.
- Dewanto, V., Wu, X., Adom, K.K., Liu, R.H. (2002a). Thermal processing enhances the nutritional value of tomatoes by increasing total antioxidant activity. *J Agr Food Chem*, 50(10): 3010-3014.

- Dewanto, V., Wu, X., Liu, R.H. (2002b). Processed sweet corn has higher antioxidant activity. *J Agr Food Chem*, 50(17): 4959-4964.
- Di Scala, K., Crapiste, G. (2008). Drying kinetics and quality changes during drying of red pepper. *LWT-Food Sci Technol*, 41(5): 789-795.
- Garau, M.C., Simal, S., Rossello, C., Femenia, A. (2007). Effect of air-drying temperature on physico-chemical properties of dietary fibre and antioxidant capacity of orange (*Citrus aurantium* v. Canoneta) by-products. *Food Chem*, 104(3): 1014-1024.
- Gerardi, C., Frassinetti, S., Caltavuturo, L., Leone, A., Lecci, R., Calabris, N., Carluccio, M.A., Blando, F., Mita, G. (2016). Anti-proliferative, anti-inflammatory and anti-mutagenic activities of a *Prunus mahaleb* L. anthocyanin-rich fruit extract. *J Funct Foods*, 27: 537-548.
- Giusti, M.M., Wrolstad, R.E. (2000). *Characterization and measurement with UV-visible spectroscopy*. In: *Current Protocols in Food Analytical Chemistry*, S. King (Chief ed.), Unit F2. 2, Ch. 2. Stockton Press, New York, pp. 1-14.
- Henrquez, C., Córdova, A., Almonacid, S., Saavedra, J. (2014). Kinetic modeling of phenolic compound degradation during drum-drying of apple peel by-products. *J Food Eng*, 143: 146-153.
- Isleroglu, H., Kemerli, T., Sakin - Yılmaz, M., Güven, G., Özdekan, Ö., Üren, A., Kaymak - Ertekin, F. (2012). Effect of steam baking on acrylamide formation and browning kinetics of cookies. *J Food Sci*, 77(10): 257-263.
- Kechinski, C.P., Guimarães, P.V.R., Noreña, C.P.Z., Tessaro, I.C., Marczak, L.D.F. (2010). Degradation kinetics of anthocyanin in blueberry juice during thermal treatment. *J Food Sci*, 75(2): 173-176.
- Kırca, A., Cemeroglu, B. (2003). Degradation kinetics of anthocyanins in blood orange juice and concentrate. *Food Chem*, 81(4): 583-587.
- Mrad, N.D., Boudhrioua, N., Kechaou, N., Courtois, F., Bonazzi, C. (2012). Influence of air drying temperature on kinetics, physicochemical properties, total phenolic content and ascorbic acid of pears. *Food Bioprod Process*, 90(3): 433-441.
- Natella, F., Belevi, F., Ramberti, A., Scaccini, C. (2010). Microwave and traditional cooking methods: effect of cooking on antioxidant capacity and phenolic compounds content of seven vegetables. *J Food Biochem*, 34(4): 796-810.

17. Nayak, B., Berrios, J.D.J., Powers, J.R., Tang, J. (2011a). Thermal degradation of anthocyanins from purple potato (Cv. Purple Majesty) and impact on antioxidant capacity. *J Agr Food Chem*, 59(20): 11040-11049.
18. Nayak, B., Liu, R.H., Berrios, J.D.J., Tang, J., Derito, C. (2011b). Bioactivity of antioxidants in extruded products prepared from purple potato and dry pea flours. *J Agr Food Chem*, 59(15): 8233-8243.
19. Nayak, B., Liu, R.H., Tang, J. (2015). Effect of processing on phenolic antioxidants of fruits, vegetables, and grains -a review. *Crit Rev Food Sci Nutr*, 55(7): 887-918
20. Nicoli, M.C., Anese, M., Parpinel, M. (1999). Influence of processing on the antioxidant properties of fruit and vegetables. *Trends Food Sci Tech*, 10(3): 94-100.
21. Nowak, D., Lewicki, P.P. (2004). Infrared drying of apple slices. *Innov Food Sci Emerg*, 5(3): 353-360.
22. Orrego, C.E., Salgado, N., Botero, C.A. (2014). Developments and trends in fruit bar production and characterization. *Crit Rev Food Sci Nutr*, 54(1): 84-97.
23. Özbey, A., Öncül, N., Yıldırım, Z., Yıldırım, M. (2011). Mahlep ve mahlep ürünleri. *JAFAG*, 28(2): 153-158.
24. Özkoç, S. (2010). Kızılötesi ve kızılötesi-kombinasyon ısıtma teknolojilerinin gıda işleme uygulamalarında kullanımı. *GIDA*, 35(3): 211-218.
25. Öztürk, I., Karaman, S., Baslar, M., Çam, M., Çalışkan, O., Sağdıç, O., Yalçın, H. (2014). Aroma, sugar and anthocyanin profile of fruit and seed of mahlab (*Prunus mahaleb* L.): Optimization of bioactive compounds extraction by simplex lattice mixture design. *Food Anal Method*, 7(4): 761-773.
26. Pawar, S.B., Pratape, V.M. (2015). Fundamentals of infrared heating and its application in drying of food materials: a review. *J Food Process Eng*, 40(1): 1-15.
27. Piga, A., Del Caro, A., Corda, G. (2003). From plums to prunes: influence of drying parameters on polyphenols and antioxidant activity. *J Agr Food Chem*, 51(12): 3675-3681.
28. Reyes, L.F., Cisneros-Zevallos, L. (2007). Degradation kinetics and colour of anthocyanins in aqueous extracts of purple-and red-flesh potatoes (*Solanum tuberosum* L.). *Food Chem*, 100(3): 885-894.
29. Riadh, M.H., Ahmad, S.A.B., Marhaban, M.H., Soh A.C. (2015). Infrared heating in food drying: an overview. *Drying Technol*, 33(3): 322-335.
30. Saavedra, J., Córdova, A., Navarro, R., D az-Calderón, P., Fuentealba, C., Astudillo-Castro, C., Toledo, L., Enrione, J., Galvez, L. (2017). Industrial avocado waste: Functional compounds preservation by convective drying process. *J Food Eng*, 198: 81-90.
31. Sablani, S.S., Andrews, P.K., Davies, N.M., Walters, T., Saez, H., Syamaladevi, R.M., Mohekar, P.R. (2010). Effect of thermal treatments on phytochemicals in conventionally and organically grown berries. *J Agr Food Chem*, 90(5): 769-778.
32. Sadilova, E., Carle, R., Stintzing, F.C. (2007). Thermal degradation of anthocyanins and its impact on color and in vitro antioxidant capacity. *Mol Nutr Food Res*, 51(12): 1461-1471.
33. Seeram, N.P., Lee, R., Scheuller, H.S., Heber, D. (2006). Identification of phenolic compounds in strawberries by liquid chromatography electrospray ionization mass spectroscopy. *Food Chem*, 97(1): 1-11.
34. Tsuda, T. (2012). Dietary anthocyanin - rich plants: biochemical basis and recent progress in health benefits studies. *Mol Nutr Food Res*, 56(1): 159-170.
35. Vega-Gálvez, A., Ah-Hen, K., Chacana, M., Vergara, J., Mart nez-Monzó, J., Garc a-Segovia, P., Lemus-Mondaca, R., Di Scala, K. (2012). Effect of temperature and air velocity on drying kinetics, antioxidant capacity, total phenolic content, colour, texture and microstructure of apple (var. Granny Smith) slices. *Food Chem*, 132(1): 51-59.
36. Vega-Gálvez, A., Di Scala, K., Rodriguez, K., Lemus-Mondaca, R., Miranda, M., López, J., Perez-Won, M. (2009). Effect of air-drying temperature on physico-chemical properties, antioxidant capacity, colour and total phenolic content of red pepper (*Capsicum annuum*, L. var. Hungarian). *Food Chem*, 117(4): 647-653.

37. Vijayanand, P., Yadav, A.R., Balasubramanyam, N., Narasimham, P. (2000). Storage stability of guava fruit bar prepared using a new process. *LWT-Food Sci Technol*, 33(2): 132-137.
38. Wallace, T.C. (2011). Anthocyanins in cardiovascular disease. *Adv Nutr*, 2(1): 1-7.
39. Wang, W.D., Xu, S.Y. (2007). Degradation kinetics of anthocyanins in blackberry juice and concentrate. *J Food Eng*, 82(3): 271-275.
40. Wu, X., Gu, L., Prior, R.L., McKay, S. (2004). Characterization of anthocyanins and proanthocyanidins in some cultivars of Ribes, Aronia, and Sambucus and their antioxidant capacity. *J Agr Food Chem*, 52(26): 7846-7856.
41. Zhou, L., Cao, Z., Bi, J., Yi, J., Chen, Q., Wu, X., Zhou, M. (2016). Degradation kinetics of total phenolic compounds, capsaicinoids and antioxidant activity in red pepper during hot air and infrared drying process. *Int J Food Sci Tech*, 51(4): 842-853.