



Araştırma Makalesi

Siyah Sarımsağın Fizikokimyasal Özellikleri Üzerine Üretim Parametrelerinin Etkisi

Hatice Kübra ŞAŞMAZ¹, Onur SEVİNDİK^{1,2}, Özge AKSAY¹, Hasim KELEBEK^{1*}

ÖZ

Bu çalışma, siyah sarımsağın üretim sürecindeki önemli değişkenler olan nem (%70 ve %85) sıcaklık (65°C ve 84°C) ve sürenin (24 ve 50 gün) fizikokimyasal özelliklere olan etkilerini incelemeyi amaçlamaktadır. Renk, nem, pH, protein, amino asit, HMF, şeker ve organik asit içerikleri, tekstür ve duyu özellikleri, farklı sıcaklık, nem ve süre koşullarında üretilen siyah sarımsak örneklerinde incelenmiştir. Protein ve amino asit içeriği incelendiğinde, siyah sarımsağın taze sarımsaktan daha yüksek protein içeriğine sahip olduğu tespit edilmiştir. Hidroksimetilfurfural (HMF) miktarındaki artış, üretim süresi ve sıcaklıkla ilişkilidir. Şeker içeriği incelendiğinde, siyah sarımsak üretimi sırasında sakkaroz miktarının azaldığı ve fruktozun baskın şeker olduğu belirlenmiştir. Fizikokimyasal özellikler bakımından değerlendirildiğinde, 65°C sıcaklık, %85 nem miktarı ve 24 gün süreyle üretilen (S₆₅-N₈₅-G₂₄) siyah sarımsak örneği, diğer örneklere kıyasla daha belirgin olumlu özellikler sergilediği saptanmıştır.

Anahtar Kelimeler: *Allium sativum L.*, siyah sarımsak, HMF, amino asit, şeker, tekstür

Effect of Production Parameters (Temperature, Humidity, and Time) on Physicochemical Properties of Black Garlic

ABSTRACT

In this study, aims to investigate the effects of humidity (70% and 85%), temperature (65°C and 84°C), and time (24 and 50 days), which are important variables in the production process of black garlic, on physicochemical properties. Colour, moisture, pH, protein, amino acid, HMF, sugar and organic acid contents, texture, and sensory properties were investigated in black garlic samples produced under different temperatures, humidity and time conditions. When protein and amino acid contents were analysed, it was found that black garlic had higher protein content than fresh garlic. The increase in the amount of hydroxymethylfurfural (HMF) is related to production time and temperature. When the sugar content was analysed, it was determined that the amount of sucrose decreased during black garlic production and fructose was the dominant sugar. When evaluated in terms of physicochemical properties, it was determined that the black garlic sample produced at 65°C, with 85% humidity, over 24 days (S₆₅-N₈₅-G₂₄) exhibited more pronounced positive characteristics compared to the other samples.

Keywords: *Allium sativum L.*, black garlic, HMF, amino acid, sugar, texture

ORCID ID (Yazar sırasına göre)

0000-0003-4728-3151, 0000-0002-2761-6695, 0000-0002-7751-4240, 0000-0002-8419-3019

Yayın Kuruluna Geliş Tarihi: 04.11.2024

Kabul Tarihi: 29.12.2024

¹Adana Alparslan Türkeş Bilim ve Teknoloji Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Adana

²Çukurova Üniversitesi Merkez Laboratuvarı (ÇÜMERLAB), Adana

*E-posta: hkelebek@atu.edu.tr

Siyah Sarımsağın Fizikokimyasal Özellikleri Üzerine Üretim Parametrelerinin Etkisi

Giriş

Sarımsak (*Allium sativum* L.), antik çağlardan beri bilinen günümüzde bile popülerliğini koruyan bir sebzedir. Sarımsak allisin, dialil sülfid, dialil disülfid ve dialil trisülfid gibi sülfür içeren bileşikler, kateşin, epikateşin, resveratrol, kumarik, klorojenik asit gibi antioksidan potansiyeli yüksek fenolik bileşikler, karbonhidratlar (sakkaroz, glikoz), aminoasitler, mineraller içeren biyoaktif bileşikler ve fonksiyonel bileşenlerden oluşan eşsiz bir bileşime sahiptir (Martínez-Casas ve ark., 2017; Raghu ve ark., 2012). Sarımsak, antikanser, kardiyoprotektif, antihipertansif, antimikrobiyal, antihipertansif, yüksek antioksidan kapasiteli, antiinflamatuvar ve lipid düşürücü gibi insan sağlığına yararlı özelliklere sahiptir (Ansary ve ark., 2020; Locatelli ve ark., 2017). Enfeksiyonlara, soğuk algınlığı ve solunum yolu hastalıklarına karşı kullanılmaktadır (Londhe ve ark., 2011). Sarımsak, benzersiz tadı ve potansiyel tıbbi özellikleri sayesinde dünyanın birçok yerinde yüzyıllardır kullanılmaktadır. Sarımsağın karakteristik kokusu, potansiyel sağlık faydalarına rağmen gıda endüstrisinde geniş çapta tercih edilmemesine yol açmaktadır. Birçok insan kokusundan dolayı sarımsağı tüketmekten kaçınmaktadır. Sarımsağın sağlık faydalarından yararlanmak isteyen tüketiciler için cazip bir alternatif olarak siyah sarımsak ürünü geliştirilmiştir (Kim ve ark., 2013; Qiu ve ark., 2021; Sasmaz ve ark., 2023). Siyah sarımsak, taze sarımsaktan 40°C ile 90°C arasında değişen sıcaklıklarda, 90 güne kadar yüksek nemli koşullarda (%60-%90) fermantasyonuyla üretilmektedir. Eşsiz tadı ve sağlık faydaları ile son yıllarda hızla popüler hale gelmiştir (Kim et al., 2013; Sasmaz ve ark., 2023).

Siyah sarımsak üretim sürecinde yeni bir renk kazanır ve karakteristik keskin kokusunu ve tadını kaybeder. Siyah sarımsak, tatlı-ekşi tada, yumuşak-elastik dokuya, kahve benzeri aromaya ve daha yüksek biyolojik ve beslenme özelliklerine sahiptir (Qiu ve ark., 2021). Siyah sarımsak üretiminde bir dizi kimyasal reaksiyonlar etkili olmaktadır. Bu reaksiyonlar sarımsağın besin içeriğini, rengini, dokusunu ve lezzetini değiştirir, siyah sarımsağın kendine

özgü tadı oluşur (Lu ve ark., 2017; Yuan ve ark., 2016). Taze sarımsağa göre siyah sarımsağın, aminoasit, şeker, organik asit ve protein miktarı gibi fizikokimyasal özellikleri farklılık göstermektedir (Choi ve ark., 2014). Artan organik asit içeriği ile birlikte siyah sarımsağın pH'sı önemli ölçüde azalmakta ve raf ömrü artmaktadır. Yapılan çalışmalar siyah sarımsağın taze sarımsaktan daha yüksek düzeyde antioksidan aktiviteye sahip olduğunu göstermiştir. Ayrıca, antiinflamatuvar, antikanser ve antialerjik aktivite gibi birçok biyolojik aktivite de sergilemektedir (Jeong ve ark., 2016; Kim ve ark., 2013). Üretimde uygulanan işlemlerin, türüne ve yoğunluğuna bağlı olarak, meyve ve sebzelerde bulunan bileşiklerin özelliklerini, aktivitesini ve biyoyararlanımını etkileyerek konsantrasyon, aktivite ve yapılarında değişikliklere neden olmaktadır (Gorinstein ve ark., 2009; Gorinstein ve ark., 2010).

Siyah sarımsak üretimi, hammaddenin kalitesine, türüne, çeşidine, yetiştirildiği çevre koşullarına bağlı olarak pek çok farklı faktörden etkilenmektedir. Ancak, siyah sarımsağın özelliklerini etkileyen en önemli faktörler arasında üretim süresi, nem ve üretim sıcaklığı gelmektedir. Siyah sarımsak üretiminde kullanılan parametrelerin, siyah sarımsağın fizikokimyasal özellikleri üzerine etkisini inceleyen sınırlı sayıda çalışma mevcuttur. Bu çalışma, Kastamonu taze sarımsağından üretilen siyah sarımsağın üretim sürecindeki önemli değişkenler olan nem (%70 ve %85), sıcaklık (65°C ve 84°C) ve süre (24 ve 50 gün) koşullarının renk kompozisyonları, pH, nem içeriği, tekstür özellikleri, protein, şeker, aminoasit ve organik asitlerin miktarları ve dağılımları gibi fizikokimyasal özellikler üzerindeki etkilerini ve bu özelliklerin taze sarımsaktan farklarını ayrıntılı bir şekilde incelemek amacıyla yapılmıştır. Amino asit ve şeker bileşimi fotodiyot dizili (HPLC-PDA) ve kırılma indisi dedektörlü (HPLC-RID) yüksek performanslı sıvı kromatografisi kullanılarak analiz edilmiştir. Organik asit bileşimi ise yüksek performanslı sıvı kromatografisi- diyot dizili dedektör-elektrosprey iyonizasyon kütle spektrometresi ile (HPLC-DAD-ESI-MS/MS) belirlenmiştir (Sasmaz ve ark., 2023).

Siyah Sarımsağın Fizikokimyasal Özellikleri Üzerine Üretim Parametrelerinin Etkisi

Materyal ve Yöntem

Materyal

Taze sarımsak örnekleri, Türkiye'nin Kastamonu ilinde (41°30'N; 34°12'E) yer alan Taşköprü şehrinde bulunan yerel bir pazardan temin edilmiştir. Siyah sarımsak üretim süreci sırasında, taze sarımsak örnekleri değişen sıcaklık (65°C ve 84°C), nem (%70 ve %85) ve sürelerde (24 ve 50 günde) iklimlendirme kabini (HCP105, Memmert, Almanya) kullanılarak üretilmiştir. Burada çalışılan sıcaklık, nem ve süreler önceki çalışmamızda yürütülen optimizasyon çalışmalarında elde edilmiştir (Sasmaz ve ark., 2023).

Yöntem

Renk Analizi

Renk ölçümlerinde Konica Minolta CM-5 (Konica Minolta, INC., JAPAN) cihaz kullanılarak L*, a*, b* değerleri kaydedilmiştir. L* değeri parlaklığı gösterir, 0 koyu rengi, 100 ise parlak rengi temsil eder. Pozitif a* değerleri kırmızı rengi, negatif (-) a* değerleri ise yeşil rengi ifade eder. Benzer şekilde, pozitif b* değerleri sarı rengi, negatif (-) b* değerleri ise mavi rengi temsil etmektedir (Keskin ve ark., 2019).

pH ve Titrasyon Asitliği

pH ve titrasyon asitliği Sasmaz ve ark. (2022) tarafından belirtilen metoda göre yapılmıştır.

Protein ve Nem İçeriği Analizi

Protein içerikleri, toplam azot miktarının hesaplanmasıyla Kjeldahl yöntemi kullanılarak belirlenmiştir. Nem içeriği ise AOAC (2007) yöntemine uygun olarak belirlenmiştir.

Şekerlerin HPLC-PDA-RID ile Analizi

Şeker analizleri için, 2 g örnek alınarak, üzerine 20 ml su eklenmiş ve 30 dakika boyunca ekstraksiyon yapılmıştır. Ekstraktlar, 4 °C'de 5500 rpm'de santrifüj edilmiştir (Hettich Universal 320R). Ekstraktlar, şeker profillerini tespit etmek için RID dedektörlü HPLC'ye (Shimadzu Prominence-i LC-2030C) enjekte edilmiştir. Bileşiklerin miktarlarını belirlemek için her bir standart madde için beş farklı konsantrasyonda çözeltiler hazırlanmış ve şeker

miktarları kalibrasyon eğrilerinden hesaplanmıştır (Uzlaşır ve ark., 2024).

Organik Asitlerin LC-MS/MS ile Belirlenmesi

Taze ve siyah sarımsakların, ekstraksiyonları için Sasmaz ve ark. (2022)'nin uyguladığı yöntem kullanılmıştır. Ekstrakt 6000 rpm'de 4° C'de santrifüj (Hettich Universal 320R) edilerek üstteki berrak kısım alınıp 0.45 µm'lik filtrelerden süzülüş ve LC-MS/MS cihazına enjeksiyon yapılmıştır. Çalışmada, Agilent 6430 Triple Quadrupole kütle spektroskopili yüksek performanslı sıvı kromatografisi kullanılmıştır. Her bir analiz 3'er tekerrürlü olarak yapılmıştır. Organik asitlerin tanımlanmasında standart maddelerin enjeksiyonu ile elde edilen alıkonma zamanları, UV spektrumları ve LC-MS/MS analizleri yapılmıştır. Bileşiklerin tanımlanması LC-MS/MS kullanılarak negatif modda gerçekleştirilmiştir (Sasmaz ve ark., 2022).

HPLC-PDA ile Amino Asitlerin Analizi

HPLC-PDA ile amino asit analizi, Zeng ve ark. (2015) yöntemine yöntemi küçük modifikasyonlar yapılarak uygulanmıştır. 0.5 g numune, 10 mL 0.1 N HCl içinde 110 °C'de 24 saat boyunca geri akış altında hidrolize edilmiştir. Daha sonra, sıvının 2 mL'si 0.45 µm boyutundaki filtreden süzülüştür. Analiz için Shimadzu HPLC cihazı (Prominence-i LC-2030C modeli) kullanılmış ve 3-MPA, OPA ve FMOAC ile türevlendirilen örnekler, Agilent marka cihaza bağlı Eclipse Plus kolon C18 (3.5 µm, 4.6 × 100 mm) kullanılarak belirlenmiştir. Amino asitler, standartların alıkonma sürelerine göre tespit edilmiş ve prolin için 262 nm, diğer amino asitler için ise 338 nm'deki pik alanları kullanılarak hesaplanmıştır.

Tekstür Analizi

Sarımsak numuneleri için tekstür analizi, TA.XT-plus Tekstür Analiz Cihazı (Stable Micro Systems, UK) ve P/2 iğne prob kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Sertlik (Newton) ve penetrasyon (Newton.saniye) gibi tekstür özellikleri, tekstür profili analizi (TPA) yöntemiyle belirlenmiştir. Analiz sırasında kullanılan tekstür analiz cihazı ayarları şu

Siyah Sarımsağın Fizikokimyasal Özellikleri Üzerine Üretim Parametrelerinin Etkisi

şekildedir: ön test hızı: 2 mm/s, test hızı: 1 mm/s, son test hızı: 1 mm/s.

Duyusal Analiz

Farklı sıcaklık (65 ve 84°C), nem (%70 ve 85) ve süre (24 ve 50 gün) kombinasyonları uygulanarak üretilen sekiz siyah sarımsak örneği ile taze sarımsak örneklerinin tüketici tarafından kabul edilebilirliği, kalitesi ve duyu özellikleri dokuz uzman panelist (5 erkek ve 4 kadın, yaş ortalaması 32) tarafından belirlenmiş ve taze sarımsak örnekleri ile karşılaştırılmıştır. Duyusal testlere 5 kadın ve 4 erkek olmak üzere toplam 9 eğitimli panelist katılmış ve bir onay formu imzalamıştır. Örneklerin renk, koku, tat, görünüş, asitlik, tatlılık acılık, kalıcılık, yapışkanlık, sertlik, pişmiş tat, hurmamsı tat ve genel izlenim kriterleri duyu değerlendirilmelerde kullanılmıştır. Örnekleri puanlamak için 10 cm'lik basılı bir çizgi skalası kullanılmış ve çizginin uçlarında 'en düşük' ve 'en yüksek' ibareleri yer almıştır (Pardo ve ark., 2007). Çalışma Adana Alparslan Türkeş Bilim ve Teknoloji Üniversitesi Araştırma Etik Kurulundan alınan etik kurul izinleri sonrasında yürütülmüştür (Dosya numarası: E-76907350-050.01.04-84322).

İstatistiksel Analizler

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

Bulgular ve Tartışma

Renk Analiz Sonuçları

Renk, lezzet ve doku, gıda kabulünü belirleyen üç temel kalite özelliğidir ve rengin gıda kabulünde diğer özelliklere göre çok daha büyük bir etkisi vardır (Wrolstad ve Smith, 2017). Gıdanın rengi tüketiciler tarafından değerlendirilen ilk kalite parametresidir ve ürün kabulü için kritik öneme sahiptir (Leon ve ark., 2006). Taze ve farklı nem, süre ve sıcaklık koşullarında üretilen siyah sarımsakların L^* , a^* , b^* değerleri arasında istatistiksel olarak önemli

farklılıklar tespit edilmiş ($p < 0.05$) ve Çizelge 1'de verilmiştir. L^* değeri parlaklığı (beyazlık veya açıklık koyuluk); $+a^*$ değeri kırmızı; $-a^*$ yeşil; $+b^*$ değeri sarı ve $-b$ değeri mavi renkleri temsil etmektedir. Genel olarak renk parametreleri değerlendirildiğinde, taze sarımsağa kıyasla siyah sarımsakta a^* değerinde artış olduğu, b^* ve L^* değerlerinde ise azalış olduğu belirlenmiştir. Siyah sarımsak üretiminde kullanılan parametrelere bağlı olarak renk parametrelerinin önemli ($p < 0.05$) değişim gösterdiği saptanmıştır.

Siyah renk siyah sarımsak için önemli bir parametredir (Zhang ve ark., 2016). Taze sarımsağın rengi, siyah sarımsak üretimi sırasında uygulanan sıcaklık ve üretim süresine bağlı olarak beyazdan kahverengiye ve sonrasında siyah renge dönmektedir. Taze sarımsaktan siyah sarımsağın renk bakımından farklı olmasında siyah sarımsağın üretiminde uygulanan ısı işlemi ile çeşitli kimyasal reaksiyonların meydana gelmesi etkilidir. Sarımsağın rengini değişmesine neden olan en önemli kimyasal reaksiyon Maillard reaksiyonudur. Maillard reaksiyonu, siyah sarımsak üretim sürecinde ısı işlemlerde meydana gelir; bu, indirgen şekerler ve amino asitler arasında enzimatik olmayan bir esmerleşme reaksiyonudur. Maillard reaksiyonunda oluşan HMF siyah sarımsağın renginin yoğunluğu ile ilişkilidir ayrıca reaksiyon sonunda oluşan kahverengi renkli bileşiklerde (melanoidin) siyah sarımsağın renginin oluşumunda etkilidir. HMF yaklaşık olarak 4 g/kg'a ulaştığında, sarımsağın rengi siyahlaşır (Zhang ve ark., 2016). Choi ve ark. (2014), siyah sarımsağın fizikokimyasal özelliklerini incelediği çalışmada siyah sarımsak örneklerinde a^* değerinin önemli ölçüde arttığını, L^* değeri ve b^* değerinin taze sarımsaklara göre azaldığını tespit etmişlerdir. Isıl işlemle kaynaklanan renk değişiklikleri tipik olarak enzimatik olmayan esmerleşme reaksiyonu olarak bilinen Maillard reaksiyonundan ve genellikle Maillard reaksiyon ürünlerinin başlangıç, ara ve son aşamalarında oluşan bileşiklerden kaynaklanmaktadır (Choi ve ark., 2014).

Siyah Sarımsağın Fizikokimyasal Özellikleri Üzerine Üretim Parametrelerinin Etkisi

Nem İçeriği

Taze ve farklı parametrelerde üretilen siyah sarımsakların nem miktarı belirlenmiştir ve elde edilen veriler Çizelge 1’de verilmiştir. Taze sarımsağın nem içeriği %60.94 iken siyah sarımsakların nem içerikleri ise %11.35-45.79 arasında değişmiştir. Siyah sarımsak üretim parametrelerine bağlı olarak siyah sarımsağın nem içeriğinin önemli ($p<0.05$) ölçüde değiştiği saptanmıştır. 84°C derecede üretilen siyah sarımsak örneklerinde istenmeyen düzeylerde kurumaya yol açan nem kayıpları oluşmuştur. Bu durum sarımsakların tüketilebilirliklerini ve çığnenebilirliklerini olumsuz yönde etkilemiştir. Nem içeriği önemli bir parametredir ve piyasada satışı yapılan siyah sarımsakların nem içerikleri bakımından da çok büyük farklılıklar (%30-69) bulunmaktadır (Sasmaz ve ark., 2022). Siyah sarımsağın nem içeriği ile ilgili ve organoleptik özellikleri hakkında çok az veri mevcuttur. Kang’ın (2016), farklı ısı işlemlerinden sonra siyah sarımsağın fizikokimyasal özelliklerini belirlediği çalışmada, taze sarımsağın nem miktarını %62.31 farklı ısı işlemlerinde siyah sarımsağın nem içeriğinin ise % 58.48 ile % 39.03 arasında değişim gösterdiğini belirlemiştir. Choi ve ark. (2008), siyah sarımsağın fizikokimyasal özelliklerini inceledikleri çalışmada taze sarımsağın nem içeriğini %66.6 siyah sarımsağın nem içeriğini %58.2 olarak belirlemişlerdir. Botas ve ark. (2019) taze sarımsağın nem miktarını %54 siyah sarımsağın nem içeriğini ise %62 olarak belirlerken, başka bir çalışmada taze sarımsağın nem miktarını %72.42 siyah sarımsağın nem içeriğini ise %79.42 olarak belirlemişlerdir. Zhang ve ark. (2016) nem içeriği %45 ile %54 aralığında bulunan siyah sarımsakların, esnek ve çığnenebilir bir dokunun geliştirilmesine yarar sağladığını, nem içeriğinin %35’in altına düştüğünde, siyah sarımsağın tüketilebilirliğini güçleştirdiğini bildirmişlerdir. 80°C ‘de üretilen siyah sarımsağın çok kuru olduğunu ve kalitesinin iyi olmadığını bildirmişlerdir. 90°C ‘de üretilen siyah sarımsakta yanık kokusunun olduğunu ve yapının çok sert olduğunu bildirmişlerdir (Zhang ve ark., 2016). 65°C’de %85 ve %70 nemde, 24 ve 50 günde üretilen siyah sarımsakların yumuşak bir dokuya sahip

olduğu, 24 günde üretilen siyah sarımsakların ise daha yumuşak bir doku sergilediği tespit edilmiştir. Buna karşılık, 84°C’de %70 ve %85 nemde, 24 ve 50 günde üretilen siyah sarımsakların oldukça sert bir yapıya sahip olduğu, çığnenebilirlik ve tüketilebilirlik özelliklerinin düşük, ayrıca yanık kokusunun mevcut olduğu belirlenmiştir.

Protein İçeriği

Kastamonu taze sarımsağının ve farklı koşullarda (nem, süre, sıcaklık) üretilen siyah sarımsakların protein miktarları Çizelge 1’de verilmiştir. Farklı koşullarda üretilen siyah sarımsakların protein içeriklerinde istatistiksel olarak önemli farklılıklar tespit edilmiştir ($p<0.05$). Taze sarımsağın protein miktarı %6.09, iken siyah sarımsakların protein miktarı %9.01-17.20 arasında değişim gösterdiği ve siyah sarımsakların taze sarımsaktan daha yüksek protein içeriğine sahip olduğu belirlenmiştir. Taze ve siyah sarımsakların protein miktarını Sasaki ve ark. (2007) %8.4 ve %9.75 olarak; Liu ve ark. (2018) %5.32 ve %10.26 olarak bildirmişlerdir. Daha önce yapılan çok sayıdaki çalışmada siyah sarımsağın, taze sarımsağa göre daha yüksek protein içerdiği rapor edilmiştir.

pH ve Titrasyon Asitliği

Taze ve siyah sarımsakların pH ve titrasyon asitliği Çizelge 1’de sunulmuş ve istatistiksel olarak önemli farklılıklar tespit edilmiştir ($p<0.05$). Taze sarımsağın titrasyon asitliği % 0.91 ve pH değeri 6.36 olarak belirlenirken, siyah sarımsakların pH değeri 3.86 ile 4.52 arasında ve titrasyon asitliğinin ise % 8.88 ile 16.24 arasında değişim gösterdiği belirlenmiştir. Siyah sarımsak üretim sürecinde pH’nın azalış, titrasyon asitliğinin artış gösterdiği tespit edilmiştir. Siyah sarımsak üretim sürecinde asitliğin artışı şeker miktarındaki artışla birlikte tat dengesini sağladığı için istenen bir durumdur. Bu ekşi tat Maillard reaksiyon sırasında meydana gelen pH’daki değişikliklerle yakından ilgilidir. Siyah sarımsağın pH’sının düşmesi, esmerleşme süreciyle yakından ilişkilidir. Maillard reaksiyon ürünlerinin içeriği arttıkça aldolardaki aldehit gruplarının oksidasyonu sonucu organik asitlerin sentezi artar, bu da

Siyah Sarımsağın Fizikokimyasal Özellikleri Üzerine Üretim Parametrelerinin Etkisi

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

sarımsağın pH'sını 6.8 siyah sarımsağın pH'sını 4.4 olarak belirlemişlerdir. Siyah sarımsağın fizikokimyasal özelliklerinin incelendiği bir diğer çalışmada taze sarımsağın pH'sı 6.4 ve siyah sarımsağın pH'sı 3.1 olarak bildirilmiştir (Bae ve ark., 2014). Siyah sarımsağın düşük pH'ı, uzun raf ömrü ve yüksek mikrobiyolojik stabilite sağlar. 4.2'nin altındaki pH, anaerobik bakteri çoğalmasını ve gıda zehirlenmesinden sorumlu mikroorganizmaların büyümesini önemli ölçüde azaltır. Siyah sarımsaktaki artan organik asit içeriği, sadece mikrobiyolojik stabiliteyi ve tat niteliklerini belirlemekle kalmaz, aynı zamanda proteinlerin ve polisakkaritlerin hidrolizini kolaylaştırır. Siyah sarımsağın karakteristik tatlı ve ekşi lezzetini oluştururken, aynı zamanda ürünün besin bileşenlerinin sindirimini ve emilimini artırmaktadır (Blecker ve ark., 2002).

Siyah Sarımsağın Fizikokimyasal Özellikleri Üzerine Üretim Parametrelerinin Etkisi

Çizelge 1. Taze ve siyah sarımsakların genel bileşimleri

	Taze sarımsak	Siyah sarımsak							
		S ₆₅ -N ₇₀ -G ₂₄	S ₆₅ -N ₇₀ -G ₅₀	S ₆₅ -N ₈₅ -G ₂₄	S ₆₅ -N ₈₅ -G ₅₀	S ₈₄ -N ₇₀ -G ₂₄	S ₈₄ -N ₇₀ -G ₅₀	S ₈₄ -N ₈₅ -G ₂₄	S ₈₄ -N ₈₅ -G ₅₀
Nem (%)	60.94±0.17 ^a	45.79±0.73 ^b	36.21±0.75 ^c	34.37±0.27 ^d	32.62±0.27 ^e	20.32±0.61 ^f	17.72±0.28 ^g	11.35±0.10 ⁱ	15.86±0.03 ^h
Protein (%)	6.09±0.56 ⁱ	9.01±0.38 ^h	10.71±0.41 ^g	11.09±0.13 ^e	10.97±0.49 ^f	11.21±0.05 ^d	17.20±0.85 ^a	15.40±1.39 ^c	16.47±0.23 ^b
Titre edilebilir asitlik (g/100g)	0.91±0.07 ⁱ	9.79±0.37 ^g	12.05±0.07 ^d	8.88±0.65 ^h	10.10±0.35 ^f	16.24±0.23 ^a	11.27±0.10 ^e	15.71±0.26 ^b	13.29±0.10 ^c
pH	6.36±0.01 ^a	4.52±0.08 ^b	4.09±0.01 ^d	4.44±0.01 ^c	4.02±0.01 ^e	3.86±0.01 ^a	3.99±0.01 ^a	4.08±0.00 ^d	3.97±0.01 ^f
HMF (g/kg)	Te	0.07±0.0 ^h	2.14±0.04 ^e	0.60±0.04 ^g	1.32±0.25 ^f	1.62±0.13 ^e	1.83±0.0 ^d	2.35±0.18 ^a	2.32±0.0 ^b
Şeker bileşimi(mg/100 g)									
Sakkaroz	1478.61±17.01 ^{dg}	1863.77±432.44 ^c	781.65±32.22 ^h	1719.23±112.89 ^f	497.57±80.19 ⁱ	4204.42±42.708 ^b	2042.23±293.29 ^d	5214.80±56.72 ^a	2122.46±47.17 ^c
Glikoz	122.13±13.99 ⁱ	1456.57±4.38 ^d	1706.91±11.07 ^b	1599.95±23.66 ^c	1299.91±5.38 ^e	809.32±46.93 ^g	767.98±90.91 ^h	1919.18±3.88 ^a	840.45±27.96 ^f
Fruktoz	395.23±93.52 ^f	27134.80±77.479 ^b	30789.90±50.147 ^a	30221.28±79.724 ^a	23122.04±22.459 ^c	112.64±0.43 ^g	64.53±24.99 ^h	3356.57±91.34 ^d	647.62±83.66 ^e
Toplam şeker	1995.98±62.51 ⁱ	30455.16±34.673 ^c	33278.45±54.477 ^b	33540.47±70.8 ^a	24919.53±29.940 ^d	5126.38±47.357 ^f	2874.74±409.19 ^h	10490.56±14.417 ^e	3610.54±15.879 ^g
Renk parametreleri									
L*	84.30±0.56 ^a	32.51±1.49 ^e	32.33±0.35 ^e	36.68±1.32 ^d	37.07±1.55 ^{cd}	38.54±0.77 ^c	34.65±1.59 ^b	37.53±0.31 ^{cd}	40±0.48 ^b
a*	-2.17±0.07 ^f	1.43±0.03 ^b	0.83±0.1 ^{cd}	0.75±0.15 ^d	0.43±0.08 ^f	0.88±0.14 ^c	0.60±0.03 ^e	1.31±0.11 ^b	1.87±0.18 ^a
b*	17.77±0.52 ^a	0.79±0.16 ^d	0.44±0.01 ^g	0.63±0.22 ^e	0.86±0.63 ^c	0.54±0.09 ^f	0.78±0.07 ^d	2.08±0.11 ^b	2.08±0.11 ^b

^{a-i} Aynı satırdaki farklı üstel harfler örnekler arasında önemli bir fark olduğunu göstermektedir (p<0.05). Te: Tespit edilemedi, S: Sıcaklık (°C); N: Nem (%), G: Gün

Siyah Sarımsağın Fizikokimyasal Özellikleri Üzerine Üretim Parametrelerinin Etkisi

HMF Miktarı

Sarımsakların HMF miktarı belirlenmiştir ve tanımlamada LC-MS/MS kullanılmıştır. Pozitif iyon modunda yürütülen çalışmada 127>109 çoklu reaksiyon izleme (MRM) geçişleri esas alınmıştır. Taze sarımsakta HMF tespit edilmemiştir. 65°C 'de %70 nemde 24 günde ve 50 günde üretilen siyah sarımsağın HMF miktarı sırasıyla 0.07 g/kg ve 2.14 g/kg olarak belirlenmiştir. 65° C 'de %85 nemde 24 günde ve 50 günde üretilen siyah sarımsağın HMF miktarı sırasıyla 0.60 g/kg, 1.32 g/kg olarak belirlenmiştir. 84°C 'de %70 nemde 24 günde ve 50 günde üretilen siyah sarımsağın HMF miktarı sırasıyla 1.62 g/kg ve 1.83 g/kg olarak belirlenmiştir. 84°C 'de %85 nemde 24 günde ve 50 günde üretilen siyah sarımsağın HMF miktarı sırasıyla 2.35 g/kg, 2.32 g/kg olarak belirlenmiştir (Çizelge 1). Sıcaklığın siyah sarımsak üzerine etkisini incelediği çalışmada 60 °C 'de 69 gün , 70°C 'de 30 gün, 80°C 'de 15 gün ve 90 °C'de 9 gün %80 nemde siyah sarımsak üretimi gerçekleştirilmiş ve HMF miktarını sırasıyla 1.88 g/kg, 4.32 g/kg, 4.82 g/kg, 4.08 g/kg olduğu belirlenmiştir (Zhang ve ark., 2016).

Şeker İçeriği

Taze ve farklı koşullarda (nem, süre, sıcaklık) üretilen siyah sarımsakların şeker içeriği (sakkaroz, glikoz ve fruktoz) Çizelge 1'de verilmiştir. Taze sarımsakta 1995.98 mg/100g olan toplam şeker miktarı siyah sarımsak üretim süreçlerinde önemli düzeylerde artış göstermiştir. 65°C'de yürütülen çalışmalarda şeker miktarı 24919.53-33540.47mg/100 g arasında ve 85°C'de yürütülen çalışmalarda ise şeker miktarı 2874.74-10490.56 mg/100 g arasında değişim göstermiştir. Şeker bileşimlerinde görülen en önemli değişme sakkarozda olmuştur. Siyah sarımsak üretim süresinin artmasına bağlı olarak sakkaroz miktarı önemli ölçüde azalmıştır. Taze sarımsaklarda baskın olan şeker sakkaroz iken siyah sarımsaklarda baskın olan şeker fruktoz olarak saptanmıştır (Çizelge 1). Taze sarımsak %23 oranında fruktan içermektedir. Fruktanlar, asidik ortamda, yüksek sıcaklıklarda stabil değildir ve siyah sarımsağın üretim sürecindeki işlemlere bağlı olarak fruktoz ve glikoza hidrolize olurlar.

Böylece siyah sarımsak daha tatlı hale gelmektedir ve ayrıca doku yumuşamaktadır (Huang ve ark., 2011; Li ve ark., 2017; Hofmann ve Schieberle, 2000; Sanz ve ark., 2001; Yuan ve ark., 2016).

Organik Asit İçeriği

Sarımsaklarda organik asit olarak asetik, sitrik, süksinik piroglutamik, pirüvik, ve malik asit bileşikleri LC-MS/MS ile belirlenmiştir. Belirlenen bileşiklere ait veriler Çizelge 2'de verilmiştir. Organik asitlerin analizinde 210 nm dalga boyu kullanılmıştır. Taze sarımsakta baskın organik asit sitrik asit (0.32 g/100 gram) iken, siyah sarımsakta ise süksinik asitin baskın olduğu (0.85-2.62 g/100 gram) belirlenmiştir. Siyah sarımsak üretiminde kullanılan farklı sıcaklık ve nem parametrelerinin organik asit miktarını değiştirdiği saptanmıştır. 65°C'de %70 nemde üretilen siyah sarımsaklarda üretim süresi arttıkça sitrik asit süksinik ve piroglutamik miktarlarında azalma olduğu saptanmıştır. 65 °C'de %85 nemde üretilen siyah sarımsaklarda üretimindeki fermentasyon süresi arttıkça organik asitlerin miktarında da artış meydana gelmiştir. Bu durum sıcaklık, üretim süresi ve nem değerinin organik asitler üzerinde etkisinin olduğunu göstermektedir. 84°C'de %70 nemde üretilen siyah sarımsaklarda üretim süresinin uzamasına bağlı olarak sitrik ve malik asit miktarı artarken, aynı sıcaklıkta %85 nemde üretilen siyah sarımsaklarda sadece malik asit artışı gösterdiği diğer organik asitlerin azaldığı belirlenmiştir.

Sarımsağa uygulanan ısı işleminden sonra asitliğin artmasında Maillard reaksiyonunda amadori ürünlerinin ve dikarbonil bileşiklerinin bozulmasıyla kısa zincirli karboksilik asitlerin oluşması ve sarımsakta bulunan glikoz, fruktoz gibi heksozlardan karboksilik asitlerin oluşması etkilidir (Qiu ve ark., 2021). Yapılan çalışmalarda siyah sarımsaklarda sitrik, malik, laktik, formik ve fumarik asidin en fazla bulunan organik asitler olduğu bildirilmiştir (Liang ve ark., 2015; Ritota ve ark., 2012; Sanz ve ark., 2001). Botas ve ark. (2019), taze ve siyah sarımsağın fiziksel, kimyasal özelliklerini inceledikleri çalışmada, siyah sarımsakta bulunan organik asitlerin okzalik ve malik asit olduğunu belirlemişler ve okzalik ve malik asit

Siyah Sarımsağın Fizikokimyasal Özellikleri Üzerine Üretim Parametrelerinin Etkisi

miktarının sırasıyla 0.12 g/100 g, 0.32 g/100 g olduğunu bildirmişlerdir. Taze sarımsakta ise okzalik, pirüvik, sitrik asit olmak üzere 3 organik asit tespit etmişlerdir ve okzalik asit miktarının 0.13 g/100 g ve pirüvik asit miktarının 1.43 g/100 g, sitrik asit miktarının 1.07 g/100 g olduğunu belirlemiştirlerdir.

Aminoasit İçeriği

Sarımsak fonksiyonel bileşenler bakımından zengin bir gıda ve iyi bir amino asit kaynağıdır (Liu ve ark., 2020). Kastamonu taze sarımsağının ve farklı parametreler (nem, süre, sıcaklık) kullanılarak sekiz farklı koşulda üretilen siyah sarımsakların amino asit miktarları Çizelge 3'de verilmiştir. Sarımsaklarda alanin, glisin, valin, lösin, izolösin, serin, prolin, aspartik asit, glutamik asit, fenilalanin, glutamik asit, lizin, histidin, tirozin, triptofan, arjinin, treonin ,metiyonin, hidroksiprolin ve sistein olmak üzere toplam 19 adet amino asit belirlenmiştir. Siyah sarımsağın amino asit içeriğinin taze sarımsaktan farklı olduğu bu farklılıkların siyah sarımsağın üretim parametrelerine göre değişiklik gösterdiği saptanmıştır. Taze sarımsakta en fazla bulunan amino asitin literatürde bildirilen şekilde arjinin olduğu ve miktarının 139.99 mg/100 g olduğu belirlenirken, siyah sarımsak örneklerinde baskın aminoasitin siyah sarımsak üretim koşullarına bağlı farklılık gösterdiği (Arjinin, izolösin) saptanmıştır. 65°C'de üretilen siyah sarımsaklarda toplam amino asit içeriği 141.85-

411.75 mg/100 g arasında değiştiği belirlenmiştir. En yüksek içerik 65°C'de %85 nem ve 24 gün uygulamasıyla elde edilmiştir. Aynı sıcaklık ve nemde fermentasyon süresindeki artış amino asit içeriğinde azalmaya yol açmıştır. Sabit sıcaklık ve sürelerdeki nem artışı amino asit miktarında artışa yol açmıştır. Histidin (S₈₄-N₈₅-G₂₄ hariç) ve hidroksiprolin (S₈₄-N₇₀-G₅₀ ve S₈₄-N₈₅-G₂₄ hariç) siyah sarımsaklarda saptanmamıştır. Bunlar arasında arjinin ve izolösin baskın olan amino asit olarak saptanmıştır. Elde edilen veriler genel olarak değerlendirildiğinde yapılan önceki çalışmalarda elde edilen veriler ile benzerlik gösterdiği saptanmıştır (Choi ve ark., 2014; Liu ve ark., 2018). 84°C'de üretilen sarımsaklardaki toplam amino asit içeriği 59.74-182.15 mg/100 g arasında değişim göstermiştir. 65°C'de elde edilen verilere benzer şekilde 84°C sıcaklık, %85 nem ve 24 gün üretim süresinde üretilen sarımsaklarda en yüksek amino asit içeriği saptanmıştır. 65°C ve 84°C üretimleri kıyaslandığında 84°C'de üretilen siyah sarımsakların amino asit içeriklerinin önemli ölçüde azaldığı dikkati çekmektedir. Taze sarımsakla kıyaslandığında tüm üretilen siyah sarımsaklarda lizin miktarı azalmış, bazılarında tamamen yok olmuştur. Bunun nedeni lizinin en reaktif amino asit olmasından ve indirgen şekerlerce zengin olan gıdalarda kolayca Maillard reaksiyona girmesinden kaynaklı olabilir.

Siyah Sarımsağın Fizikokimyasal Özellikleri Üzerine Üretim Parametrelerinin Etkisi

Çizelge 2. Taze ve siyah sarımsakların organik asit içeriği (g/100 g)

	RT (dk)	[M- H] ⁻ (m/z)	MS ² (m/ z)	Taze sarımsak	Siyah sarımsak							
					S ₆₅ -N ₇₀ -G ₂₄	S ₆₅ -N ₇₀ -G ₅₀	S ₆₅ -N ₈₅ -G ₂₄	S ₆₅ -N ₈₅ - G ₅₀	S ₈₄ -N ₇₀ -G ₂₄	S ₈₄ -N ₇₀ -G ₅₀	S ₈₄ -N ₈₅ - G ₂₄	S ₈₄ -N ₈₅ -G ₅₀
Sitrik asit	10.8	191	87	0.32±0.03 ^{cd}	0.66±0.01 ^a	0.37±0.01 ^c	0.25±0.01 ^{def}	0.55±0.01 ^b	0.23±0.01 ^{ef}	0.30±0.01 ^{cd}	0.24±0.08 ^{ef}	0.21±0.02 ^f
Malik asit	13.1	133	115	0.07±0.01 ^c	0.90±0.01 ^b	1.30±0.01 ^a	0.73±0.08 ^c	0.84±0.02 ^b	0.22±0.01 ^d	0.25±0.01 ^d	0.22±0.01 ^d	0.23±0.01 ^d
Pirüvik asit	11.2	87	59	0.27±0.01 ^a	Te	Te	Te	Te	Te	Te	Te	Te
Süksinik asit	17.1	117	73	Te	2.62±0.15 ^a	2.34±0.06 ^{bc}	1.24±0.01 ^c	2.18±0.03 ^c	2.61±0.07 ^a	2.41±0.03 ^b	1.47±0.06 ^d	0.85±0.06 ^f
Asetik asit	21.6			Te	0.44±0.02 ^b	0.53±0.01 ^a	0.40±0.02 ^b	0.52±0.01 ^a	0.35±0.01 ^c	0.16±0.01 ^d	0.17±0.01 ^d	Te
Piroglutamik asit	25.6	128		0.03±0.01 ^h	1.80±0.01 ^b	1.39±0.01 ^c	1.28±0.01 ^d	1.87±0.02 ^a	0.69±0.01 ^f	0.67±0.01 ^f	0.90±0.01 ^c	0.23±0.01 ^g

^{a-h} Aynı satırdaki farklı üstel harfler örnekler arasında önemli bir fark olduğunu göstermektedir (p<0.05). RT: Alıkonma süresi, Te:Tespit edilemedi, S: Sıcaklık (°C); N: Nem (%), G: Gün

Siyah Sarımsağın Fizikokimyasal Özellikleri Üzerine Üretim Parametrelerinin Etkisi

Çizelge 3. Taze ve siyah sarımsakların aminoasit içeriği (mg/100 g)

		Taze sarımsak	Siyah sarımsak							
			S ₆₅ -N ₇₀ -G ₂₄	S ₆₅ -N ₇₀ -G ₅₀	S ₆₅ -N ₈₅ -G ₂₄	S ₆₅ -N ₈₅ -G ₅₀	S ₈₄ -N ₇₀ -G ₂₄	S ₈₄ -N ₇₀ -G ₅₀	S ₈₄ -N ₈₅ -G ₂₄	S ₈₄ -N ₈₅ -G ₅₀
Aspartik asit	Asp	9.27±2.16 ^d	22.79±0.08 ^b	6.81±0.02 ^e	19.53±0.03 ^c	6.24±0.02 ^f	Te	5.89±0.02 ^g	39.51±1.53 ^a	1.15±0.00 ^h
Glutamik asit	Glu	43.28±1.47 ^c	31.76±1.23 ^d	20.57±0.79 ^f	50.35±1.95 ^b	50.73±1.96 ^a	30.75±1.19 ^c	10.78±0.42 ^h	4.61±0.13 ⁱ	16.26±0.63 ^g
Serin	Ser	15.04±1.62 ^a	7.40±0.22 ^d	3.57±0.11 ^g	8.57±0.26 ^b	7.46±0.22 ^c	3.72±0.11 ^f	4.87±0.15 ^e	Te	3.39±0.10 ^h
Histidin	His	6.71±0.35 ^b	Te	Te	Te	Te	Te	Te	13.29±1.43 ^a	Te
Glisin	Gly	26.71±3.16 ^{fd}	40.73±4.40 ^a	10.42±1.12 ^g	31.05±3.35 ^c	35.57±3.84 ^b	12.44±1.34 ^f	13.22±1.43 ^e	6.21±0.57 ⁱ	10.24±1.10 ^h
Treonin	Thr	2.18±0.17 ^h	4.19±0.39 ^e	2.77±0.25 ^g	6.10±0.56 ^b	3.34±0.31 ^f	4.36±0.40 ^d	1.30±0.12 ⁱ	9.18±0.07 ^a	5.58±0.51 ^c
Arjinin	Arg	139.99±9.11 ^a	33.70±0.28 ^d	11.73±0.09 ^f	157.80±1.32 ^a	40.79±0.34 ^c	8.17±0.07 ^g	0.30±0.01 ⁱ	12.36±0.50 ^c	7.83±0.06 ^h
Alanin	Ala	13.43±1.18 ^c	9.71±0.40 ^f	7.54±0.31 ^g	19.49±0.80 ^f	16.47±0.67 ^b	11.57±0.47 ^e	3.53±0.14 ^h	1.61±0.04 ⁱ	11.95±0.49 ^d
Tirozin	Tyr	6.39±0.38 ^d	6.30±0.15 ^e	3.99±0.09 ^f	9.66±0.23 ^b	6.94±0.16 ^c	1.04±0.02 ^h	1.49±0.03 ^g	15.12±1.73 ^a	0.87±0.02 ⁱ
Sistein	Cys	38.20±3.83 ^a	17.64±2.02 ^d	13.22±1.51 ^f	27.67±3.17 ^b	15.64±1.79 ^e	18.16±2.08 ^c	5.07±0.58 ⁱ	11.09±0.05 ^g	7.66±0.88 ^h
Valin	Val	10.48±1.76 ^b	6.91±0.03 ^d	9.17±0.04 ^e	6.30±0.03 ^c	5.15±0.02 ^f	13.28±0.06 ^a	2.50±0.01 ⁱ	4.65±0.05 ^h	5.00±0.02 ^g
Metiyonin	Met	18.70±2.10 ^a	12.31±0.12 ^b	2.68±0.03 ^f	10.99±0.11 ^c	9.70±0.09 ^d	6.58±0.07 ^e	1.22±0.01 ^h	Te	1.88±0.01 ^g
Triptofan	Trp	14.57±1.10 ^a	Te	Te	3.35±0.10 ^c	Te	Te	1.91±0.05 ^d	9.02±1.69 ^b	Te
Fenilalanin	Phe	11.39±1.74 ^b	8.72±1.63 ^c	6.90±1.29 ⁱ	6.60±1.23 ^g	5.55±1.04 ^h	7.08±1.32 ^e	1.21±0.23 ⁱ	42.83±2.54 ^a	8.13±1.52 ^d
İzolösin	Ile	48.00±5.42 ^a	37.27±2.21 ^d	34.51±2.05 ^e	34.49±2.05 ^f	33.88±2.01 ^g	45.89±2.72 ^b	1.05±0.06 ^h	Te	37.32±2.21 ^c
Lösin	Leu	3.60±0.72 ^a	1.77±0.06 ^d	0.44±0.01 ^f	1.89±0.07 ^c	1.63±0.06 ^e	Te	3.16±0.1 ^b	Te	Te
Lizin	Lyz	26.73±5.77 ^a	Te	Te	13.73±3.60 ^b	3.16±0.83 ^c	Te	1.94±0.51 ^d	Te	Te
Hidroksiprolin	Hyp	Te	Te	Te	Te	Te	Te	0.31±0.02 ^b	7.39±0.68 ^a	Te
Prolin	Pro	14.39±1.72 ^a	4.26±0.39 ^f	7.52±0.68 ^b	4.19±0.38 ^g	5.71±0.51 ^d	1.94±3.64 ^h	Te	5.30±0.48 ^c	7.05±0.64 ^c
Toplam Amino asit		449.06±12.76 ^a	245.46±0.41 ^d	141.85±3.50 ^g	411.75±1.27 ^b	247.95±1.11 ^c	164.97±4.11 ^f	59.74±1.80 ⁱ	182.15±3.89 ^e	124.28±3.40 ^h

^{a-i} Aynı satırdaki farklı üstel harfler örnekler arasında önemli bir fark olduğunu göstermektedir (p<0.05). Te: Tespit edilemedi, S: Sıcaklık (°C); N: Nem (%), G: Gün

Siyah Sarımsağın Fizikokimyasal Özellikleri Üzerine Üretim Parametrelerinin Etkisi

Tekstür analizi

Gıdalardaki tekstür, tüketicilerin bir gıda ürünü beğenisini ve tercihini belirlemede önemli rol oynamaktadır. Gıda tekstürü, Uluslararası Standartlar Organizasyonu (ISO) tarafından duyusal analizler için standart sözlükte 'Bir gıda ürününün mekanik, dokusal ve uygun olduğu görsel olarak algılanabilen tüm reolojik ve yapısal (geometrik ve yüzey) özellikleri' olarak tanımlanmıştır (ISO, 2008). Tekstür özellikleri hem kalite güvencesi hem de gıda güvenliği açısından önemli kabul edilir (Wilhelm ve ark., 2004). Çalışmamız kapsamında üretilen siyah sarımsağın görünümünün ve yapısal özelliklerinin değişimini sayısal verilerle değerlendirmek için tekstür özellikleri belirlenmiş ve elde edilen veriler Çizelge 4'te verilmiştir. 84°C'de üretilen siyah sarımsaklar kırılğan kömürsü yapıları nedeniyle tekstür profil analizi için uygun olmadığından analiz yapılamamıştır.

Sertlik değeri taze sarımsakta 5.31 Newton iken siyah sarımsaklarda bu değer 0.98 Newton'a kadar düştüğü belirlenmiştir. Isıl işlem sırasında sarımsaktaki, polisakaritlerin, monosakaritlere veya oligosakaritlere hidroliz olduğu yapılan çalışmalarda bildirilmiştir (Martinez-Casas ve ark., 2017). Fruktaanın siyah sarımsak üretim sürecinde tamamen hidrolize olduğu ve siyah sarımsakta kalan polisakaritlerin ise galaktan ve pektinlerden oluştuğu bildirilmiştir (Li ve ark., 2017). Bitkilerin hücre duvarındaki polisakaritlerinin hidrolizi dokunun yumuşamasına neden olduğundan siyah

sarımsağın dokusu, çiğ sarımsaktan daha yumuşak ve yapışkanımsıdır (Kang, 2016). Bu nedenle siyah sarımsakta sertliğin azalmasının polisakaritlerin hidrolizi sonucu olduğu düşünülmektedir. 65°C'de %70 nemde 24 gün ve 50 günde üretilen siyah sarımsakların sertlik değerleri sırasıyla 1.26 Newton ve 0.98 Newton olarak belirlenmiş olup bu sıcaklık ve nem düzeyinde üretilen siyah sarımsakların üretim süresi arttığında sertlik değerinin azaldığı belirlenmiştir. 65°C'de %85 nemde 24 gün ve 50 günde üretilen siyah sarımsakların sertlik değeri sırasıyla 2.52 Newton ve 3.43 Newton olarak belirlenmiştir. Daha önce yapılan çalışmalarda, siyah sarımsak üretim sürecinde sarımsak dişlerinin sertliğinin önemli ölçüde etkilendiği ve siyah sarımsağın çok daha yumuşak bir dokuya sahip olduğu (ortalama 3,01 Newton) bildirilmiştir (Bedrníček ve ark., 2021). Gıda biliminde penetrasyon testi, özellikle bir gıda maddesine uygulanan kuvvetin ne kadar derine nüfuz ettiğini göstermektedir. Bu test, gıdanın sertlik, yumuşaklık veya dokusal dayanıklılığı gibi özelliklerini belirlemede kullanılır (deMan, 1969). Çizelge 4'te verilen verilere göre, siyah sarımsak üretiminde uygulanan sıcaklık, nem ve süre gibi faktörler, siyah sarımsağın tekstürel özelliklerini önemli ölçüde etkilemektedir. Bu değişkenler, siyah sarımsağı taze sarımsağa kıyasla daha yumuşak veya daha sert bir dokuya sahip hale getirebilmektedir.

Çizelge 4. Taze ve siyah sarımsakların tekstür analiz sonuçları

	Sertlik (Newton)	Penetrasyon (Newton.saniye)
Taze sarımsak	5.31±0.19 ^a	3.61±0.42 ^b
S ₆₅ -N ₇₀ -G ₂₄	1.26±0.38 ^d	0.95±0.25 ^c
S ₆₅ -N ₇₀ -G ₅₀	0.98±0.18 ^c	1.08±0.69 ^d
S ₆₅ -N ₈₅ -G ₂₄	2.52±0.31 ^c	2.73±0.33 ^c
S ₆₅ -N ₈₅ -G ₅₀	3.43±0.46 ^b	4.31±2.01 ^a

^{a-c} Aynı sütündeki farklı üstel harfler örnekler arasında önemli bir fark olduğunu göstermektedir (p<0.05). Sertlik birimi Newton'dur. S: Sıcaklık (°C); N: Nem (%), G: Gün

Duyusal analiz

Duyusal değerlendirme, gıdanın insanlar tarafından algılanması için kullanılan bir bilimsel yöntemdir. Bu yöntem, görme, koklama, dokunma, tatma ve işitme duyuları yoluyla ürünlerin insan tepkilerini ölçmek, analiz etmek ve yorumlamak amacıyla geliştirilmiştir (Walsh, 2007). Gıda endüstrisinde, duyusal

değerlendirme, pazarlama yönetimi, hedef pazarın anlaşılması, ürün özelliklerinin belirlenmesi ve kalite kontrol gibi birçok alanda önemli bir araç olarak kullanılmaktadır. Bu yöntem, gıda ürünlerinin kalitesi, lezzeti, tüketici anlayışı ve tat profili gibi birçok açıdan değerlendirilmesine ve geliştirilmesine katkı

Siyah Sarımsağın Fizikokimyasal Özellikleri Üzerine Üretim Parametrelerinin Etkisi

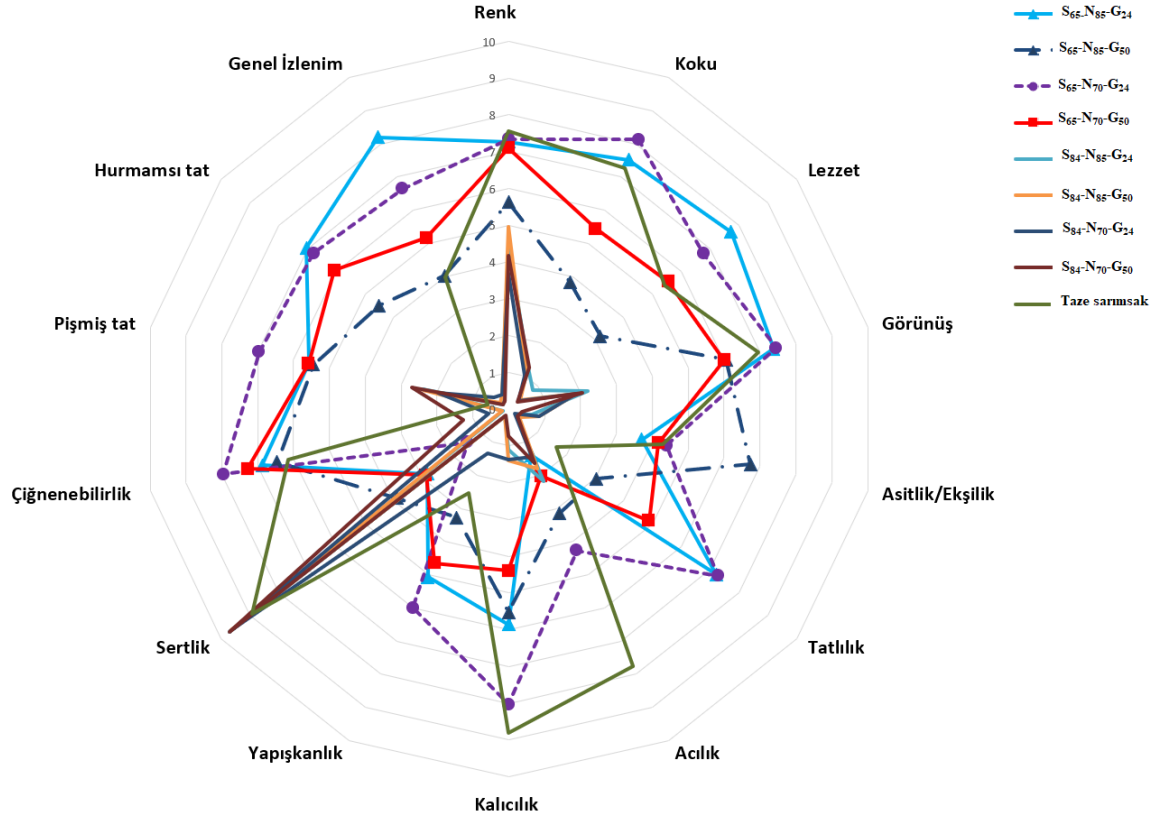
sağlayan önemli veriler sunmaktadır (Ruiz-Capillas ve Herrero, 2021).

Siyah sarımsakların tüketiciler tarafından kabul edilebilirliği ve taze sarımsakla duyuşsal özellik farkları alanında uzman panelistlerce (9 panelist: 5 erkek 4 kadın) değerlendirilmiştir. Taze sarımsağı kıyasla siyah sarımsakta gelişen kalite parametrelerini ve yeni lezzet parametrelerini kıyaslamıştır. Duyusal analizde kullanılacak parametrelere karar vermek için panelistlerce ön değerlendirme yapılmış ve tanımlayıcı kalite kriterleri saptanmıştır. Buna göre, renk, koku, tat, görünüş, asitlik, tatlılık acılık, kalıcılık, yapışkanlık, sertlik, pişmiş tat, hurmamsı tat ve genel izlenim kriterleri duyuşsal değerlendirmelerde kullanılmıştır. Sarımsakların duyuşsal değerlendirmeleri sonrasındaki veriler ile oluşturulan örümcek ağı diyagramı Şekil 1'de verilmiştir. Koku, tat, görünüş, tatlılık, ekşilik, hurmamsı tat ve genel değerlendirmelerde 65°C'de %85 nemde 24 günde üretilen siyah sarımsaklar daha yüksek puanlar alarak tercih edilmişlerdir. Bu örneği 65°C'de %70 nemde 24 günde üretilen ve 65°C'de %70 nemde 50 günde üretilen örnekler izlemiştir. Genel olarak 65°C sıcaklığın tercih edildiği dikkati çekmektedir. Sıcaklığın artması durumunda sarımsak üretim süreci daha kısa olabilir ancak siyah sarımsağı özgü hurmamsı tat, tatlılık ve eksilik gibi parametreler yeterli ölçüde gelişim göstermemektedir. Yüksek sıcaklık uygulamasında sürenin biraz uzatılması durumunda ise çignenemeyecek nitelikte

ürünlerin oluşmasına yol açmaktadır. Aynı sıcaklık ve sürelerdeki nemin değişimi kıyaslanacak olursa daha yüksek nem içeriğinin arzu edilen kalite parametrelerini daha çok geliştirdiği saptanmıştır. Tüm bu parametreler değerlendirildiğinde siyah sarımsak daha fazla beğenilmiştir. Genel izlenim değerlendirildiğinde 65°C sıcaklıkta üretilen siyah sarımsakların taze sarımsağı göre daha yüksek puan aldığı belirlenmiştir. Duyusal analiz parametrelerinin belirlenmesi için yapılan ön çalışmada belirlenen hurmamsı tat, taze sarımsakta 0.91 puan ile değerlendirilirken siyah sarımsakta hurmamsı tadın arttığı ve 5.82 puan verildiği tespit edilmiştir.

Yapılan çalışmalarda sarımsağın üretim süresinin yüksek sıcaklıklarda daha kısa olduğunu, 70°C'de üretim söz konusu olduğunda olgunlaşma hızının 60°C'dekine göre iki kat daha hızlı olduğunu belirlemişlerdir (Toledano-Medina ve ark., 2019; Zhang ve ark., 2016). Yapılan çalışmalarda duyuşsal değerlendirmelere göre 70°C ve 80°C arasında üretilen siyah sarımsağın kalitesinin daha iyi ve siyah rengin homojen olduğunu, 90°C'de üretim süresinin daha kısa olmasına rağmen acı ve ekşi tatlar gibi istenmeyen tatların oluştuğu bildirilmiştir (Toledano-Medina ve ark., 2019; Zhang ve ark., 2016). 85°C de üretilen sarımsaklarda istenmeyen acı tat oluştuğu ve acılığın yüksek olduğu tespit edilmiştir, bu durum yapılan önceki çalışmalarla benzerlik göstermektedir (Zhang ve ark., 2016).

Siyah Sarımsağın Fizikokimyasal Özellikleri Üzerine Üretim Parametrelerinin Etkisi



Şekil 1. Sarımsak örneklerinin duysal analizinin örümcek ağı diyagramı

Siyah Sarımsağın Fizikokimyasal Özellikleri Üzerine Üretim Parametrelerinin Etkisi

Sonuç

Bu çalışma ile, farklı koşullarda üretilen siyah sarımsakların renk, nem içeriği, pH, titrasyon asitliği, tekstür özellikleri, protein içeriği, amino asit içeriği, HMF içeriği, şeker içeriği ve organik asit içeriği gibi önemli kalite özellikleri değerlendirilmiştir. Renk analizi ile, siyah sarımsak üretim koşullarının renk parametreleri üzerinde önemli bir etkisi olduğu saptandı. Özellikle, üretim süresinin artmasıyla birlikte a* ve b* değerlerinde belirgin değişiklikler gözlemlendi. Siyah sarımsakların taze sarımsaktan daha yüksek protein içeriğine sahip olduğu ve amino asit profilinin üretim koşullarına bağlı olarak değiştiği belirlenmiştir. Siyah sarımsakların üretim parametrelerinin HMF miktarını etkilediği yüksek sıcaklık ve uzun süreli üretimlerin HMF miktarını artırdığı saptanmıştır. Siyah sarımsakların üretim sürecinde şeker içeriğinde önemli değişiklikler olduğu tespit edilmiştir. Sakkaroz miktarında azalma ve fruktozun baskın hale gelmesinin, siyah sarımsağın tat profilini etkilediği saptanmıştır. Siyah sarımsakların organik asit profilinin üretim koşullarına bağlı olarak değiştiği ve özellikle, sıcaklık, nem ve süre arttıkça organik asit miktarında önemli değişikliklerin olduğu saptanmıştır. Tekstür analizine göre, üretilen siyah sarımsakların taze sarımsaktan daha düşük sertlik değerlerine sahip olduğu, siyah sarımsağın daha yumuşak bir dokuya sahip olduğu saptanmıştır. Siyah sarımsakların tüketiciler tarafından kabul edilebilirliği ve taze sarımsakla duyuşal özellik farkları değerlendirilmiş ve 65°C sıcaklıkta üretilen siyah sarımsakların taze sarımsağa göre duyuşal olarak daha fazla beğenildiği belirlenmiştir. Gelecek çalışmalarda, siyah sarımsağın fonksiyonel gıda olarak kullanım potansiyelini artırmak için üretim parametrelerinin tüketici tercihleri ve besin değerleri üzerindeki etkilerini daha kapsamlı bir şekilde araştırabilir.

Teşekkür

Bu araştırma Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) tarafından finansal olarak desteklenmiştir (Proje numarası: TOVAG 2190174).

Kaynaklar

- Ansary, J., Forbes-Hernández, T. Y., Gil, E., Cianciosi, D., Zhang, J., Elexpuru-Zabaleta, M., Simal-Gandara, J., Giampieri, F., Battino, M. (2020) potential health benefit of garlic based on human intervention studies: a brief overview. *Antioxidants (Basel)* 9(7).
- AOAC (2007) Official Methods of Analysis. 18th Edition, Association of Official Analytical chemists, Gaithersburg.
- Bae, S. E., Cho, S. Y., Won, Y. D., Lee, S. H., & Park, H. J. (2014) Changes in S-allyl cysteine contents and physicochemical properties of black garlic during heat treatment. *LWT* 55(1), 397-402.
- Bedrníček, J., Laknerová, I., Lorenc, F., Moraes, P. P. d., Jarošová, M., Samková, E., Tříska, J., Vrchotová, N., Kadlec, J., & Smetana, P. (2021) The use of a thermal process to produce black garlic: differences in the physicochemical and sensory characteristics using seven varieties of fresh garlic. *Foods* 10(11), 2703.
- Blecker, C., Fougnes, C., Van Herck, J.-C., Chevalier, J.-P., & Paquot, M. (2002) Kinetic study of the acid hydrolysis of various oligofructose samples. *J. Agric. Food Chem.* 50(6), 1602-1607.
- Botas, J., Fernandes, Á., Barros, L., Alves, M. J., Carvalho, A. M., Ferreira, I. C. F. R. (2019) a comparative study of black and white *Allium sativum* L.: Nutritional composition and bioactive properties. *Mol.* 24(11).
- Choi, D.-J., Lee, S.-J., Kang, M.-J., Cho, H.-S., Sung, N.-J., Shin, J.-H. (2008) Physicochemical characteristics of black garlic (*Allium sativum* L.). *J Korean Soc Food Sci Nutr.* 37(4), 465-471.
- Choi, I. S., Cha, H. S., & Lee, Y. S. (2014) Physicochemical and antioxidant properties of black garlic. *Mol.* 19(10), 16811-16823.
- deMan, J. (1969). Food texture measurements with the penetration method. *J. Texture Stud.* 11, 114-119.

Siyah Sarımsağın Fizikokimyasal Özellikleri Üzerine Üretim Parametrelerinin Etkisi

- Gorinstein, S., Jastrzebski, Z., Leontowicz, H., Leontowicz, M., Namiesnik, J., Najman, K., Park, Y.-S., Heo, B.-G., Cho, J.-Y., & Bae, J.-H. (2009) Comparative control of the bioactivity of some frequently consumed vegetables subjected to different processing conditions. *Food Control* 20(4), 407-413.
- Gorinstein, S., Leontowicz, H., Leontowicz, M., Jastrzebski, Z., Najman, K., Tashma, Z., Katrich, E., Heo, B.-G., Cho, J.-Y., & Park, Y.-J. (2010) The influence of raw and processed garlic and onions on plasma classical and non-classical atherosclerosis indices: investigations in vitro and in vivo. *Phytother. Res.* 24(5), 706-714.
- Hofmann, T., & Schieberle, P. (2000) Formation of aroma-active Strecker-aldehydes by a direct oxidative degradation of Amadori compounds. *J. Agric. Food Chem.* 48(9), 4301-4305.
- Huang, X. S., Wang, M., & Bai, W. B. (2011) Some characteristics to the related food processing for garlic fructan. *Adv. Mater. Res.* 197, 79-85.
- Jeong, Y. Y., Ryu, J. H., Shin, J.-H., Kang, M. J., Kang, J. R., Han, J., & Kang, D. (2016) Comparison of anti-oxidant and anti-inflammatory effects between fresh and aged black garlic extracts. *Mol.* 21(4), 430.
- Kang, O.-J. (2016) Physicochemical characteristics of black garlic after different thermal processing steps. *Prev. Nutr. Food Sci.* 21(4), 348.
- Keskin, M., Soysal, Y., Sekerli, Y., Arslan, A., & Celiktaş, N. (2019) Assessment of applied microwave power of intermittent microwave-dried carrot powders from Colour and NIRS. *Agron. Res.*
- Kim, J.-S., Kang, O.-J., & Gweon, O.-C. (2013) Comparison of phenolic acids and flavonoids in black garlic at different thermal processing steps. *J. Funct. Foods* 5(1), 80-86.
- Leon, K., Mery, D., Pedreschi, F., & Leon, J. (2006) Color measurement in L* a* b* units from RGB digital images. *Food Res. Int.* 39(10), 1084-1091.
- Li, M., Yan, Y. X., Yu, Q. T., Deng, Y., Wu, D. T., Wang, Y., Ge, Y. Z., Li, S. P., & Zhao, J. (2017) Comparison of immunomodulatory effects of fresh garlic and black garlic polysaccharides on RAW 264.7 macrophages. *J. Food Sci.* 82(3), 765-771.
- Liang, T., Wei, F., Lu, Y., Kodani, Y., Nakada, M., Miyakawa, T., & Tanokura, M. (2015) Comprehensive NMR analysis of compositional changes of black garlic during thermal processing. *J. Agric. Food Chem.* 63(2), 683-691.
- Liu, J., Zhang, G., Cong, X., & Wen, C. (2018) Black garlic improves heart function in patients with coronary heart disease by improving circulating antioxidant levels. *Front. physiol.* 9, 1435.
- Liu, P., Weng, R., Sheng, X., Wang, X., Zhang, W., Qian, Y., & Qiu, J. (2020) Profiling of organosulfur compounds and amino acids in garlic from different regions of China. *Food Chem.* 305, 125499.
- Locatelli, D. A., Nazareno, M. A., Fusari, C., & Camargo, A. B. (2017) Cooked garlic and antioxidant activity: Correlation with organosulfur compound composition. *Food Chem.* 220, 219-224.
- Londhe, V., Gavasane, A., Nipate, S., Bandawane, D., & Chaudhari, P. (2011) Role of garlic (*Allium sativum*) in various diseases: An overview. *Angiogenesis*, 12(13), 129-134.
- Lu, X., Li, N., Qiao, X., Qiu, Z., Liu, P. (2017). Composition analysis and antioxidant properties of black garlic extract. *J. Food Drug Anal.* 25, 340-349
- Martínez-Casas, L., Lage-Yusty, M., & López-Hernández, J. (2017) Changes in the aromatic profile, sugars, and bioactive compounds when purple garlic is transformed into black garlic. *J. Agric. Food Chem.* 65(49), 10804-10811.
- Pardo, J. E., Escribano, J., Gómez, R., & Alvarruiz, A. (2007) Physical-chemical and sensory quality evaluation of garlic cultivars. *J. Food Qual.* 30(5), 609-622.
- Qiu, Z., Zheng, Z., Zhang, B., Lu, X., & Qiao, X. (2021) Characterization of the growth

Siyah Sarımsağın Fizikokimyasal Özellikleri Üzerine Üretim Parametrelerinin Etkisi

- properties of garlic endophytes and their roles in the formation of black garlic. *LWT* 147, 111537.
- Raghu, R., Liu, C.-T., Tsai, M.-H., Tang, X., Kalari, K. R., Subramanian, S., & Sheen, L.-Y. (2012) Transcriptome analysis of garlic-induced hepatoprotection against alcoholic fatty liver. *J. Agric. Food Chem.* 60(44), 11104-11119.
- Ritota, M., Casciani, L., Han, B.-Z., Cozzolino, S., Leita, L., Sequi, P., & Valentini, M. (2012) Traceability of Italian garlic (*Allium sativum* L.) by means of HRMAS-NMR spectroscopy and multivariate data analysis. *Food Chem.* 135(2), 684-693.
- Ruiz-Capillas, C., & Herrero, A. M. (2021) Sensory Analysis and Consumer Research in New Product Development. *Foods (Basel, Switzerland)*, 10(3), 582.
- Sanz, M. L., del Castillo, M. D., Corzo, N., & Olano, A. (2001) Formation of Amadori compounds in dehydrated fruits. *J. Agric. Food Chem.* 49(11), 5228-5231.
- Sasaki, J. I., Lu, C., Machiya, E., Tanahashi, M., & Hamada, K. (2007) Processed black garlic (*Allium sativum*) extracts enhance anti-tumor potency against mouse tumors. *Med Aromat Plant Sci Biotechnol* 1(2), 278-281.
- Sasmaz, H. K., Kadiroglu, P., Adal, E., Sevindik, O., Aksay, O., Erkin, O. C., Selli, S., & Kelebek, H. (2023) Optimization of black garlic production parameters using response surface methodology: Assessment and characterization of bioactive properties. *J. Appl. Res. Med. Aromat. Plants* 34, 100477.
- Sasmaz, H. K., Sevindik, O., Kadiroğlu, P., Adal, E., Erkin, Ö. C., Selli, S., & Kelebek, H. (2022) Comparative assessment of quality parameters and bioactive compounds of white and black garlic. *Eur. Food Res. Technol.* 248, 2393 - 2407
- Toledano Medina, M. Á., Pérez-Aparicio, J., Moreno-Ortega, A., & Moreno-Rojas, R. (2019) Influence of Variety and Storage Time of Fresh Garlic on the Physicochemical and Antioxidant Properties of Black Garlic. *Foods (Basel, Switzerland)*, 8(8), 314.
- Uzlaşır, T., Şaşmaz, H. K., & Kelebek, H. (2024) Comparison of extraction techniques for determining bioactive compounds and antioxidant activity of *Spirulina platensis*. *Turkish TURJAF* 12(4), 554-560.
- Walsh, C. (2007) Consumer responses to low-salt food products. In D. Kilcast & F. Angus (Eds.), *Reducing Salt in Foods*, Woodhead Publishing, 124-133.
- Wilhelm, L. R., Suter, D. A., & Bruswitz, G. H. (2004) Texture of food materials. *Food & Process Engineering Technology*. American Society of Agricultural Engineers, St. Joseph, MI (Chapter 3).
- Wrolstad, R. E., & Smith, D. E. (2017) Color analysis. *Food Analysis*, 545-555.
- Yuan, H., Sun, L., Chen, M., & Wang, J. (2016) The comparison of the contents of sugar, Amadori, and Heyns compounds in fresh and black garlic. *J. Food Sci.* 81(7), C1662-C1668.
- Zeng, F., Ou, J., Huang, Y., Li, Q., Xu, G., Liu, Z., & Yang, S. (2015) Determination of 21 free amino acids in fruit juices by HPLC using a modification of the 6-aminoquinolyl-N-hydroxysuccinimidyl carbamate (AQC) method. *Food Anal. Methods* 8, 428-437.
- Zhang, X., Li, N., Lu, X., Liu, P., & Qiao, X. (2016) Effects of temperature on the quality of black garlic. *J. Sci. Food Agric.* 96(7), 2366-2372.