

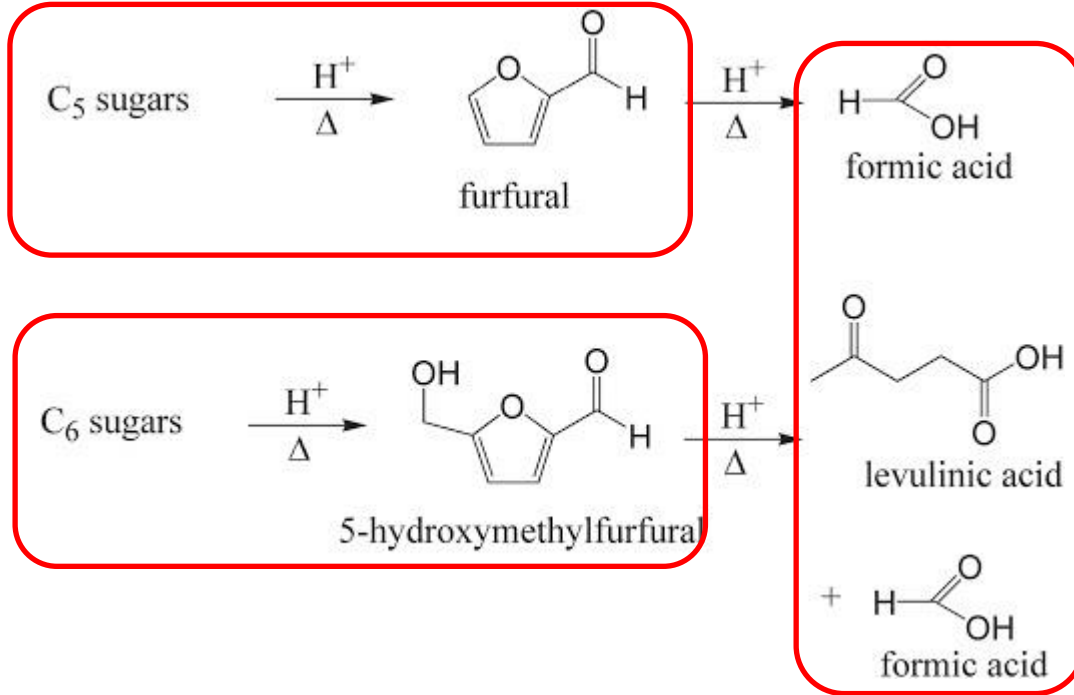
Ankara Üniversitesi Mühendislik  
Fakültesi  
Gıda Mühendisliği Bölümü  
Laboratuvar Uygulamaları

# Meyve Sebze Teknolojisi

## Gıdalarda HMF Analizi

# Genel Bilgi

Karbonhidratların degradasyonu ile pentozlardan (5C) furfural hekzoslardan (6C) HMF (hidroksimetilfurfural) oluşmaktadır.

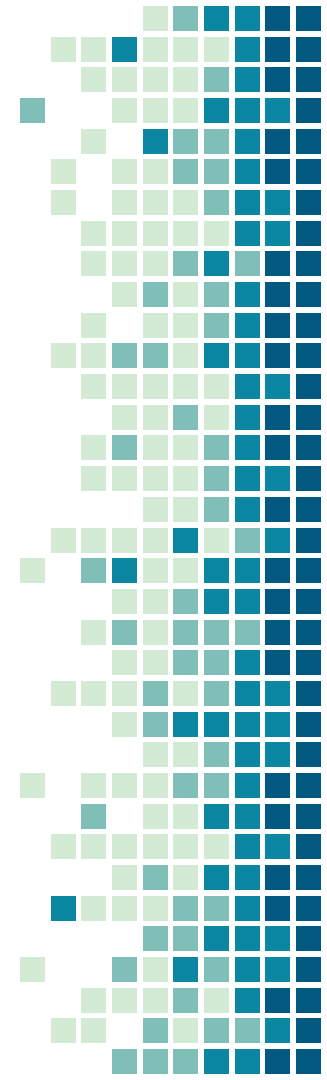


Bu bileşiklerden, levülinik asit, formik asit, asetol, asetoin, diasetil, laktik asit, pürivik asit ve asetik asit gibi bileşikler oluşmaktadır. Bu parçalanma ürünlerinin önemli bir bölümü, gıdalarda istenmeyen aroma ve flavor oluşumuna neden olurken, bir kısmı ise gıdalarda arzu edilen flavorun oluşmasına katkıda bulunmaktadır.

- Furfural ve HMF' nin oluşumu; asit veya baz eşliğinde ve yüksek proses ve depolama sıcaklıklarında hızlanmaktadır.
- Karbonhidrat içeren gıdalara uygulanan her türlü ısıtma sonunda veya depolamada, sıcaklık ve süreye bağlı olarak az veya çok miktarda HMF oluşmaktadır.



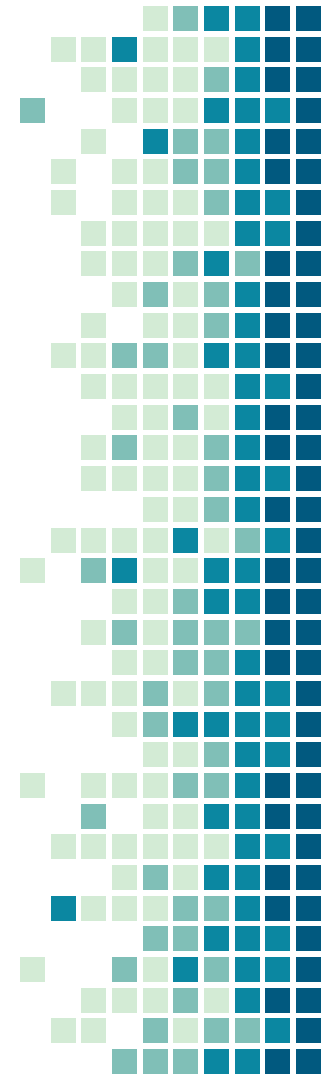
Örneğin meyve suyu ve bal gibi ürünlerde doğal olarak HMF bulunmamasına karşın, bunların işlenmelerinde uygulanan sıcaklık ve süreye bağlı olarak farklı düzeylerde HMF ile karşılaşmaktadır (Özkan vd. 2007). Benzer şekilde bu ürünlerin depolanması sırasında, sıcaklık ve süreye bağlı olarak da HMF oluşmaktadır.



Gıdalarda HMF iki şekilde oluşmaktadır.

**Maillard reaksiyonu sonucu:** "Maillard reaksiyonu"u, amino asitlerle reaksiyona giren indirgen şekerlerin oluşturduğu bir reaksiyon olup, reaksiyonun daha sonraki aşamalarında gerçekleşen amadori dönüşümünden sonra enolizasyona uğraması ile HMF oluşmaktadır (Yaylayan 1990).

**Şekerlerin ısı yolla parçalanması ve dehidratasyonu sonucu:** asitlerin katalizör olarak görev aldıkları reaksiyonlar sonucunda monosakkarit molekülünden su ayrılmasıyla; pentozlardan furfural, hegzoslardan ise HMF oluşmaktadır (Whistler and Daniel 1985).



Yukarıda belirtilen nedenlerde dolayı, gıda maddelerinde bulunmasına izin verilen HMF miktarı sınırlandırılmıştır.

1. Yürürlükteki Türk Gıda Kodeksi Yönetmeliği'ne göre (<http://www.tarim.gov.tr/Mevzuat/Turk-Gida-Kodeksi>) HMF için pekmez ve balda sınırlı değerler belirlenmiştir.
2. HMF üst sınırı; sıvı üzüm pekmezinde  $75 \text{ mg kg}^{-1}$  ve katı üzüm pekmezinde  $100 \text{ mg kg}^{-1}$  (<http://www.tarim.gov.tr/Mevzuat/Turk-Gida-Kodeksi>)
3. Balda  $40 \text{ mg kg}^{-1}$  (<http://www.tarim.gov.tr/Mevzuat/Turk-Gida-Kodeksi>) olarak kabul edilmiştir.
4. Türk Standartlarında ise, HMF üst sınırı meyve sularında  $5 \text{ mg kg}^{-1}$  ve meyve suyu konsantrelerinde  $25 \text{ mg kg}^{-1}$  (Anonim 1981)
5. I. sınıf reçellerde  $50 \text{ mg kg}^{-1}$  ve II. Sınıf reçellerde  $100 \text{ mg kg}^{-1}$  (Anonim 1987) olarak belirlenmiştir.
6. Yürürlükteki Türk Gıda Kodeksi Yönetmeliği'nde meyve suyu ve konsantreleri ile reçellerde HMF üst sınırı bulunmadığı için söz konusu bu ürünlerde yasal bir sınırlama bulunmamaktadır.



HMF;

1. Yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) (Bogdanov, 2002)
2. Spektrofotometrik (Winkler 1955, White 1979) yöntemlerle tayin edilebilmektedir.

HPLC ile HMF tayini; Mobil faz ile molekül ağırlığına göre ayrılması ve dedektör yardımı ile miktarının kalitatif ve kantitatif olarak belirlenmesidir.

Winkler yöntemi, görünür bölgede absorbands okumaya dayalı bir yöntem olup; özellikle meyve suyu ve konsantrelerin ile pekmez ve reçellerde uygulanmaktadır.

White yöntemi ise, UV bölgede absorbands okumaya dayalı bir yöntem olup özellikle ballarda uygulanmaktadır.

# “ ■ ANALİZ\*

*\*Analiz için gereken kimyasalların hazırlanışı  
Laboratuvar uygulamaları klavuzunda açıklanmıştır.*

## WINKLER YÖNTEMİ

20 g pekmez+Kaynatılmış damıtık su ile 100 mL'lik balon çizgisine tamamlanır  
→Filtre edilir.

Test tüpüne 2 mL filtrat  
+5 mL %10'luk *p*-toluidin çözeltisi  
+ şahit tüpüne 1 mL damıtık su örnek tüpüne 1 mL %0.5'lik barbiturik asit çözeltisi eklenir.

*p*-toluidin çözeltisi ve barbiturik asit çözeltisi 1-2 dak. içinde eklenmelidir.

Örnekler hızlı bir şekilde spektrofotometrede 550 nm'de okunur.

HMF miktarı  
HMF, mg/L = 162 (A)  
Denklemlle hesaplanır.

## WHITE YÖNTEMİ

5 g bal 25 ml damıtık su ile 50 mL'lik balona aktarılır.+0.5 mL Carrez I + 0.5 mL Carrez II+Damıtık su ile çizgisine tamamlanır.  
→Filtre edilir.

Örnek tüpü→5 mL filtrat+5 mL su  
Şahit tüpüne→ 5 mL filtrat+5 mL %0.2'lik sodyum bisülfid çözeltisi

Örnekler spektrofotometrede 284 ve 336 nm'de okunur.

HMF miktarı  
HMF, mg/L = 149.7 (A<sub>284</sub>-A<sub>336</sub>)  
Denklemlle hesaplanır.

$$Faktör = \left(\frac{126}{16830}\right) \cdot \left(\frac{1000}{10}\right) \cdot \left(\frac{1000}{5}\right) = 149.7$$

126= HMF'nin molekül ağırlığı  
16830=HMF'nin molar absorpsansı



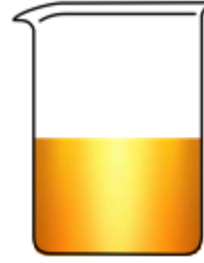


A

20°C'de 3 Ay

$$A_{284}=0.124 \text{ ABS}$$

$$A_{336}=0.05 \text{ ABS}$$

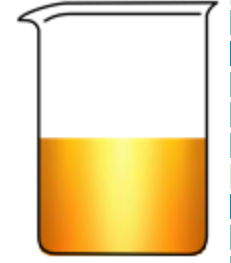


B

50°C'de 3 Ay

$$A_{284}=0.482 \text{ ABS}$$

$$A_{336}=0.053 \text{ ABS}$$



C

20°C'de 6 Ay

$$A_{284}=0.351 \text{ ABS}$$

$$A_{336}=0.049 \text{ ABS}$$

Yukarıda 3 farklı bal örneğinin depolama koşulları ve ABS değerleri verilmiştir. White yöntemi ile belirlenen ABS değerleri ile örneklerin HMF miktarlarını hesaplayınız. Bulduğunuz değerlerle depolama koşullarının ballardaki HMF değeri üzerine etkilerini ve neden olabileceğini literatürden de faydalanarak yorumlayınız.

No:  
Adı Soyadı:  
Uygulama Adı:

1. Konu:
2. Amaç:
3. Materyal ve Yöntem:
4. Bulgular:
5. Sonucun yorumlanması:
6. Kaynaklar

NOT 1: Uygulama raporu **FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ TEZ YAZIM KILAVUZU** kurallarına uygun olarak yazılacaktır.

NOT 2: Uygulama raporu deney sunumu sisteme yüklendikten sonraki **1 hafta içinde** sisteme 'numara\_adi\_soyadi\_deneyinadi' şeklinde adlandırılarak e-kampüs sistemine yüklenecektir.

NOT 3: Tüm uygulama raporları aynı formatta yazılacaktır.

# Konsantreden Meyve Suyu Hazırlama

Hazırlayan: Arş. Grv. Fatmagül HAMZAOĞLU



# GENEL BİLGİ



Meyvelerin, kısa süren üretim sezonlarında



Büyük miktarlarda işlenmesi ve bunların tüketici ambalajına doldurulmaları



Çok büyük dolun ve depolama tesisleri gerektirmektedir.



Bu nedenle meyve suları ve pulplarının ekonomik bir yöntemle kitle halinde muhafaza edilip, depolanması ve pazar talebine bağlı miktarlarda yıl boyunca ambalajlanması daha doğru bir yoldur.

# GENEL BİLGİ

Günümüzde en yaygın kullanılan meyve suyu muhafaza yöntemi → KONSANTRASYON

Meyve suyu konsantre haline getirilir.



Aseptik doluyla tank ve varillerde muhafaza edilir.

MEYVE SUYU KONSANTRESİ;



Meyveden berrak meyve suyu üretilmesi



Fiziksel olarak (evaporasyonla) suyunun uçurulması



Briks (suda çözünen kuru madde) derecesinin % 68–72'ye getirilmesi ile üretilmektedir.

\*Brix düzeyinin en az % 68'e kadar yükseltilmesi, yüksek düzeyde **mikrobiyolojik stabilite** sağlamaktadır. Konsantrasyon, **su aktivitesinin düşmesine** neden olarak bu stabiliteyi sağlamaktadır.

## GENEL BİLGİ

Meyve suyu briksi →%10–20  
(elde edildiğinde meyveye bağlı olarak)



Konsantreye işlenince →% 68–70  
(100 kg meyve suyundan 15–30 kg konsantre  
üretilebilmektedir)



Konsantrasyon işlemiyle meyve  
sularının hacimleri veya ağırlıkları  
3–7 misli azaltılmış

Üretilen meyve suyu konsantresi bir **ara üründür**



Meyve suyu ambalajlayan tesisler → konsantrasyonla  
uzaklaştırılmış unsurlar (su ve aroma ), meyve suyuna  
eklenerek doğal haline dönüştürülür.



Ayarlama, Restorasyon, Rekonstitüsyon gibi isimler.

Mikrobiyolojik stabilite ile birlikte

- Ambalajlama
- Depolama
- Taşıma giderlerinde azalma

## GENEL BİLGİ

Yasal sınırlandırmalara uyarak, standart bir ürün pazarlamak ve tüketici isteklerini karşılamak için konsantreden meyve suyu hazırlanırken → briks ve titrasyon asitliği



Ayarlamada, gerekli katkı maddeleri dikkatle hesaplanmalı → Bir meyve suyunun lezzeti üzerine; kuru madde ve asit oranı ayrı ayrı etkili olmakla birlikte, ikisinin bir uyum halinde bulunması gerekir. Kuru maddenin aside oranı "Ratio" olarak adlandırılır ve bu değer çeşitli meyve sularında farklıdır.

Meyve suyu üretiminde Türk Gıda Kodeksi (TGK) "Meyve Suyu ve Benzeri Ürünler Tebliği" dikkate alınmak zorundadır. Bu tebliğ, 06.08.2014 tarih 29080 sayılı **Resmi Gazete'de Tebliğ No:2014/34** Tebliği numarası ile yayımlanmıştır  
(<https://www.resmigazete.gov.tr/eskiler/2014/08/20140806-17.htm>).



İLKE





Konsantreden meyve suyu hazırlanırken; briks derecesi ve titrasyon asitliği değeri bilinen konsantreye, ilave edilmesi gereken su ve aroma miktarı belirlenir.

Ancak; her meyve, meyve suyu üretimi için **elverişli değildir**. Meyvenin asitliğinin az ya da fazla olması, aroma dengesi veya kıvamının meyve suyu üretimine uygun olmaması durumunda, bu meyvelerden **meyve nektarı** üretilmektedir.

**Kayısı, şeftali ve vişne** gibi meyvelerden elde edilen meyve suları doğrudan tüketilemeyecek niteliktedirler.

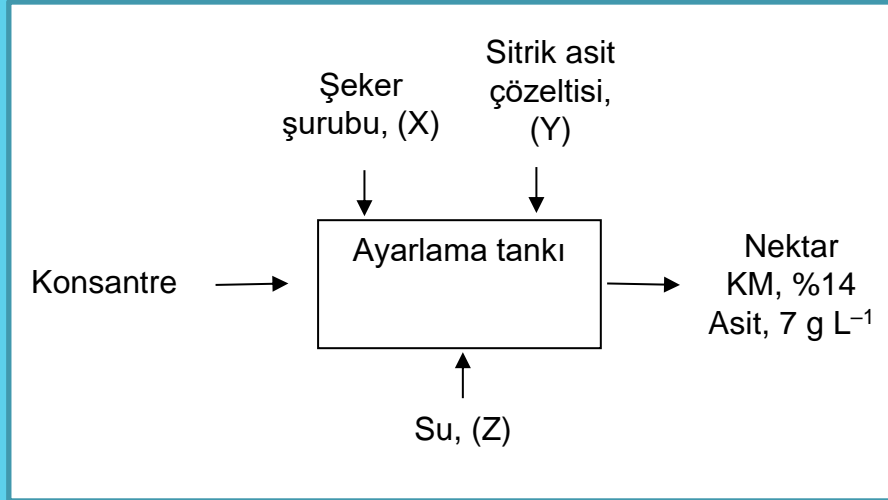
Bu nedenle, bu tür meyvelerin konsantresinden meyve nektarı hazırlanırken; konsantreye, su ve aroma dışında tadın düzeltilip dengelenmesi amacıyla şeker ve asit de eklenebilmektedir.



# HESAPLAMA VE DEĞERLENDİRME

## Vişne suyu konsantresinden, vişne nektarının hazırlanması

- Önce, nektar miktarı hesaplanır. → TKG'ne göre, konsantreden seyreltilerek elde edilen vişne nektarı için, minimum meyve oranı % 35 (% v/v)'dir.
- Daha sonra konsantre üzerine, kütle denklıklarinden hesaplanan miktarlarda sitrik asit çözeltisi, şeker şurubu ve su eklenerek vişne nektarı elde edilir.



**Örnek:** % 64 KM ve % 6.5 asit içeren 150 g vişne suyu konsantresinden vişne nektarı hazırlanacaktır. Şeker, % 68'lik şeker içeren şurup olarak, sitrik asit ise % 50'lik (w/v) çözelti olarak ilave edileceğine göre, ilave edilmesi gereken şeker şurubu, sitrik asit ve su miktarlarını hem "g" hem de "mL" olarak hesaplayınız. Sitrik asit çözeltisinin (% 50, w/v) yoğunluğu 1.17 g/cm<sup>3</sup>tür

## EK BİLGİ

Vişne suyu konsantresi % 15 KM içeren vişnelerden elde edilmiştir. TS 11914 numaralı "Vişne Nektarı Standardı"nda, hazırlanacak vişne nektarının kimyasal özelliklerinde "titrasyon asitliğinin (malik asit cinsinden) en az 7 g L<sup>-1</sup>" olması gerektiği belirtilmektedir.

## ÇÖZÜM

1. Vişne suyu miktarının bulunması → 150 g vişne suyu konsantresi kaç g vişne suyundan elde edilmiştir.

150 g vişne suyu konsantresi → 64 °Bx

Vişne suyu konsantresi % 15 KM içeren vişnelerden elde edilmiştir.

**Not:** Kuru madde oranı değişmez

$$150 \text{ g} * 64 \text{ }^\circ\text{Bx} = x \text{ g}(\text{vişne suyu}) * 15 \text{ }^\circ\text{Bx}$$

$$x = 640 \text{ g vişne suyu}$$

## 2. Vişne suyu nektarı miktarının bulunması

**Not:** Vişne nektarı için, minimum meyve oranı % 35 (% v/v)'dir.

100 g vişne nektarı  
X g vişne nektarı



35 g vişne suyu  
640 g vişne suyu

X=1829g vişne nektarı

## 3. %14 kuru madde içeren nektarın hacminin bulunması,

Şeker şurubu tablosun →  $\delta = 1.0549$  g/mL

$$1,0549 = \frac{1829 \text{ g}}{V_{\text{vişne nektarı}}}$$

$$V_{\text{vişne nektarı}} = 1733 \text{ mL vişne nektarı}$$

#### 4. Sitrik asit çözeltisinin konsantrasyonunun bulunması

**Not:** Asit çözeltisi %w/v olarak verilmiştir. Kütle denkliklerinde %w/w oranları kullanılması gerektiğinden, asit çözeltisinin konsantrasyonu %w/w olarak ifade edilir.

$$1.17 \text{ g/mL} = \frac{m}{100 \text{ mL}}$$

$$m = 117 \text{ g sitrik asit çözeltisi}$$

$$\begin{array}{l} 117 \text{ g sitrik asit çözeltisi} \\ 100 \text{ g sitrik asit çözeltisi} \end{array} \quad \begin{array}{l} \times \\ \times \end{array} \quad \begin{array}{l} 50 \text{ g sitrik asit} \\ x \text{ g sitrik asit} \end{array}$$

$$x = \%42.7(w/w)$$

#### 5. Kütle denkliklerinin kurulması

$$\text{Toplam kütle dengesi : } 0.15 + X + Y + Z = 1.829$$

$$X + Y + Z = 1.679 \quad (1)$$

$$\text{Kuru madde dengesi : } 0.15 (0.64) + X (0.68) + Y (0.427) = 1.829 (0.14)$$

$$0.68 X + 0.427 Y = 0.16006 \quad (2)$$

$$\text{Asit dengesi : } 0.15 (0.065) + Y (0.427) = 1.829 (0.007)$$

$$0.427 Y = 3.053 \times 10^{-3} \quad (3)$$

### 5. Kütle denkliklerinin kurulması-devam

$$\begin{aligned} \text{Toplam kütle dengesi : } 0.15 + X + Y + Z &= 1.829 \\ X + Y + Z &= 1.679 \end{aligned} \quad (1)$$

$$\begin{aligned} \text{Kuru madde dengesi : } 0.15 (0.64) + X (0.68) + Y (0.427) &= 1.829 (0.14) \\ 0.68 X + 0.427 Y &= 0.16006 \end{aligned} \quad (2)$$

$$\begin{aligned} \text{Asit dengesi : } 0.15 (0.065) + Y (0.427) &= 1.829 (0.007) \\ 0.427 Y &= 3.053 \times 10^{-3} \end{aligned} \quad (3)$$

- Asit miktarı (3 No'lu denklem)  $\rightarrow Y = 7.15 \text{ g asit çözeltisi (\%42.7'lik)}$
- Şeker şurubu miktarı (2 No'lu denklem)  $\rightarrow 0.68 X + 0.427 (7.15 \times 10^{-3}) = 0.16006$   
 $X = 0.23 \text{ kg} \quad X = 230 \text{ g şeker şurubu (\%68'lik)}$

Şeker şurubunun yoğunluğunun,  $\delta_{\%68}$ , 1.3347 kg/L olduğu bulunur.

$$1.3347 \text{ g/mL} = 230/V \quad V = 172 \text{ mL şeker şurubu (\%68)}$$

- Su miktarı (1 No'lu denklem)  $\rightarrow X + Y + Z = 1.679$   
 $0.23 + 7.15 \times 10^{-3} + Z = 1.679 \quad Z = 1.442 \text{ kg veya L su}$

# RAPOR

**SORU 1:** Portakal suyu endüstriye uygun olarak konsantre edilirken önce çok derişik bir konsantre elde edilir. Ardından bu derişik konsantre taze portakal suyu ile %45 KM oranına ayarlanarak kaybettiği aroma kazandırılır. %45 KM ve %4.5 asit içeren 250 kg portakal suyu konsantresinden, portakal suyu nektarı hazırlanacaktır. Portakal suyu konsantresi %11.25 KM içeren portakal suyundan elde edilmiştir. Portakal suyu nektarının titrasyon asitliği miktarının %1.5 olması hedeflenmektedir. Bu amaçla, toz sakaroz ve toz sitrik asit kullanılmıştır. Portakal nektarı hazırlanması için gereken su, şeker ve sitrik asit miktarını bulunuz.

**NOT:** Portakal suyu nektarının içermesi gereken meyve oranını ve portakal suyu nektarının KM oranını Meyve Suyu ve Benzeri Ürünler Tebliğinden faydalanarak bulabilirsiniz.



# RAPOR

**SORU 2:** Fabrikada işlenen elmalardan KM oranı %10.5 olan elma suyu elde edilmektedir. Bu elma suyuna %72 KM içeren elma suyu konsatresinden ilave edilerek KM oranı %12'ye ayarlanacaktır. 5000 L %10.5 KM'li elma suyun ilave edilmesi gereken konsatre miktarını ağırlık ve hacim olarak bulunuz.

$$\delta(\text{elma suyu})=1.042 \text{ kg/L}$$

$$\delta(\text{elma suyu konsantresi})=1.3598 \text{ kg/L}$$

# RAPOR

**SORU 3:** KM oranı %12, asit oranı %0.5 olan 4500 kg şeftali pulpundan KM oranı %14, asit oranı %0.6 olan şeftali nektarı yapılacaktır. %66'lık şeker şurubu kullanılacaktır. İlave edilmesi gereken su, şeker ve sitrik asit (toz) miktarını bulunuz.

**NOT:** Şeftali nektarının içermesi gereken meyve oranını Meyve Suyu ve Benzeri Ürünler Tebliğinden faydalanarak bulabilirsiniz.

No:  
Adı Soyadı:  
Uygulama Adı:

1. Konu:
2. Amaç:
3. Soru çözümü
4. Kaynaklar

NOT 1: Uygulama raporu **FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ TEZ YAZIM KILAVUZU** kurallarına uygun olarak yazılacaktır.

NOT 2: Uygulama raporu deney sunumu sisteme yüklendikten sonraki **1 hafta içinde** sisteme 'numara\_adi\_soyadi\_deneyinadi' şeklinde adlandırılarak e-kampüs sistemine yüklenecektir.

NOT 3: Tüm uygulama raporları aynı formatta yazılacaktır.