

**SÜNE-KİMİL (Eurygaster spp. ve/veya Aelia spp.) ZARARI
GÖRMÜŞ UNLARIN KEK, BİSKÜVİ VE EKMEKLERDE
AKRİLAMİD VE HİDROKSİMETİLFURFURAL (HMF)
OLUŞUMUNA ETKİSİ**

**THE EFFECT OF BUGS (Eurygaster spp. and/or Aelia
spp.) DAMAGED FLOURS ON FORMATION OF
ACRYLAMIDE AND HYDROX METHYLFURFURAL (HMF)
IN COOKIES, CAKES AND BREADS**

SERVET ÖZÇANDIR KIVANÇ

Hacettepe Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim – Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin

GIDA Mühendisliği Anabilim Dalı İçin Öngördüğü

YÜKSEK LİSANS TEZİ

olarak hazırlanmıştır.

2013

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü'ne,

Bu çalışma jürimiz tarafından **GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI'nda YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Başkan :.....
Prof. Dr. Hamit KÖKSEL

Üye (Danışman) :.....
Prof. Dr. Dilek SİVRİ ÖZAY

Üye :.....
Prof. Dr. Vural GÖKMEN

Üye :.....
Doç. Dr. Behiç MERT

Üye :.....
Doç. Dr. Arzu BAŞMAN

ONAY

Bu tez Hacettepe Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği'nin ilgili maddeleri uyarınca yukarıdaki jüri üyeleri tarafından/...../2013 tarihinde uygun görülmüş ve Enstitü Yönetim Kurulunca/...../..... tarihinde kabul edilmiştir.

Prof.Dr. Fatma SEVİN DÜZ
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

SÜNE-KİMİL (*Eurygaster* spp. ve/veya *Aelia* spp.) ZARARI GÖRMÜŞ UNLARIN KEK, BİSKÜVİ VE EKMEKLERDE AKRİLAMİD VE HİDROKSİMETİLFURFURAL (HMF) OLUŞUMUNA ETKİSİ

Servet ÖZÇANDIR KIVANÇ

ÖZ

Pentatomid böcekler veya buğday böcekleri olarak adlandırılan *Eurygaster*, *Aelia* ve *Nysius* gibi hububat zararlıları, tahıllara özellikle de buğdaygillere zarar vermektedirler. Hasat öncesi nimf ve ergin periyot boyunca tanenin besinlerini emen zararlılar taneye sindirim salgılarını bırakırlar. Bu salgıda bulunan proteolitik enzimler hamurda işleme sorunlarına ve düşük kaliteli son ürünlere neden olurlar. Süne ve/veya kımıl (*Eurygaster* spp. ve *Aelia* spp.) zararına maruz kalmış unlarda proteaz aktivitesinin artması sonucu bazı aminoasitlerin ortaya çıktığı bilinmektedir. Akrlamid ve hidrosimetilfurfural (HMF) esas olarak Maillard reaksiyonu ve heksoz şekerlerin dehidrasyonu sonucu oluşmaktadır. Bunlar ekmekte ve fırıncılık ürünlerinde meydana gelen en önemli ısıl işlem kontaminantları olarak kabul edilebilir. Gıdalarda akrilamid oluşumunda serbest aminoasitler, özellikle asparajin ve indirgen şekerler önemli öncül maddelerdir.

Bu çalışmada *Eurygaster* ve/veya *Aelia* zararına uğramış yüksek proteaz aktiviteli unların (YPAU) bisküvi, kek ve ekmek gibi fırıncılık ürünlerinde akrilamid ve HMF oluşumu üzerine etkisi sıvı kromatografisi tandem kütle spektrometresi (LC-MS/MS) ile belirlenmiştir. *Eurygaster* ve/veya *Aelia* zararına uğramış yüksek proteaz aktiviteli unlar bisküvi (%20, %40, %60 %80 ve %100), kek (%25, %50, %75 ve %100) ve AACCC (%25) ile modifiye AACCC (%2.5, %5, %10 ve %15) metotlarına göre üretilen ekmek formülasyonlarına farklı oranlarda katılmıştır. Ekmek ve kek örneklerinde süne zararı görmüş un ilavesinin akrilamid ve HMF içeriğinde değişikliğe neden olmadığı saptanmıştır. Bisküvilerde ise HMF içeriğinde bir değişiklik gözlenmezken akrilamid oluşumu en yüksek (%100) proteaz aktiviteli un seviyesinde (96 µg/kg) kontrol örneğine (77,06 µg/kg) göre yaklaşık %30 oranında artmıştır. Bu sonuçlar süne zararlı unların ekmek ve kek gibi ürünlerde akrilamid oluşumu nedeni ile sağlık riski taşımadığını, bisküvilerde ise potansiyel sağlık riskinin arttığını göstermektedir. Yüksek proteaz aktiviteli unlarda hidroliz sırasında (30, 45, 60 ve 120 dakika) meydana gelen serbest aminoasit değişimi sıvı kromatografisi-yüksek çözünürlüklü kütle spektroskopisi (LC-HRMS) kullanılarak tespit edilmiştir. Bisküvi ve kek üretimi için kullanılan süneli unda asparajin miktarında yaklaşık %23 oranında artış gözlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Süne-Kımıl, *Eurygaster* spp., *Aelia* spp., ekmek, kek, bisküvi, akrilamid, hidrosimetilfurfural (HMF)

Danışman: Prof. Dr. Dilek SİVRİ ÖZAY, Hacettepe Üniversitesi, Gıda Mühendisliği Bölümü

THE EFFECT OF BUGS (*Eurygaster* spp. and *Aelia* spp.) DAMAGED FLOURS ON FORMATION OF ACRYLAMIDE AND HYDROXYMETHYLFURFURAL (HMF) IN COOKIES, CAKES AND BREADS

Servet ÖZÇANDIR KIVANÇ

ABSTRACT

Grain pests like Pentatomid insects named as wheat bugs (*Eurygaster* spp., *Aelia* spp. and *Nysius huttoni*) or “suni bug” (*Eurygaster* spp.) have detrimental effects on grains, especially Gramineae. While the insects absorb their nutrients they leave their digestive secretions in the grain before harvest. The proteolytic enzymes in their salivary secretion result in dough processing problems and low-quality end product. It has been known that damage of wheat bugs causes high protease activity in flour then hydrolyzing of gluten and releasing of some amino acids. Acrylamide and hydroxymethylfurfural (HMF) are mainly formed through Maillard reaction and dehydration of certain sugars. They can be regarded as the most important heat-induced contaminants occurring in bread and bakery products. Formation of acrylamide in food, free amino acids, especially asparagine and reducing sugars are important precursors. In this study, the effects of high protease activity flour damaged by *Eurygaster* and/or *Aelia* on formation of acrylamide and HMF in bakery products such as bread, cake and cookie were determined by liquid chromatography coupled to tandem mass spectrometry (LC-MS/MS). High protease activity flour due to *Eurygaster* and/or *Aelia* damage was added at different levels in cookie (0%, 20%, 40%, 60%, 80% and 100%), cake (0%, 25%, 50%, 75% and 100%) and bread (25%) produced by AACC and modified AACC (2.5%, 5%, 10% and %15) formulations. No variations were observed on acrylamide and HMF contents of both bread and cake samples added bug damaged wheat flour. Although no change was observed HMF content of the cookies, formation of acrylamide was increased up to approximately 30% (96 µg/kg) at the highest addition level (100%) as compared to those of control (77,06 µg/kg). These results suggested that bug damaged flour causes no health risk for baking products such as bread and cake due to acrylamide formation but an increase potential health risk in cookie. Variation of free amino acids in high protease activity flours during hydrolysis (0, 30, 45, 60 and 120 min) were also determined by liquid chromatography coupled to high resolution mass spectrometry (LC-HRMS). Amount of asparagine in bug damaged flour (HPAF₂) used in cookie and cake production was increased by approximately 23%.

Keywords: Wheat bugs, sunn pest, *Eurygaster* spp., *Aelia* spp., bread, cake, cookie, acrylamide, hydroxymethylfurfural (HMF)

Advisor: Prof. Dr. Dilek SİVRİ ÖZAY, Hacettepe University, Department of Food Engineering

TEŞEKKÜR

Tez çalışmamın planlanması ve yürütülmesinde bilgisi ve deneyimleri ile beni yönlendiren, ilgi ve desteğini esirgemeyen tez danışmanım ve değerli hocam Prof. Dr. Dilek SİVRİ ÖZAY'a,

Değerli öneri ve katkılarından dolayı sayın hocam Prof. Dr. Hamit KÖKSEL'e,

Tez çalışmamda laboratuvar olanaklarını kullanmama imkan sağlayan ve değerli öneri ve katkılarını esirgemeyen sayın hocam Prof. Dr. Vural Gökmen'e,

Yakın ilgi ve desteklerini esirgemeyen Hububat Araştırma Grubu'ndaki arkadaşlarım Araş. Gör. Seher GÜMÜŞ, Araş. Gör. Sine YENER, Gıda Müh. Aslıhan Ünüvar, Yük. Gıda Müh. Ş. Özden İSMAİLOĞLU, Araş. Gör. Görkem ÖZÜLKÜ, Yük. Gıda Müh. Tuğçe Ece Çelik ve değerli hocalarım Yrd. Doç. Dr. Kevser KAHRAMAN ve Araş. Gör. Dr. M. Tuğrul MASATÇIOĞLU'na,

Deneylerimin bir kısmını gerçekleştirdiğim Tarla Bitkileri Merkez Araştırma Enstitüsü Kalite ve Teknoloji Bölümü Başkanı Sayın Turgay ŞANAL'a, aynı kurumda çalışan arkadaşım Yük. Gıda Müh. Oğuz ACAR'a ve diğer kurum çalışanlarına,

Tez çalışmalarım sırasında tecrübelerini benimle paylaşarak, yardımlarını ve emeklerini esirgemeyen arkadaşlarım Araş. Gör. Burçe ATAÇ MOĞOL'a, Araş. Gör. Neslihan GÖNCÜOĞLU'na, Araş. Gör. Tolgahan KOCADAĞLI'ya, Araş. Gör. Aytül HAMZALIOĞLU'na,

Yardımlarından dolayı Uzm. Yelda ZENCİR'e, Uzm. Selin HEYBELİ'ye ve Uzm. Meltem ZENCİR YILDIRIM'a;

Buğday örneklerinin temininde sağladıkları katkılardan dolayı Toprak Mahsülleri Ofisi'ne ve Kafkas Üniversitesi Öğr. Üyesi Yrd. Doç. Dr. Celalettin GÖZÜAÇIK'a;

Ülker Bisküvi Sanayi A.Ş. Ankara fabrikası çalışanlarından Gıda Müh. Meltem Nisa GÖRGÜLÜ'ye

Tez çalışmam 111 0 060' nolu proje ile maddi destek veren Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK)'na,

Ankara macerama başlarken yaşam enerjisiyle zor zamanlarımı kolaylaştıran, emeğini esirgemeyen canım teyzem Yüksel TOPUZOĞLU'na;

Eğitim hayatım boyunca desteklerini her zaman hissettiğim, sonsuz hoşgörü ve özverileri ile yanımda olan babam Orhan ÖZÇANDIR, annem Tülin ÖZÇANDIR ve kardeşim Can ÖZÇANDIR'a;

Çalışmam boyunca manevi desteğini bir an olsun esirgemeyen, sabır ve hoşgörüsünü her zaman yanımda hissettiğim sevgili eşim Koray KIVANÇ'a

en içten teşekkürlerimi sunarım.

Servet ÖZÇANDIR KIVANÇ

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

Sayfa

ÖZ	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	x
EKLER DİZİNİ	xii
1. GİRİŞ	13
2. GENEL BİLGİLER.....	14
2.1. Süne ve Kıvılcık (Eurygaster spp. ve Aelia spp.) Böcek Zararı	14
2.2. Akriamid ve HMF (Hidroksimetilfurfural).....	20
2.2.1. Akriamid.....	21
2.2.2. Akriamid Oluşum Mekanizmaları	22
2.2.3. Fırıncılık Ürünlerinde Akriamid Oluşumunu Etkileyen Faktörler	26
2.2.4. Gıdalarda Akriamid Miktarı	32
2.2.5. HMF (Hidroksimetilfurfural).....	34
2.2.6. Gıdalarda HMF Miktarı	35
3. MATERYAL ve METOT	37
3.1. Materyal	37
3.2. Metot.....	37
3.2.1. Bisküvi, Kek ve Ekmek Üretiminde Kullanılan Buğday ve Un Örneklerinde Yapılan Analizler	37
3.2.1.1. Fiziksel ve kimyasal analizler	37
3.2.1.2. Fizikokimyasal analizler	38
3.2.1.3. Reolojik analizler	38
3.2.2. Bisküvi Üretim Metodu.....	38
3.2.2.1. Bisküvi örneklerinde fiziksel analizler	39
3.2.2.2. Bisküvi örneklerinde renk analizi	39
3.2.2.3. Bisküvi örneklerinde tekstür analizi	40
3.2.3. Kek Üretim Metodu.....	40
3.2.3.1. Kek örneklerinde hacim değerleri.....	41

3.2.3.2. Kek örneklerinde ağırlık değerleri.....	41
3.2.3.3. Kek örneklerinde renk analizi	41
3.2.3.4. Kek örneklerinde hacim, simetri ve homojenlik indeksi değerleri ..	42
3.2.3.5. Tekstür analizi	42
3.2.4. Ekmek Üretim Metodu	43
3.2.4.1. Ekmek örneklerinde hacim değerleri	45
3.2.4.2. Ekmek örneklerinde ağırlık değerleri	45
3.2.4.3. Ekmek örneklerinde renk analizi	45
3.2.4.4. Tekstür analizi	45
3.2.5. Akrilamid Analizi	45
3.2.6. HMF Analizleri	48
3.2.7. Süne ve Kıvılcık (Eurygaster spp. ve Aelia spp.) Zararı Görmüş Unlarda Aminoasit Analizi.....	49
3.2.8. İstatistiksel Analiz	50
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	50
4.1. Buğday ve Un Örneklerinde Yapılan Analiz Sonuçları	50
4.2. Bisküvi Örneklerinde Yapılan Analiz Sonuçları	55
4.2.1. Renk	55
4.2.2. Yayılma Oranı.....	56
4.2.3. Tekstür.....	56
4.2.4. Akrilamid ve HMF Analiz Sonuçları	58
4.3. Kek Örneklerinde Yapılan Analizler	60
4.3.1. Renk	60
4.3.2. Ağırlık ve Hacim	61
4.3.3. Tekstür.....	61
4.3.4. Hacim, Simetri ve Homojenlik İndeksi	62
4.3.5. Akrilamid ve HMF Analiz Sonuçları	63
4.4. Ekmek Örneklerinde Yapılan Analiz Sonuçları.....	64
4.4.1. Modifiye Ekmek Metodu	64
4.4.1.1. Ağırlık ve hacim.....	64
4.4.1.2. Renk.....	64
4.4.1.3. Tekstür	65
4.4.1.4. Akrilamid ve HMF Analiz Sonuçları	66
4.4.2. AACC formülasyonu ile üretilen ekmekler	68

4.4.2.1. Ağırlık ve hacim.....	68
4.4.2.2. Renk.....	69
4.4.2.3. Tekstür	69
4.4.2.4. Akrlamid ve HMF Analiz Sonuçları	70
4.5.Süne ve Kıvıml (Eurygaster spp. ve Aelia spp.) Zararı Görmüş Unlarda Aminoasit Analiz Sonuçları.....	72
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	74
KAYNAKLAR.....	76
EKLER	88
ÖZGEÇMİŞ	91

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

AACC	Amerikan Hububat Kimyacıları Birliği (American Association of Cereal Chemist)
FAO	Birleşmiş Milletler Gıda ve Tarım Örgütü (Food and Agriculture Organization)
HFCS	Yüksek Fruktozlu Mısır Şurubu (High Fructose Corn Syrup)
HMF	5-Hidroksimetilfurfural
HPLC	Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (High Performance Liquid Chromatography)
IARC	Uluslararası Kanser Araştırma Ajansı (International Agency for Research on Cancer)
JECFA	Gıda Katkı Maddeleri FAO/WHO Ortak Uzmanlar Komitesi (Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives)
LC-HRMS	Sıvı Kromatografisi-Yüksek Çözünürlüklü Kütle Spektroskopisi (Liquid Chromatography Coupled To High Resolution Mass Spectrometry)
MS	Kütle Spektrometresi (Mass Spectrometry)
WHO	Dünya Sağlık Örgütü (World Health Organization)
YPAF	Yüksek Proteaz Aktiviteli Un
YPAF ₁	Ekmek üretiminde kullanılan yüksek proteaz aktiviteli un
YPAF ₂	Bisküvi ve kek üretiminde kullanılan yüksek proteaz aktiviteli un

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1. Akrilamidin kimyasal yapısı.....	21
Şekil 2.2. Maillard reaksiyonu ile akrilamid oluşum mekanizması (Zyzak et al.; 2003)	23
Şekil 2.3. Asparajinin enzimatik dekarboksilasyonu ile akrilamid oluşumu (Granvogl et al., 2004).....	25
Şekil 2.4. Amino asit ve yağlardan akrilamid oluşum mekanizması (Yasuhara et al., 2003)	25
Şekil 2.5. Hidroksimetilfurfuralın kimyasal yapısı.....	34
Şekil 2.6. HMF oluşum mekanizması (Perez-Locas and Yaylayan, 2008)	35
Şekil 3.1. Akrilamid ve HMF analizi aşamaları (Yıldırım, 2010).....	47
Şekil 4.1. Bisküvi örnekleri tekstür analizi sonuçları	57
Şekil 4.2. Farklı oranlarda yüksek proteaz aktiviteli un (YPAU ₂) ilave edilerek üretilen bisküvi örnekleri.....	57
Şekil 4.3. Bisküvi örneklerinde akrilamid miktarı.....	59
Şekil 4.4. Bisküvi örneklerinde HMF miktarı	60
Şekil 4.5. Farklı oranlarda yüksek proteaz aktiviteli un (YPAU ₂) ilave edilerek üretilen kek örnekleri	63
Şekil 4.6. Farklı oranlarda yüksek proteaz aktiviteli un (YPAU ₁) ilave edilerek modifiye ekmek metodu ile üretilen ekmek örnekleri	67
Şekil 4.7. Farklı oranlarda yüksek proteaz aktiviteli un (YPAU ₁) ilave edilerek AACC metodu ile üretilen ekmek örnekleri.....	70
Şekil 4.8. AACC formülasyonu kullanılarak üretilen ekmek örneklerinde akrilamid miktarı	71
Şekil 4.9. AACC formülasyonu kullanılarak üretilen ekmek örneklerinde HMF miktarı	71
Şekil 4.10. Farklı hidroliz sürelerinde açığa çıkan fenilalanin miktarı.....	72
Şekil 4.11. Farklı hidroliz sürelerinde açığa çıkan metiyonin miktarı	72

Şekil 4.12. Farklı hidroliz sürelerinde açığa çıkan prolin miktarı	73
Şekil 4.13. Farklı hidroliz sürelerinde açığa çıkan asparajin miktarı	73

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 2.1. Bazı gıda maddelerinde bulunan akrilamid miktarları (EFSA, 2009)	33
Çizelge 2.2. Bazı gıda maddeleri için HMF miktarları (Capuano and Fogliano, 2011)	36
Çizelge 3.1. AACC Bisküvi formülasyonu (AACC, 1990)	40
Çizelge 3.2. AACC Kek formülasyonu (AACC, 1990)	41
Çizelge 3.3. Modifiye ekmek formülasyonu	44
Çizelge 3.4. Ekmek formülasyonu (AACC, 1990)	44
Çizelge 4.1. Ekmek üretiminde kullanılan buğdayları kimyasal ve fiziksel özellikleri	50
Çizelge 4.2. Bisküvi ve kek üretiminde kullanılan unun kimyasal ve fiziksel özellikleri	51
Çizelge 4.3. Bisküvi, kek ve ekmek üretiminde kullanılan unlara ait alveo-konsistograf değerleri	53
Çizelge 4.4. Bisküvi, kek ve ekmek üretiminde kullanılan unlara ait miksolab karakteristikleri	53
Çizelge 4.5. Un örneklerinin farinograf özellikleri	54
Çizelge 4.6. Bisküvi örneklerine ait L*, a* ve b* değerleri	55
Çizelge 4.7. Bisküvi örneklerine ait çap, kalınlık ve yayılma oranı değerleri	56
Çizelge 4.8. Bisküvi örnekleri tekstür analizi sonuçları	57
Çizelge 4.9. Bisküvi örneklerine ait akrilamid ve HMF miktarı	58
Çizelge 4.10. Kek örneklerine ait L*, a* ve b* değerleri	60
Çizelge 4.11. Kek örneklerine ait ağırlık ve hacim değerleri	61
Çizelge 4.12. Kek örneklerine ait tekstür değerleri*	61
Çizelge 4.13. Kek örneklerine ait hacim indeksi, simetri indeksi ve homojenlik indeksi değerleri	62
Çizelge 4.14. Kek örneklerine ait akrilamid ve HMF miktarı	63

Çizelge 4.15. Modifiye ekmek formülasyonu ile üretilen örneklere ait ağırlık ve hacim değerleri.....	64
Çizelge 4.16. Modifiye ekmek örneklerine ait L^* , a^* ve b^* değerleri	65
Çizelge 4.17. Modifiye ekmek örneklerine ait tekstür değerleri*	66
Çizelge 4.18. Modifiye ekmek örneklerine ait HMF miktarı.....	67
Çizelge 4.19. AACC formülasyonu ile üretilen ekmek örneklerine ait ağırlık ve hacim değerleri.....	68
Çizelge 4.20. AACC formülasyonu ile üretilen ekmek örneklerine ait L^* , a^* ve b^* değerleri	69
Çizelge 4.21. AACC formülasyonu ile üretilen ekmek örneklerine ait tekstür değerleri	69
Çizelge 4.22. AACC formülasyonu ile üretilen ekmek örneklerinde akrilamid ve HMF miktarları.....	71

EKLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Ek 1. Serbest amino asit miktarlarında meydana gelen değişimler	88

1. GİRİŞ

Süne ve kımıl (*Eurygaster* spp. ve *Aelia* spp.) zararına maruz kalmış unlarda proteaz aktivitesinin artması sonucu gluten proteinlerinin hidrolize olması ile çözünürlüğünün arttığı ve bazı amino asitlerin ortaya çıktığı bilinmektedir. Bu etki sonucu üretim teknolojisinde olumsuzluklar meydana gelmekte ve beklenen ürün kalitesi sağlanamamaktadır. Süne-kımıl zararlıları, beslenmek amacıyla emgi yaparken proteolitik enzim içeren sindirim salgısını buğday tanesi içerisine bırakarak gluten (öz) proteinlerinin hidrolizine, serbest amino asitlerin açığa çıkmasına ve bunun sonucunda buğday-un kalitesinin önemli ölçüde azalmasına yol açmaktadır. Süne zararına maruz kalmış unlardan yapılan hamurlar zarar nispetine göre değişmekle birlikte yumuşak, cıvık, akıcı ve yapışkan, düşük gaz tutma kapasitesine sahip olup; bu hamurlardan düşük hacimli, bozuk tekstür ve gözenek yapısına sahip ekmekler elde edilmektedir. Bu gibi olumsuz etkileri bertaraf etmek ve ekonomik kayıpları telafi etmek amacıyla süne-kımıl zararına uğramış unlar yüksek gluten miktar ve kalitesine sahip sağlam (zarar görmemiş) unlar ile belli oranlarda paçallar yapılarak kullanılmaktadır.

Fırınlama, kızartma, kavurma ya da sterilizasyon gibi ısıl işlem uygulamaları sonucunda Maillard reaksiyonu, karamelizasyon ve lipit oksidasyonu gibi önemli kimyasal reaksiyonlar meydana gelmekte ve gıdalarda istenen ya da istenmeyen etkiler oluşabilmektedir. Birçok gıdada bulunmaları ve yüksek toksikolojik potansiyellerinden ötürü akrilamid ve hidroksimetilfurfural (HMF) önemli ısıl işlem kontaminantları olarak bilinmektedirler. Uluslararası Kanseri Araştırma Ajansı (IARC) tarafından akrilamid "insan için olası karsinojen" olarak sınıflandırılmıştır (grup 2A) (IARC, 1994). İsveç Ulusal Gıda Komisyonu (SNFA) ve Stockholm Üniversitesi tarafından 2002 yılı Nisan ayında yapılan bir basın açıklamasında yüksek sıcaklıklarda kızartılmış ve fırınlanmış karbonhidratca zengin patates cipsi, ekmek ve kahve gibi çeşitli gıdalarda karsinojenik ve nörotoksik etki potansiyeline sahip bir kimyasal madde olan akrilamidin yüksek miktarlarda olduğu bildirilmiştir (Anonymous, 2002). FAO/WHO akrilamid maddesinin toksik etki yaptığını; insanda karsinojen olma olasılığının bulunduğunu, deriden dahi geçebildiğini ve sinir sistemine zarar verdiğini bildirmektedir (Friedman, 2003).

Akrilamid oluşumunda temel mekanizmanın gıdalarda doğal olarak bulunan serbest asparajin ile karbonil kaynağı olan indirgen şekerler arasında gerçekleşen Maillard reaksiyonu olduğu bildirilmiştir (Mottram et al., 2002; Stadler et al., 2002; Zyzak et al., 2003; Becalski et al. 2003; Friedman, 2003; Yaylayan et al. 2003).

Bu çalışmada süne zararına maruz kalmış yüksek proteaz aktiviteye sahip unların farklı paçal oranlarında kullanılarak bisküvi, kek, ekmek gibi bazı fırıncılık ürünlerinde akrilamid ve HMF oluşumu ile nihai ürün kalitesi üzerine etkileri belirlenmiştir. Ayrıca yüksek proteaz aktiviteli un örneklerinde belirli inkübasyon sürelerinde (30, 45, 60, 120 dakika) hidroliz sırasında açığa çıkan serbest amino asit miktarlarındaki değişim izlenmiştir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Süne ve Kımil (*Eurygaster spp.* ve *Aelia spp.*) Böcek Zararı

Literatürde “sunn pest”, “suni bug”, “cereal bug” veya “wheat bug” gibi değişik isimler ile anılan süne ve kımil zararı ülkemizin hemen hemen tüm buğday ekili alanlarında görülmektedir (Lodos, 1961). Süne ve kımil genellikle bir arada ekonomik kayıplara yol açmaktadırlar. Dünya’da sünenin 15, Türkiye’de ise 7 türü bulunmaktadır. Bunların en önemlilerinin *Eurygaster integriceps* Put., *Eurygaster maura* L. ve *Eurygaster austriacus* Schr. olduğu, bölgemizde ise *Eurygaster integriceps* Put.’un yaygın tür olduğu bildirilmektedir (Lodos, 1961; Dörtbudak, 1974). Süne, ülkemizin de içinde bulunduğu 25°-55° kuzey enlemleri ile 20°-80° boylamları arasında kalan Avrupa’nın kuzeyi hariç diğer bölgelerinde Orta ve Yakın Doğu ile Kuzey Afrika ülkelerinde yaygındır (Paulian and Popov, 1980; Boyacıoğlu, 1998).

Eurygaster, *Aelia* ve *Nysius* cinslerine ait kalkan kanatlı böcekler, “pentatomid böcekler” veya “erbuğday böcekleri” olarak adlandırılırlar. Bunlar, nimf ve ergin dönemlerinde tahılları özellikle de buğdaygilleri gelişmeleri ve olgunlaşmaları boyunca emerek onlara zarar vermektedirler. Bu esnada taneye sindirim salgı enzimleri bırakarak hamurda işleme sorunlarına ve düşük kaliteli son ürüne neden olurlar (Every, 1992; Critchley, 1998; Erbaş, 2005).

Süne-kımlı zararlı; Almanya, Rusya, İspanya, Macaristan, Çek Cumhuriyeti, Yugoslavya, İtalya, Romanya, Bulgaristan, Yunanistan, Fas, Tunus, Cezayir ve Türkiye gibi Akdeniz ve Doğu Avrupa ülkeleri ile İran, Irak, Suriye, Ürdün ve Afganistan gibi Orta Doğu ve Ön Asya ülkelerinde görülmektedir (Paulian and Popov, 1980; Miller and Morse, 1996; Critchley, 1998). Yeni Zelanda' da ise *Nysius huttoni*, *Hudsona anceps* (Hemiptera: Lygidea) ve *Stenotus binotatus* (Hemiptera: Miridae) adlı zararlıların, süneye benzer şekilde buğdayda zarara neden oldukları belirtilmektedir (Swallow and Cressey, 1987; Lorenz and Meredith, 1988b).

Süne-kımlı zararlıları kışlaklardan inişlerinden itibaren hububatı zarara uğratırlar, buğdayın hangi olgunlaşma döneminde zarara uğradığına bağlı olarak süne-kımlı zararlı; kurtboğazı, akbaşak ve tane zararlı gibi 3 kısımda sınıflandırılabilir. Kardeşlenme dönemindeki hububatı kök boğazı üzerinden emerek kurutmakta ve bu zarar sonucu bitki başak bağlayamaz. Delinen sap karakteristik şekilde sararır ve bunun sonucunda kurtboğazı (göbek kurusu) adı verilen zarar oluşur. Süne ve kımlı böceklerinin neden olduğu akbaşak zararında ise çiçeklenme dönemindeki sap başağın hemen altından delinerek emilir ve başaklar tane bağlayamaz, başağın tamamı veya bir kısmı kurur ve karakteristik beyaz renk alır. Nimf ve erginler hububatın tane bağladığı dönemde sarı olum devresindeki ve sertleşmiş tanelere daha az zarar verirken; süt olum devresindeki buğday tanelerine daha çabuk ve daha fazla zarar vermektedirler. Tane süt olum dönemini tamamlamadan (sertleşmeden) süne zararına maruz kalırsa tane içeriğinin büyük bir kısmı emilebilir, böylece büyük ölçüde içi boşalan tane hafifler ve buruşuk bir hal alır. Bu tip zarara uğrayan buğdayın bin tane ağırlığı ve hektolitreye gibi fiziksel özellikleri olumsuz yönde etkilenir. Ayrıca buğdayın öğütme kalitesi ve un verimi düşmektedir. Bu durum fırıncılık ürünlerine kalite düşmesine neden olmaktadır (Lorenz and Meredith, 1988a; Atlı ve ark., 1988a ve 1988b; Talay, 1997, Sivri and Köksel, 2000, Köksel et al., 2002, Özderen et al., 2008, Köksel et al., 2009, Olanca et al., 2009).

5 farklı bölgeden alınan makarnalık buğday (*Triticum durum*) çeşitlerinde süne (*Eurygaster* spp. and *Aelia* spp.) etkisinin incelendiği bir çalışmada süne zararının artmasına birlikte irmik veriminin azaldığı ve kül miktarının arttığı gösterilmiştir. Bu

çalışmada süne zararı oranı ile düşme sayısı değeri arasında bir korelasyon bulunmadığı, amilaz aktivitesinin oldukça düşük olduğu ve çirilenme özelliklerinin süne zararından etkilenmediği gösterilmiştir. İrmik örneklerine uygulanan SDS sedimentasyon ve miksograf analizleri ile gluten kalitesinin süne miktarına bağlı olarak azaldığı gösterilmiştir (Köksel et al., 2009).

Kurtboğazı ve akbaşak zararları buğdayda verim kaybına neden olurken, olgunlaşmanın ilerleyen safhalarında oluşan tane zararı buğdayın teknolojik kalitesini olumsuz yönde etkilemektedir (Kretovich, 1944; Paulian and Popov, 1980; Critchley, 1998).

Süne zararının buğdayın teknolojik kalitesini bozmasının nedeni, hasat öncesi dönemde bu zararının buğdayı emerek beslenirken taneye bıraktıkları yüksek proteolitik enzim aktivitesine sahip sindirim salgılarıdır. Serin endoproteaz özellikteki süne proteazı, buğdayın suda çözünen proteinlerinden molekül ağırlığı 30-70 kDa arasında olan fraksiyonlarını parçalar. Parçalanma sonunda molekül ağırlığı 30 kDa küçük olan fraksiyonların oranı artar (Talay, 1997; Aja et al., 2004).

Süne'nin salgıladığı proteolitik enzimler gluten alt fraksiyonları olan gliadin ve glutenini parçalar (Sivri et al., 1998). Ancak, yapılan çalışmalar, yüksek molekül ağırlıklı gluteninin altbirimlerinin (HMW-GS) süne proteazına karşı gliadinden daha hassas olduğunu ve bu enzimlerin glutenin çözünürlüğünü arttırdığını göstermiştir (Cressey and McStay, 1987; Every et al., 1990; Sivri et al., 1998; Sivri et al., 1999; Sivri et al., 2004, Aja et al., 2004, Olanca and Sivri Özay, 2010). *Eurygaster* spp. and *Aelia* spp. zararına uğramış buğdaylarda iki boyutlu (2-D) elektroforez uygulaması ile süne enzimlerinin gluten proteinleri üzerindeki hidroliz etkisi araştırılmıştır. Bunun sonucunda süne emgili buğdaylarda HMW proteinlerinin daha bazik bir bölgeye kaydığı gözlemlenmiştir. SE-HPLC (Size Exclusion-High Performance Liquid Chromatography) uygulamasında ise % 0.5' lik SDS (sodyum dodesil sülfat) tamponunda (pH 6.9) sonikasyon ile ekstrakte edilemeyen proteinlerin süne emgili buğdaylarda daha düşük miktarlarda bulunduğu gösterilmiştir. Bu analizler sonucu süne proteazları ile polimerik gluten yapısının bozulması nedeniyle hamur yapısının zayıfladığı belirtilmiştir (Sivri et al., 2004).

Süne emgili tanelerin una öğütülmesi ile süne enzimi una geçer. Zarara uğramış unun su ile hamur haline getirilmesi ile yeterli nem, sıcaklık ve süre şartları sağlandığında enzim faaliyeti başlar. Enzim etkisi ile hidrolize olan gluten proteinleri nedeniyle hamur yumuşak ve yapışkan bir hal alır, elastikiyeti azalır, makinede işlenmesi güçleşir, gaz tutma kapasitesi düşer ve ekmek kalitesi bozulur (Kretovich, 1944; Lorenz and Meredith, 1988a, Özkaya ve Özkaya, 1993; Elgün ve Ertugay, 1997; Critchley, 1998; Karababa and Ozan, 1998, Dizlek, 2010).

Hariri et al., (2000) tarafından yassı ekmek üretiminde %10 ve daha yüksek oranlarda süne emgili tane içeren buğday ununun, ekmek kalitesini önemli derecede olumsuz yönde etkilediğini, zarar oranı %20' lere çıktığında ise ekmek üretiminin mümkün olmadığı bildirilmiştir.

Köse ve ark., (1997) 4 farklı buğday çeşidinden elde edilen unlardan %0 (sağlam), %3 ve %6 süne emgili olacak şekilde un paçalları hazırlamışlardır. Bu çalışma ile farklı çeşitlere ait buğday unlarının aynı oranda süne emgisine sahip olsalar bile, buğdayların genetik ve çeşit özelliklerine bağlı olarak un kalitelerinin farklılık gösterdiğini dolayısıyla buğday seçiminde ve paçal yapımında, buğdayların süne emgili tane oranları dışında çeşit özelliklerinin de dikkat edilmesi gereken bir husus olduğunu bildirmişlerdir. Süne emgi oranının artmasıyla birlikte unun farinograf, ekstensograf ve alveograf gibi reolojik özelliklerinin bozulduğunu belirtmişlerdir (Cressey and McStay, 1987; Kınacı and Kınacı, 2004).

Süne zararına bağlı olarak unun protein kalite kriterlerinden sedimentasyon, farinograf ve alveograf değerlerinin düştüğünü ve süne emgili tane oranı arttıkça hamurun yapışkan, cıvık bir yapı kazandığını dolayısıyla ekmeğe işlenemediğini belirtmişlerdir (Kretovich, 1944; Lorenz ve Meredith, 1988b). Süne emgili buğdaylardan elde edilen unların hamur özellikleri ve ekmeklik kalitesinin; buğdayın kalitesi, buğday tanesindeki zarar seviyesi, zararlı tane oranı ile uygulanan ekmek üretim metoduna bağlı olduğu bildirilmiştir (Özkaya ve Özkaya, 1993). Süne emgili buğday unlarından ekmek yapımının, süne zararının seviyesine bağlı olarak zorlaştığı, genelde bu tip unlardan elde edilen hamurlarının cıvıklaşması ile hamurun teknolojik açıdan işleme özelliğinin azaldığı ve hacim başta olmak üzere ekmek kalitesinde bozulmaların meydana geldiği belirtilmiştir (Elgün ve Ertugay, 1997).

Zarar görmüş buğdaylardan ekstrakte edilerek kısmen saflaştırılmış enzim ile yürütülen bir çalışmada süne proteazının, pH 8.5 ve 35°C' de optimum aktivite gösterdiği ve suda çözünen bir alkali proteaz olduğu saptanmıştır. Süne proteazı su ekstraktından amonyum sülfat ile çöktürme, jel filtrasyon ve iyon değişim (QAE Sephadex A-50) kromatografisi gibi tekniklerle 365 kat saflaştırılabilmektedir. Süne enziminin serin proteazların SH- grubu içeren bir alt grubunda yer aldığı tespit edilmiştir (Sivri, 1998; Sivri and Köksel, 2000). Süne enzim aktivitesi sonucunda bazı serbest aminoasit (Phe Tyr, Pro, His, Arg, Lys ve Leu) miktarlarının arttığı ince tabaka kromatografisi kullanılarak gösterilmiştir (Sivri, 1998, Sivri and Köksel, 2000). Konarev et al. (2011) yaptıkları çalışmada afinite kromatografisi kullanarak *Eurygaster integriceps* (Hemiptera, Scutelleridae) tarafından zarar görmüş buğdaylardan süne proteazı elde ederek saflaştırmışlardır. Enzimin kütle spektroskopisi ve aminoasit dizilimi analizleri ile 28kDa molekül ağırlığında bir serin proteaz olduğu gösterilmiştir. Rekombinant ve sentetik peptitler kullanılarak enzimin HMW glutenin alt birimlerinin 6'lı ve 9'lu dizilimlerinin (PGQGQQ^GYPTSLQQ) arasındaki peptit bağına parçaladığını göstermişlerdir.

Fırıncılık ürünleri üretiminde teknolojik açıdan olumsuz etkileri olan süne proteazının aktivitesini azaltarak kalite bozucu etkileri en aza indirmek veya durdurmak amacıyla bir takım çalışmalar yapılmıştır. Öğütme aşamasında alınacak önlemler, katkı maddeleri kullanımı ve ekmek üretim aşamalarında değişiklikler yapılması bu çalışmaların temelini oluşturmaktadır. Süne zararına uğramış buğdayın iyi karakterize edilip tahribatın düzeyinin belirlenmesi kullanılacak iyileştirme metodunu belirlemede önemli bir faktördür.

Öğütülmeden önce buğday kitlesinin yüksek sıcaklık ve nem koşullarında sıcak su veya buharla tavlama ile süne salgısında bulunan enzimleri inaktive ederek olumsuz etkilerin azaltılabileceğini belirtmişlerdir (Lorenz ve Meredith, 1988a; Dıraman, 1994; Dıraman ve Atlı, 2005). Dıraman ve Demirci (1997) süne zararı görmüş buğdayları 70 °C'de 2-3 dakikalık bir ısıtma işlemine tabi tutmuşlar ve buğday kalitesinde olumlu gelişmeler sağlandığını bildirmişlerdir. Bunun yanında süne emgili tanelerin buğdayda oluşturduğu beyaz renkli alanı seçici özellikteki Sortex elektronik renk ayırma cihazı (Bühler, UK) ile buğday kitlesindeki emgi düzeyinin azaltılabileceği belirtilmiştir (Kaya et al., 2008). Bunlara ek olarak süne zararına

uğramış buğdaylar ile sağlam ve kuvvetli buğdayların belirli oranlarda paçal yapılarak süne zararının nisbeten azaltılabileceği gösterilmiştir (Atlı et al., 1988a; Özkaya ve Özkaya, 1993; Ünal ve ark., 1993; Dıraman et al., 1998; Türker, 1998; Dizlek, 2010). Araştırmalar sonucunda sağlam buğdaylar ile süne zararına maruz kalmış buğdayların sınırlı düzeyde kullanılarak paçallanması halinde ekonomiye kazandırılabilirdi fakat zararın belirli bir düzeyden yüksek olması durumunda ise o buğdaydan elde edilen unun ekmeklik niteliklerini iyileştirmenin mümkün olmadığı belirtilmektedir (Anonymous, 2004).

Tavlamadan sonra buğday kitlesine ışın ve mikrodalga uygulamaları öğütölme aşamasında alınacak bir başka önlemdir. Unların güneş ışığına serilerek ultraviyole ışınlarının etkisi ile süne enzimi aktivitesinin azaltılabileceği bildirilmektedir (Swallow ve Every, 1991). Dıraman (2010) süne zararına uğramış un örneklerine 90, 120, 180, 240, 300 saniyelik mikrodalga (625 W) uygulamış ve 65-75 °C sıcaklıkta 120 ve 180 saniyelik mikrodalga işlemi ile örneklerin Zeleny sedimentasyon, gluten indeks ve alveogram değerlerine bakarak süne proteazının inhibe edilebildiğini göstermiştir.

Tuncer ve ark. (2002) yaptıkları çalışmada ekmek üretiminde yaygın olarak kullanılan L- askorbik asit (L-AA), Mono ve Digliseridlerin Diasetil Tartarik Asit Esterleri (DATEM) ve vital buğday gluteni gibi katkı maddelerinin değişik oranlarda tek tek ve farklı kombinasyonlarını kullanmışlardır. Bu çalışmayla süne emgili tane içeren buğday unlarıyla yapılan ekmeklerin kalite özelliklerinde (hacim, gözenek yapısı, ekmek şekli vb.) bir miktar düzelme sağlanmıştır. Bu katkı maddeleri içerisinde DATEM'in etkisi, L-AA ve vital buğday gluteninin etkisine göre daha iyi bulunmuştur. Bunun dışında süne zararı görmüş buğdayların gluten kalitesini düzeltmek amacıyla katkı maddesi olarak transglutaminaz (TG) kullanılmasının gluten yapısı ve dolayısıyla hamur nitelikleri üzerinde olumlu sonuçlar verdiği belirtilmiştir (Köksel et al., 2000 ve 2001; Bonet et al., 2005; Caballero et al., 2005a).

Bunların yanı sıra ekmek üretim aşamasında fermentasyon sürelerinde yapılan bazı değişikliklerde süne enzim etkisinin olumsuz etkilerinin azaltılabileceği bildirilmiştir (Elgün ve ark., 1992; Türker, 1998; Tuncer ve ark., 2002; Dizlek, 2010).

2.2. Akrlamid ve HMF (Hidroksimetilfurfural)

Gıda hammaddelerine ısı işlem uygulaması ile uzun raf ömürlü güvenli gıdalar üretilmektedir. Fırınlama, kızartma, kavurma ya da sterilizasyon gibi ısı işlem uygulamaları sonucunda Maillard reaksiyonu, karamelizasyon ve lipit oksidasyonu gibi önemli kimyasal reaksiyonlar meydana gelmekte ve gıdalarda istenen ya da istenmeyen etkiler oluşabilmektedir. Isıl işlem uygulamalarının öncelikli amacı gıdaların benzer ham materyallere göre duysal özelliklerini ve lezzetini geliştirmek; tüketici tercihini cezbeden renk, tat, aroma ve tekstür yapısını geliştirmektir. Isıl işlem uygulamalarının bazı avantaj ve dezavantajları vardır. Enzimleri ve mikroorganizmaları tahrip edici etkisi ve su aktivitesini düşürmesi ile gıdalarda muhafaza yöntemi olarak kullanılırken; bu işlem sırasında ısı dayanımı düşük vitaminler ve esansiyel amino asitler (lizin, triptofan) gibi önemli bileşiklerde kayıplar nedeniyle işlenen gıdaların besinsel değeri düşmekte ve istenmeyen tat aroma oluşumu ile duysal kalitesi olumsuz etkilenmektedir. Bunun yanında insan sağlığı üzerinde olumlu etkilere sahip antimikrobiyal, antioksidan ve antialerjik özellikler gösteren bileşikler oluşmaktadır (Capuano and Fogliano, 2011).

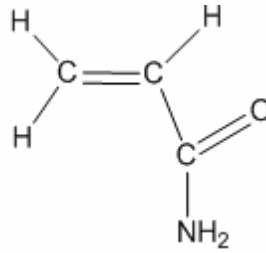
Isıl işlem uygulamalarında en büyük endişe gıdalarda doğal olarak bulunmayan ve işlem esnasında oluşan mutajenik, karsinojenik ve sitotoksik etkilere sahip zararlı bileşiklerin oluşmasıdır. Bu bileşiklerin en iyi bilinenleri heterosiklik aminler, nitrozaminler ve polisiklik aromatik hidrokarbonlardır (Knize et al., 1999; Tricker and Preussmann, 1991).

Son zamanlarda birçok gıdada bulunmaları ve yüksek toksikolojik potansiyellerinden ötürü akrilamid ve HMF oldukça ilgi çekmekte ve üzerinde yoğun olarak çalışılmaktadır. Özellikle ekmek ve diğer fırıncılık ürünlerinde akrilamid ve HMF en önemli ısı işlem kontaminantı olarak kabul edilmektedir.

2.2.1. Akrilamid

Akrilamid ($\text{CH}_2\text{CHCONH}_2$; 2- propenamid) molekül ağırlığı 71.02 g/mol olan, renksiz, kokusuz, erime noktası 84.5 °C ve kaynama noktası 192.6 °C (760 mmHg) olan beyaz renkli kristal yapıdadır. Reaktif elektrofilik çift bağ ve amid grubu içeren akrilamid hem zayıf asidik hem de bazik özellik göstermektedir. Bu bileşik 30°C'de su (2155 g/L), aseton (631 g/L) ve etanol (862 g/L) ve metanol (1550 g/L) gibi polar çözücülerde iyi çözünürken polar olmayan çözücülerde çözünürlüğü düşüktür (Lingnert et al., 2002; Friedman, 2003).

Endüstride yaygın olarak kullanılan akrilamid genel olarak boya, kağıt, maden, kozmetik sanayinde, protein ayırma tekniklerinden biri olan elektroforez işleminde ve kirli suların temizlenmesinde flokülant olarak kullanılmaktadır (Friedman, 2003).



Şekil 2.1. Akrilamidin kimyasal yapısı

Uluslararası Kanser Araştırma Ajansı (IARC) tarafından akrilamid “insan için olası karsinojen” olarak sınıflandırılmıştır (grup 2A) (IARC, 1994). Bilimsel Toksikite, Ekotoksikite ve Çevre Komitesi tarafından 2001 yılında akrilamidin toksik özellikleri (nörotoksikite, somatik ve üreme hücrelerinde genotoksikite, karsinojenisite ve üreme toksisitesi) gösterilmiştir (Keramat et al., 2011).

İsveç Ulusal Gıda Komisyonu (SNFA) ve Stockholm Üniversitesi tarafından 2002 yılı Nisan ayında yapılan bir basın açıklamasında yüksek sıcaklıklarda kızartılmış ve fırınlanmış karbonhidratça zengin patates cipsi, ekmek ve kahve gibi çeşitli gıdalarda karsinojenik (kansere neden olan etkenler) ve nörotoksik (sinir sistemi üzerindeki toksik etki) etki potansiyeline sahip bir kimyasal madde olan akrilamidin yüksek miktarlarda olduğu bildirilmiştir (Anonymous, 2002). FAO/WHO akrilamid

maddesinin toksik etki yaptığını; insanda karsinojen olma olasılığının bulunduğunu, deriden dahi geçebildiğini ve sinir sistemine zarar verdiğini bildirmektedir (Friedman, 2003).

2.2.2. Akrilamid Oluşum Mekanizmaları

Tareke et al. (2002) yaptıkları çalışmada doğal olarak yapıda bulunmayan ancak yüksek sıcaklık uygulamaları sonucu kızartılan veya fırınlanan karbonhidrat içeriği zengin gıdalarda akrilamid tespit etmişlerdir. Bu çalışmanın ardından IARC (1994) tarafından muhtemel karsinojenik madde olarak adlandırılan akrilamid konusu oldukça ilgi çekmiş ve akrilamidin oluşum mekanizmaları üzerine yoğun çalışmalar yapılmıştır.

Akrilamid oluşumunda temel mekanizmanın gıdalarda doğal olarak bulunan serbest asparajin ile karbonil kaynağı olan indirgen şekerler arasında gerçekleşen Maillard reaksiyonu olduğu bildirilmiştir (Mottram et al., 2002; Stadler et al., 2002; Zyzak et al., 2003; Becalski et al. 2003; Friedman, 2003; Yaylayan et al. 2003).

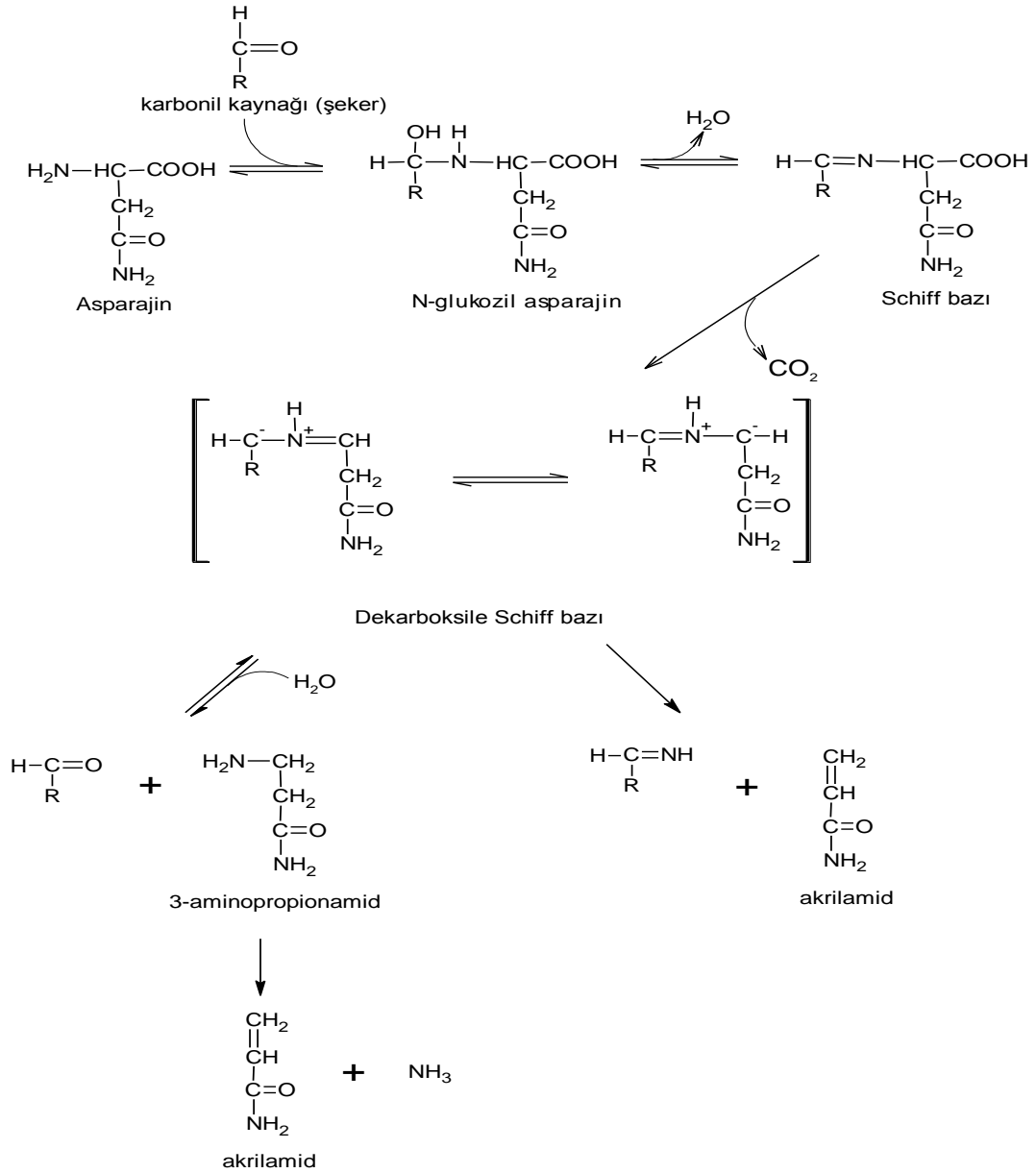
Şekil 2.2' de Maillard reaksiyonu ile akrilamid oluşumu şematize edilmiştir. Arzu edilen renk ve aroma bileşenlerinin oluştuğu bu enzimatik olmayan esmerleşme reaksiyonu oldukça karmaşık bir yapıya sahiptir.

Gıdanın indirgen şeker ve serbest aminoasit içeriği, proses zaman-sıcaklık parametreleri, nem seviyesi, pH ve katkı maddeleri varlığı gibi ortam koşulları Maillard reaksiyonunu ve akrilamid oluşumunu etkileyen önemli unsurlardır (Mottram et al., 2006).

Araştırmalar özellikle kızartma ve fırınlama gibi yüksek sıcaklık (120°C ve daha yüksek) uygulamalarında karbonhidrat ve protein içeriği zengin gıdalarda akrilamid oluştuğunu kanıtlamaktadır. Haşlanan gıdalarda akrilamid bulgusuna rastlanmamıştır (Tareke et al., 2002).

Mottram et al. (2002) ve Zyzak et al. (2003) yaptıkları çalışmalar ile ısı işlem görmüş gıdalarda akrilamid oluşumu için öncül maddenin serbest asparajin olduğunu ve indirgen şekerler gibi karbonil kaynakları varlığında tepkimeye girerek reaksiyonun başladığını ifade etmişlerdir.

Yapılan bir diğer çalışmada 20 aminoasit glukoz ile birlikte ısıtılma tabii tutulmuş ve sadece asparajinin önemli ölçüde akrilamid oluşturduğu tespit edilmiştir ve farklı şekerlerin (glukoz, fruktoz, galaktoz, laktoz, sakaroz) benzer miktarlarda akrilamid oluşturduğu belirtilmiştir. İşaretlenmiş azot içeren asparajin kullanarak yaptıkları çalışmada, işaretlenmiş azotun akrilamid yapısına girdiğini ortaya koymuşlardır (Stadler et al., 2002).



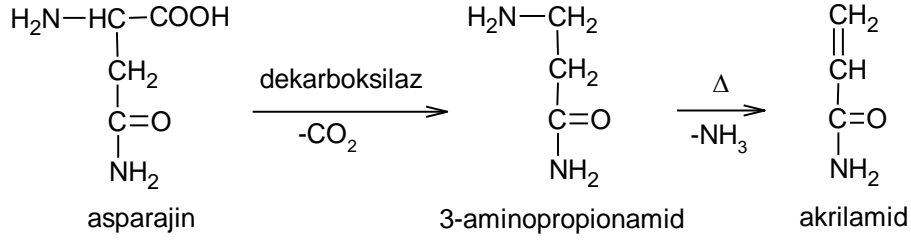
Şekil 2.2. Maillard reaksiyonu ile akrilamid oluşum mekanizması (Zyzak et al.; 2003)

Ayrıca şeker-asparajin bileşiği olan N-glikozilasparajinin yüksek miktarda akrilamid oluşumuna sebep olduğu, dolayısıyla Maillard reaksiyonunun başlangıç aşamalarının akrilamid oluşumunun temel kaynağı olduğu ortaya konmuştur (Stadler et al., 2002).

Mottram et al. (2002) akrilamid oluşumunda asparajinin etkisini kanıtlamak amacıyla 120-185°C sıcaklık aralığında glukoz ya da 2,3-bütandion (diasetil) ile asparajin ve bazı amino asitleri (glisin, sistein ve metiyonin) reaksiyona tabi tutmuşlardır. Çalışmalar sonucunda diğer aminoasitlerin asparajine göre iz miktarda akrilamid oluşturduğunu ve asparajinin akrilamid oluşumunda esas rol oynadığını ortaya koymuşlardır.

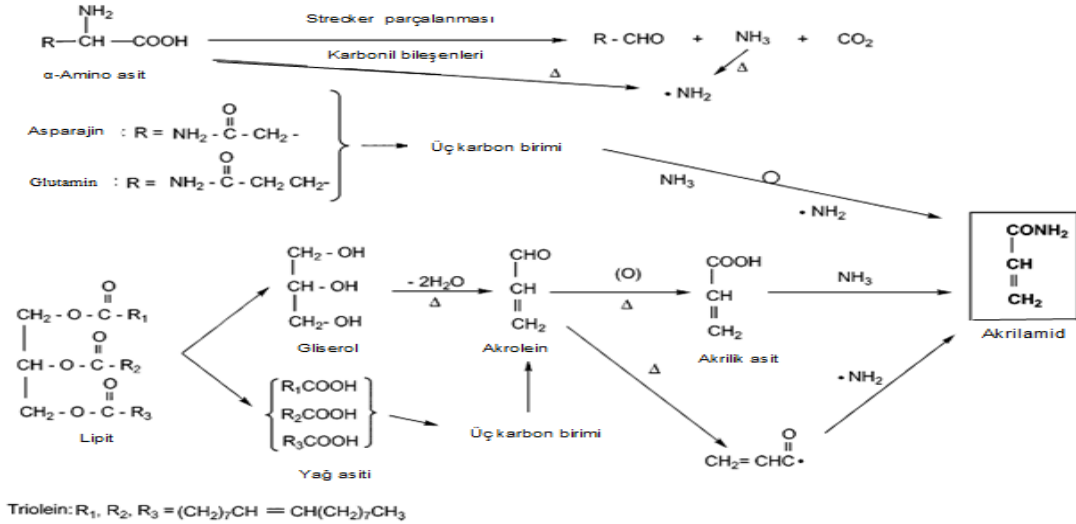
Zyzak et al. (2003) asparajinin öncül madde olduğunu belirten bu çalışmalara katkı sağlamak amacıyla patates model sisteminde yaptıkları stabil izotop yerdeğiştirme çalışmaları ile akrilamid yapısında ki üç karbon atomunun asparajinden geldiğini ve özellikle akrilamid yapısında bulunan azotun asparajinin amid azotundan geldiğini göstermişlerdir. Ayrıca glukoz-asparajin model sisteminde ısı etkisiyle akrilamidin öncül maddesi olduğu düşünülen 3-aminopropionamid oluştuğunu göstermişlerdir. Karbonil kaynağı ile asparajinin oluşturduğu Schiff bazının Strecker reaksiyonu ile dekarboksilasyonu sonucu stabil olmayan ara ürünler oluşmaktadır. Yüksek sıcaklıklarda dekarboksile Schiff bazı hidrolize olarak 3-aminopropionamide dönüşmekte ve yapıdan amonyak ayrılması ile akrilamid oluşmaktadır. Diğer bir alternatif ise dekarboksile Schiff bazı yapısından imin grubu ayrılması ile akrilamid oluşabilmektedir (Mottram et al., 2006).

Granvogl et al. (2004) model sistemde 3-aminopropionamidin asparajine oranla daha fazla miktarda akrilamid oluşturduğunu ve ortamdan şeker uzaklaştırıldığında akrilamid oluşumunun belirgin derecede artış gösterdiğini ortaya koymuşlardır. Ortamda 3-aminopropionamid bulunması halinde, nem içeriği yüksek ortamlarda bile Maillard reaksiyonu gerçekleşmeden akrilamid oluşabilmektedir. Bu durum, asparajin içeriği düşük hammaddelerde akrilamid oluşumunu açıklamaktadır. Bu nedenle 3-aminopropanamid akrilamid oluşumunun öncül maddesi olarak kabul edilmektedir (Granvogl et al., 2004).



Şekil 2.3. Asparajinin enzimatik dekarboksilasyonu ile akrilamid oluşumu (Granvogl et al., 2004)

Maillard reaksiyonu dışında ki akrilamid oluşum mekanizmalarına bakıldığında lipitler bir diğer muhtemel mekanizmadır. Şekil 2.4' te şematize edilen reaksiyonda lipitlerin (okside yağ asitleri ya da gliserol) yüksek sıcaklıklarda ısıtılması sonucu degradasyonu ile akrolein oluşabilmektedir. Akroleinlerin akrilik asite oksidasyonu ile devam eden reaksiyonda amonyak ile tepkimeye girmesi sonucu akrilamid oluşabilmektedir (Yasuhara et al., 2003; Yaylayan and Stadler, 2005). Bunun yanı sıra lipit oksidasyon ürünlerinden 2-alkenaller ve 2,4-dekadienaller asparajinin Strecker parçalanmasında karbonil kaynağı olarak kullanılarak akrilamid oluşturabilirler (Mottram et. al, 2006). Ayrıca buğday gluteni prolizi (Claus et al., 2006a) ve asparajinin enzimatik dekarboksilasyonu (Granvogl et al., 2004) ile de akrilamid oluşabilmektedir.



Şekil 2.4. Amino asit ve yağlardan akrilamid oluşum mekanizması (Yasuhara et al., 2003)

Bu mekanizmalar asparajin ve karbonil içeren model sistemlerde akrilamid oluşumunu açıklamak üzere geliştirilmiştir fakat gerçek gıda sistemleri her biri reaksiyona girecek farklı serbest aminoasitler ve şekerler içeren daha karmaşık yapıya sahiptirler (Elmore et al. 2005). Ayrıca ısı işlem görmüş gıdalar, asparajin dışında diğer aminoasitlerle de Schiff bazları oluşturabilecek reaktif karbonil bileşikleri kaynağıdır. Dolayısıyla gerçek gıda sistemlerinde çok farklı ara ürünler üzerinden gerçekleşen mekanizmalarla da akrilamid oluşma riski vardır (Mottram et al., 2006).

Genel olarak akrilamid Maillard tepkimesi sonucunda oluşmaktadır. Bu nedenle Maillard tepkimesini etkileyen unsurlar aynı zamanda akrilamid oluşumunu da etkilemektedir (Claeys et al., 2005). Bu unsurlar; hammadde içeriğinde bulunan reaksiyon öncül maddeleri asparajin miktarı ve indirgen şekerin çeşidi/miktarı (Becalski et al., 2004; Gökmen et al., 2007a), zaman-sıcaklık profili (Tareke et al., 2002; Mottram et al., 2002; Becalski et al., 2003; Surdyk et al., 2004), pH (Rydberg et al., 2003), nem (Summa et al., 2006) ve hammadde depolama koşulları (Claeys et al., 2005) olarak sıralanabilir.

2.2.3. Fırıncılık Ürünlerinde Akrilamid Oluşumunu Etkileyen Faktörler

Akrilamid oluşumunu tetikleyici unsurlar detaylı şekilde incelenmiş ve bu unsurlar kontrol edilerek akrilamid oluşumunu azaltıcı yönde pek çok çalışma yapılmıştır. Bu çalışmalar ağırlıklı olarak patates ve patates ürünleri üzerine yoğunlaşsa da fırıncılık ürünleri ile ilgili de önemli çalışmalar yapılmıştır.

Hammaddenin oluşum üzerine etkisi;

Patates ürünlerinde hammadde olarak kullanılan patates asparajince zengin olduğundan akrilamid oluşumunu sınırlayıcı faktör hammadde de bulunan indirgenmiş şekerlerdir (Amrein et al., 2003). Dolayısıyla indirgenmiş şeker içeriği düşük patates çeşidi seçmek akrilamid oluşumunu azaltıcı bir strateji olarak belirtilmiştir (Olsson et al., 2004; Claus et al. 2008a).

Fırıncılık ürünlerinde ise patates ürünlerinin aksine sınırlayıcı faktör asparajin içeriğidir çünkü bu ürünler indirgen şeker içeriği açısından zengindir. Ayrıca mikrobiyal proses aşamaları (örn: fermentasyon) ve katkı maddeleri (örn:

amonyum bikarbonat) gibi etkilerden dolayı daha karışık oluşum mekanizmaları söz konusudur (Claus et al., 2008a).

Fırıncılık ürünlerinde akrilamid oluşumunu etkileyen unsurların başında hammadde özellikleri gelmektedir. Claus et al. (2006b) dokuz buğday, iki kavuzlu buğday ve iki çavdar çeşidi ile yaptığı çalışmada tahıl çeşidinin öncül maddeler ve akrilamid oluşumu üzerine etkisini araştırmışlardır. Çalışma sonucunda bitki çeşidinin oldukça önemli bir etkisi olduğunu belirtmişlerdir. Analiz edilen buğdaylarda asparajin içeriğinin 8.7 ile 24.9 mg/kg aralığında değiştiği saptanmıştır. Akrilamid değerinin ise 14-74 µg/kg arasında değiştiği ve yaklaşık 5.4 kat artış gösterdiği belirtilmiştir.

Genel olarak yüksek protein miktarına sahip tahıl çeşitleri yüksek akrilamid içeriğine neden olur. Fakat bazı tahıl çeşitlerinin (cv. Tommi) yüksek protein içeriğine sahip olmalarına rağmen akrilamid oluşumunu arttırmadığı böylece uygun çeşit seçimi ile akrilamid oluşumunun azaltılabileceği belirtilmiştir (Claus et al., 2008a).

Olsson et al. (2004) patateslerin asparajin içeriği üzerine hasat yılının önemli bir etkisi olduğunu belirtmişlerdir. Benzer şekilde buğday ve çavdar üzerinde yapılan çalışmalarda da hasat yılının önemli etkisi olduğu kanıtlanmıştır (Claus et al., 2006b). 2004 yılında hasat edilen bütün tahıl örneklerinde asparajin içeriğinin 2003 yılında hasat edilenlere göre oldukça düşük olduğu ve sonuç olarak 2004 yılında hasat edilen buğday çeşidinden (cv. Enorm) elde edilen ekmek ürünlerinde akrilamid içeriğinin %62 kadar düşük olduğu belirtilmiştir. Asparajin, protein ve akrilamid içeriğindeki bu farklılığın hava koşullarından kaynaklandığı düşünülmektedir. 2003 yılı 2004 yılına göre daha kuru, ortalama sıcaklığın 2°C üzerinde ve 300 saat daha fazla güneş ışığına maruz kaldığı belirtilmektedir. Protein ve aminoasit içeriğinin gelişme sıcaklığı ve neme bağlı olarak değiştiği bilinmektedir (Claus et al., 2008a).

Uygun olmayan hava koşulları tahılların çimlenmesi nedeniyle ciddi sorunlara neden olabilir. Bunun sonucunda proteaz aktivitesi iki katına çıkabilir ve çimlenmiş buğday tanesinden elde edilen unda asparajin seviyesi önemli derece artabilir (Claus et al., 2006b). Fırıncılık ürünlerinde sınırlayıcı öncül madde asparajin

olduğu için bu tür unlardan elde edilen ekmeklerde ise akrilamid içeriğinde belirgin bir artış görülebilir. Bu nedenle çimlenmiş buğday veya çavdardan elde edilen unların başka unlarla paçal yapılırsa bile fırıncılık ürünlerinde kullanılmaması tavsiye edilmektedir (Claus et al., 2006b).

Gübreleme işlemi de bir diğer önemli unsurdur. Yapılan çalışmalar azotlu gübre uygulamasının patates ürünleri üzerinde akrilamidi azaltıcı olumlu etkisi olduğu (De Wilde et al., 2006b); fırıncılık ürünlerinde ise tam tersi etkisinin olduğunu göstermiştir (Claus et al. 2006b). Yapılan çalışmalarda yüksek dozda azotlu gübre uygulamasıyla buğday tanelerinin asparajin içeriğinin arttığı gösterilmiştir (Lerner et al., 2006). En düşük gübre (0 kg N/ha) ile en yüksek gübre (220 kg N/ha) dozu karşılaştırıldığında ekmeklerdeki akrilamid içeriğinin 4 kat arttığı belirtilmiştir. Patateslerin aksine buğdaylardaki indirgen şeker içeriği gübrelemeden etkilenmemiştir. Azotlu gübreleme işleminin verim ve kalitenin artırılmasındaki önemi göz önüne alındığında ürünlerde yüksek akrilamid oluşumu kaçınılmaz olmaktadır. Bu nedenle gübreleme dozunun mümkün olduğunca minimum seviyede tutulması tavsiye edilmektedir (Claus et al., 2008a).

Kül içeriğinin bir göstergesi olan ekstraksiyon oranı da fırıncılık ürünlerinde akrilamid seviyesini etkileyen önemli bir faktördür. Haase et al. (2003) yaptığı çalışma ile tip 1050 un (~ %1.05 kül) kullanılan mayasız ekmeklerde tip 550 (~ %0.55 kül) un kullanılanlara göre iki kat daha fazla akrilamid oluştuğunu belirtmişlerdir. Bu durumu asparajin miktarının tanenin dış katmanlarında yüksek olmasına ve ekstraksiyon oranının artması ile unda daha çok bulunmasına bağlamaktadırlar. Ayrıca bu unlarda proteaz aktivitesinin artması ve protein parçalanması sonucunda daha fazla miktarda aminoasitin açığa çıktığı gösterilmiştir (Claus et al., 2006b). Unların besleyici değeri açısından besinsel lif ve kül içeriğinin yüksek olması tercih edilirken bunun ekmeklerde yüksek akrilamid içeriğine neden olması ise önemli bir çelişkidir (Claus et al., 2008a).

Teknolojik uygulamaların ve formülasyonların oluşum üzerine etkisi;

Fırıncılık ürünlerinin formülasyonu ve bileşimi onların akrilamid oluşumuna önemli katkılarda bulunur. Vass et al. (2004) buğday krakerleri üretiminde invert şeker şurubu yerine sakarozu kullanarak akrilamid oluşumunu %60 oranında azaltarak

formülasyonun önemini kanıtlamıştır. Buna benzer bir etki zencefilli kurabiye (Gingerbread) de görülmüştür (Amrein et al., 2004). Fruktoz ve glukoz gibi reaktif karbonil kaynaklarının yokluğu Maillard reaksiyonlarının oluşmasını azaltmış olması bu sonuçlara neden olmuştur. Fakat bu formülasyonla üretilen ürünler yeterince esmerleşememiştir. Taeymans et al. (2004) ise bunun tersini iddia ederek ısıl bozunma ile sakarozun da fruktoz ve glukoz ile benzer miktarda akrilamid oluşturduğunu savunmaktadır.

Fırıncılık ürünleri formülasyonunda bulunan amonyum bikarbonatın (NH_4HCO_3) zencefilli kurabiye, bisküvi ve krakerlerde akrilamid oluşumunu arttırdığı ifade edilmiştir (Amrein et al., 2004; Graf et al., 2006; Taeymans et al., 2004; Vass et al., 2004; Weisshaar, 2004). Bütün ürünlerde amonyum bikarbonat yerine sodyum bikarbonat (NaHCO_3) kullanılması ile akrilamid oluşumunda yaklaşık %70 oranında azalma olduğu gözlemlenmiştir.

Kolek et al. (2006) model sistem üzerinde yaptıkları çalışmada formülasyondaki NaCl' ün akrilamid oluşumu üzerine önemli etkisi olduğunu belirtmiştir. Model karışıma %1 oranında NaCl katılarak ısıtılması ile akrilamid seviyesi yaklaşık %40 oranında azaltılabilmektedir. Bu durum indirgen şeker ile asparajin arasındaki Schiff bazı oluşumunun inhibe edilmesi şeklinde açıklanmıştır (Gökmen and Şenyuva, 2007). Claus et al. (2008a) buğday ekmekleri formülasyonuna %2 oranında NaCl katılması ile akrilamid seviyesinin düştüğünü ancak yüksek miktarda NaCl katkısının ise akrilamid miktarını artırıcı etki gösterdiğini belirtmişlerdir.

Tuz, un, kabartıcı ajanlar dışında fırıncılık ürünlerini çeşitlendiren ve süsleyen badem, fındık, susam, haşhaş gibi bileşenler de akrilamid oluşumunu etkilemektedir. Weisshaar (2004) bu bileşenlerin kavrulması ile akrilamid oluşumuna etkileri üzerine çalışmalar yapmıştır. Fındık hariç bütün bileşenlerin yüzey hacim oranına bağlı olarak akrilamid seviyesini önemli derecede arttırdığını ifade etmiştir. Sonuç olarak tatlı fırıncılık ürünlerinde bu tür bileşenlerin kullanılması ile akrilamid içeriği artmaktadır, özellikle direk yüzeyde kullanılmaları ile bu oluşum daha da artmaktadır (Claus et al., 2008a).

Proses Koşulları;

Proses teknolojileri ise fırıncılık ürünlerinde akrilamid oluşumunu etkileyen bir diğer önemli faktördür.

Isı ayarı ve ürünün son nem içeriği akrilamid oluşumu için çok önemli faktörlerdir (Stadler, 2006). Fırında pişme esnasında sıcaklık ve süre etkisini belirlemek amacıyla birçok çalışma yapılmıştır (Biedermann and Grob., 2003; Brathen et al., 2005b; Claus et al., 2008b; Elmore et al., 2005; Surdyk et al., 2004).

Surdyk et al. (2004) buğday ekmeklerinde akrilamid oluşumunun %99 oranında ürünün dış kabuk tabakasında oluştuğunu belirtmiştir. Ekmek içinde ise iz miktarda bulunduğu ifade edilmektedir (Sadd and Hamlet, 2005). Bu pişme esnasında ürünlerin ekmek kabuğu fırın sıcaklığına yakınken, iç sıcaklığının 100°C dolaylarında düşük bir sıcaklıkta kalmalarıyla ilişkilendirilmiştir. Yapılan çalışmalar akrilamid içeriğinin zaman ve sıcaklık ile doğrusal olarak arttığını göstermektedir (Surdyk et al., 2004). Sıcaklığın düşürülerek pişme süresinin uzatılmasının akrilamid oluşumunu azaltıcı etkisi olduğu belirtilmiştir (Claus et al., 2008a).

Sıcaklığın yanı sıra ürün yüzeyine ısı transferi oldukça önemli bir faktördür (Haase et al., 2003). Burada pişirme esnasında kullanılacak fırın tipi devreye girmektedir. Claus et al. (2008b) konveksiyon tipi fırın ve katlı fırın ile 220°C ve 260°C de 60 dk ekmek pişirmiş ve aralarındaki farkı belirlemiştir. Bu çalışmada fırın tipinin ekmeklerin akrilamid içeriğine belirgin bir etkisi olduğu gözlemlenmiştir. 220°C'de çok katlı fırınlarda pişirilen ekmeklerin akrilamid içeriği aynı sıcaklıkta konveksiyonel fırınlarda pişirilene göre yaklaşık %60 oranında daha düşüktür. 260°C'ye çıkıldığında ise %35 oranında bir azalış gözlemlenmiştir. Konveksiyon fırınlarda yüksek akrilamid oluşumu ise hava sirkülasyonu ile ekmek kabuğunun daha yoğun kuruması ile ilgili olduğu düşünülmektedir. Çünkü düşük nem içeriği Maillard reaksiyonu boyunca akrilamid oluşumunu artırıcı etki gösterir. Dolayısıyla katlı fırınlar fırıncılık ürünlerinde akrilamid oluşumunu azaltıcı yönde avantaj sağlarlar (Claus et al., 2008a).

Sıcaklık ve kullanılan ekipmanlar dışında proses uygulamalarında akrilamid oluşumu üzerinde önemli rolü vardır. Fermentasyon süresi fırıncılık ürünlerinin akrilamid seviyesi üzerinde güçlü bir etkiye sahiptir (Claus et al., 2008b;

Fredriksson et al., 2004; Lindsay and Jang, 2005). Bu çalışmalarda maya fermentasyonu ile yüksek miktarda serbest asparajinin tüketildiği belirtilmektedir. Tahıl ürünlerinde fermentasyonla birlikte akrilamid oluşumu için sınırlayıcı faktör olan serbest asparajin miktarında %60 (Claus et al., 2008b) ve %90 (Fredriksson et al., 2004) oranlarında düşüşler kaydetmişlerdir. Sonuç olarak, akrilamid miktarı fermantasyonun ilk bir saati içinde azalmakta ve daha sonra ise sabit kalmaktadır. Endüstriyel ekmek üretimlerinde fermentasyon süresinin en az bir saat daha uzatılmasının akrilamid içeriğini azaltmak için yeterli olduğu belirtilmiştir. Daha uzun fermentasyon sürelerinde ise hamurun gluten ağ yapısının bozulması ile istenen nihai ürün kalitesini düşüreceği ifade edilmiştir (Fredriksson et al., 2004).

Ekşi hamur hazırlanmasında kullanılan laktik asit bakterileri ile yürütülen fermentasyon işlemiyle ekmeklerin (crispbread) akrilamid seviyesinde %75 oranında azalma gözlemlenmiştir. Bu azalmanın nedeni olarak ortam pH'ının (kontrol hamur pH 6; ekşihamur mayalı hamur pH 3.7) düşük olması gösterilmiştir (Baardseth et al., 2004a, b).

Çalışmalar da akrilamid oluşumu için optimum pH 7-8 olarak belirlenmiştir (Rydberg et al., 2003). pH hem amino grubunun hem de şekerin reaktivitesini etkilemektedir. Asparajin ve glukoz içeren model sistemde yapılan bir çalışmada pH'ı 7'den 4'e düşürerek akrilamid oluşumunu % 99 oranında azaltmıştır. pH'ının azalması sonucunda asparajinin serbest protonsız α -amino grubu, protonlu amine dönüştüğünden ($-\text{NH}_3^+$) Schiff bazı oluşumu dolayısıyla akrilamid oluşumu engellenmiş olur (Jung et al., 2003).

Yukarıda bahsedilen faktörler haricinde hamur formülasyonlarında kullanılan katkı maddeleri de akrilamid oluşumu üzerinde önemli etkileri vardır. Levine and Smith (2005) kraker modellerinde yaptıkları çalışmada formülasyona çeşitli asit ilaveleri, sülfür içeren aminoasit, antioksidan ve polifenol ilave ederek akrilamid miktarına etkilerini incelemişlerdir. Asit ilavesi ile ortam pH'sının düşmesi sonucu akrilamid oluşumunda azalma gözlenmiştir. Sülfür içeren aminoasitlerin akrilamid ile reaksiyona girmesi sonucu miktarında azalma olduğu ifade edilmiştir. Antioksidanların ve polifenollerin de akrilamid oluşumunu azalttığı belirtilmiştir.

Vass et al. (2004) kraker hamurlarına asparajinaz enzimi ilave etmiş ve herhangi bir duyusal değişiklik olmadan akrilamid miktarının yaklaşık %70 oranında azaldığını göstermiştir.

Brathen et al. (2005a) buğday ekmeklerinde yaptıkları çalışmada hamura glisin ilavesinin akrilamid miktarını %90'dan fazla dūřurdūęünü belirtmişlerdir. Fink et al. (2006) ekmek hamuru yüzeyine glisinin sekiz kez pūskürtölmesi sonucunda akrilamid oluşumunda önemli bir azalma olduğunu göstermişlerdir. Claus et al. (2008b) ekmek hamurlarına sistein ilave etmiş ve akrilamid oluşumunda azalma olduğunu belirtmiştir. Vatterm and Shetty (2005) tahıllara baklagil proteinleri ilavesinin aminoasitlerdeki SH ve NH₂ grupları ile akrilamidin reaksiyona girmesi sonucu akrilamid miktarını azalttığını göstermişlerdir. Elder et al. (2004) ise ekmek hamuruna iki değerlikli katyon (Ca²⁺ ve Mg²⁺) ilavesinin akrilamid seviyesini %20 oranında azalttığını göstermişlerdir.

2.2.4. Gıdalarda Akrilamid Miktarı

FAO/WHO Gıda Katkı Maddeleri Ortak Uzmanlar Komitesi (JECFA), çoğu Avrupa ve Kuzey Amerika'dan olmak üzere, 24 ayrı ülkenin gıdalarda akrilamid analizi verilerini esas alarak yaptığı değerlendirme sonucunda, akrilamid içeriği yüksek temel gıda grupları olarak, patates kızartmaları ve cipsleri, kahve, bisküvi ve pastalar, ekmek ve çeşitlerini sıralamıştır (JECFA, 2006).

Diyetle alınan akrilamid miktarının tahmini için farklı ülkelerde yapılan araştırmalarda; toplumlar arası ortaya çıkan büyük farklılıkların nedeninin toplumların yeme alışkanlıkları ve gıdaları hazırlayış şekillerinden kaynaklandığı ifade edilmektedir (Claus et al., 2008a).

Dybing et al. (2005) yetişkinler için günlük ortalama akrilamid alımını yaklaşık 0.3-0.6 µg/kg vücut ağırlığı; çocuklar ve gençler için ise 0.4-0.6 µg/kg vücut ağırlığı olduğunu belirtmişlerdir. Çocuklar ve gençleride günlük akrilamid alım miktarlarının daha yüksek olması; vücut ağırlıklarına göre daha yüksek kalorili gıdalarla beslenmelerine ve patates kızartması/patates cipsi gibi akrilamid içeriği yüksek gıdaları daha çok tüketmelerine bağlanmıştır.

Bir çok gıdanın akrilamid içermesinden dolayı spesifik bir gıda ürününün diyetle alımının azaltılması tüketiciler için oluşacak riski ortadan kaldırmaz. Peterson and Tran (2006) yaptıkları bir çalışmada yüksek akrilamid içerikli gıdaların günlük enerji alımının %38' ini, demir alımının %47' sini ve folat alımının %42' sini karşıladığını belirtmişlerdir. Ayrıca sigara tüketimi yaklaşık 1-2 µg/sigara miktarında akrilamid alımını arttırmaktadır (Claus et al., 2008a).

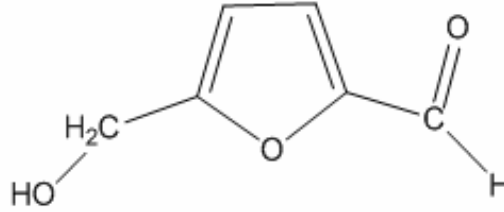
Çizelge 2.1. Bazı gıda maddelerinde bulunan akrilamid miktarları (EFSA, 2009)

Gıda Maddesi	Örnek Sayısı	Akrilamid miktarı (µg/kg)	
		Min. – Maks.	Ort.
Bisküvi	227	169-4200	317
Ekmek	272	50-2430	136
Kahvaltılık tahıllar	128	100-1600	156
Tahıllı bebek mamaları	76	42-353	74
Kahve	208	188-1158	253
Patates kızartması	529	253-2668	350
Patates cipsi	216	490-4180	628
Evde pişirilen patates ürünleri	121	150-2175	319

2.2.5. HMF (Hidroksimetilfurfural)

Hidroksimetil furfural ($C_6H_6O_3$)' ın moleköl ağırlığı 126.11 g/mol ve yoğunluğu 1.29 g/cm³ dür. Enzimatik olmayan eşmerleşmenin bir göstergesi olan HMF Maillard reaksiyonu ara ürünü olarak oluşan furanik bir bileşiktir (Ames, 1992) ya da alternatif bir yol olarak asidik ortamda şekerlerin doğrudan dehidrasyonu (karamelizasyon) sonucu oluşmaktadır (Kroh, 1994).

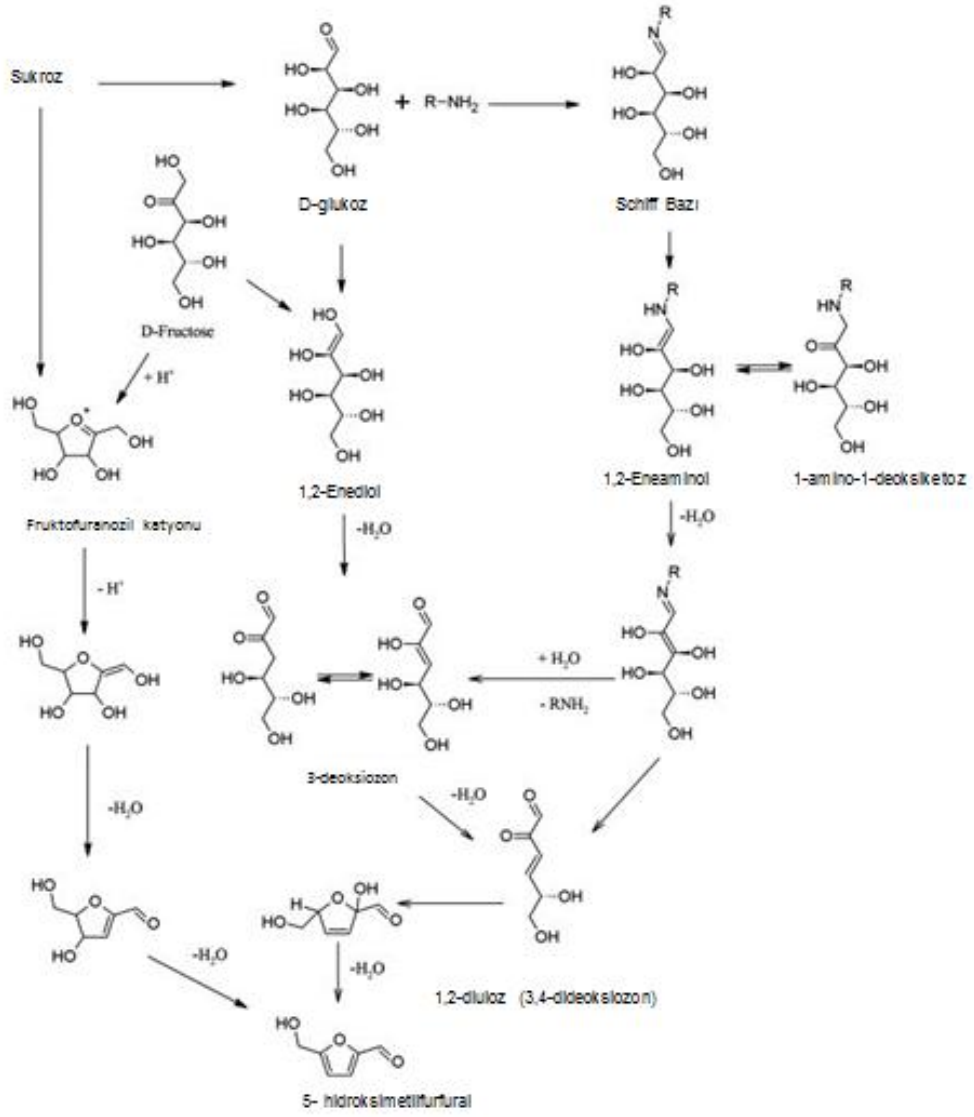
Karbonhidratlar, aminoasitler, karbonhidrat-amino asit karışımları, vitaminler, çoklu doymamış yağ asitleri ve karotenoidler furan ve HMF oluşumu için öncül maddeler olabilirler.



Şekil 2.5. Hidroksimetilfurfuralın kimyasal yapısı

İşlem görmemiş gıdalarda bulunmayan HMF karbonhidratca zengin gıdaların ısıtılması veya depolanması süresince oluşmaktadır. Bu nedenle ısıtma ve depolama süresi etkisinin takibi için önemli bir göstergedir. Gıdalara uygulanan ısıtma işlem sıcaklığı ya da depolama süresinin artmasıyla HMF oluşumu önemli derecede artar ancak asidik ortamda düşük sıcaklıklarda bile HMF oluşumu gözlenebilmektedir (Capuano and Fogliano, 2011).

Şekil 2.6 HMF oluşum mekanizmasını şematize etmektedir. 3-deoksiozon HMF oluşumunda anahtar ara madde olarak bilinmektedir. 3-deoksiozon; fruktoz ya da glukozun 1,2 enolizasyonu ve dehidrasyonu sonucu oluşur. İleri dehidrasyon ve siklizasyon ile 3-deoksiozon HMF'ye dönüşür. HMF oluşumunda fruktoz glukozu göre daha reaktif bir bileşendir (Capuano and Fogliano, 2011).



Şekil 2.6. HMF oluşum mekanizması (Perez-Locas and Yaylayan, 2008)

HMF oluşumunda sıcaklık önemli bir parametredir fakat bunun haricinde şekerin çeşidi (Lee and Nagy, 1990), pH (Gökmen et al., 2007a), su aktivitesi (Gökmen et al., 2008) ve ortamın çift değerlikli katyon konsantrasyonu (Gökmen and Şenyuva, 2007b) diğer önemli parametrelerdir.

2.2.6. Gıdalarda HMF Miktarı

HMF'nin sağlıkla ilişkisi ve oluşturduğu toksikolojik, sitotoksik ve genotoksik etkiler henüz netlik kazanmamıştır ve birbiriyle çelişen raporlar sunulmaktadır. Yüksek miktarlarda HMF alımıyla sitotoksik bazı etkiler gözlemlense de gıdalar ile HMF

alım miktarı göz önüne alındığında sağlık riski oluşturup oluşturmadığı açıklık kazanmamıştır. Bu nedenle gıdalarda HMF bulunması istenmez (Morales et al., 2009)

Gıdalarda bulunan HMF miktarı karbonhidratca zengin gıdalara uygulanan ısı işlem ile doğrudan ilgili bir durumdur. Bir başka HMF kaynağı da gıda formülasyonlarında kullanılan karamel ya da bal gibi bileşenlerdir (Capuano and Fogliano, 2011).

Çizelge 2.2. Bazı gıda maddeleri için HMF miktarları (Capuano and Fogliano, 2011)

Gıda maddesi	HMF (mg/kg (katı gıdalar) , mg/L (sıvı gıdalar)
	Min.-Maks.
Meyve suları	2-22
Balzemik sirke	316-35251
Bira	3.3-9.2
Kırmızı şarap	1-1.3
Kavrulmuş kahve	100-1900
Bal çeşitleri	10.4-58.8
Kahvaltılık tahıllar	6.9-240.5
Bisküviler	0.5-74.5
Beyaz Ekmek	3.4-68.8
Dilimli kızarmış ekmek	11.8-87.7
Bebek Maması (tahıl içerikli)	0-57.18
Bebek Maması (süt içerikli)	0.18-0.25
Kuru Meyveler	25-2900

HMF fırıncılık ürünleri, malt, meyve suları, kahve ve sirke gibi ürünlerde bulunabilmektedir. Bazı ürünlerde bulunan HMF miktarları Çizelge 2.2' de verilmiştir.

3. MATERYAL ve METOT

3.1. Materyal

Araştırmada ekmek üretiminde kullanılan Bezostaya çeşiti sert-kırmızı buğday Toprak Mahsülleri Ofisi'den ve süne zararına uğramış ekmeklik buğday örnekleri ise Gıda, Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı Diyarbakır Ziraî Mücadele Birimi'nden temin edilmiştir. Buğday örnekleri Gıda, Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı Tarla Bitkileri Merkez Araştırma Enstitüsü'nde bulunan temizleme cihazı (Quator, Tripette&Renaud, Fransa) ile yabancı maddeleri ayrıldıktan sonra soyma sayısı değerlerine uygun rutubet oranlarına tavlannış ve pnömatik taşıma sistemli otomatik laboratuvar tipi un değirmininde (Bühler, MLU 202, Uzwil, İsviçre) una öğütölmüştür. Kek ve bisküvi üretiminde kullanılan sağlam ve süne zararına uğramış un örnekleri ise Ülker Gıda Sanayi ve Ticaret A.ř. Ankara fabrikasın'dan temin edilmiştir.

Bisküvi ve keklerin hazırlanmasında kullanılan yağ, mısır şurubu ve kabartma ajanları (sodyum bikarbonat ve amonyum bikarbonat) yerel bisküvi ve kek üreticilerinden, diğer bileşenler ise (yağsız süt tozu, tuz, pudra şekeri) yerel marketlerden temin edilmiştir.

Çalışmada kullanılan akrilamid ve HMF Sigma (Diesenhofen, Almanya); metanol ve asetonitril Sigma Chemical Co. (St. Louis, MO, ABD); formik asit, potasyum hekzasiyanoferrat ve çinko sülfat Merck (Darmstadt, Almanya) tarafından sağlanmıştır. Deneylerde ultra saf su (MilliQ sistemi, Millipore, Bedford, MA, USA) kullanılmıştır.

Carrez I çözeltisi 15 g potasyum hekzasiyanoferrat 100 ml suda çözündürölerek, Carrez II çözeltisi ise 30 g çinko sülfat 100 ml suda çözündürölerek elde edilmiştir.

3.2. Metot

3.2.1. Bisküvi, Kek ve Ekmek Üretiminde Kullanılan Buğday ve Un Örneklerinde Yapılan Analizler

3.2.1.1. Fiziksel ve kimyasal analizler

Ekmek üretiminde kullanılan sağlam ve süne zararı görmüş buğday örneklerinde hektolitre ağırlığı tayini 1 lt'lik hektolitre aleti (Ohaus, Chicago, USA) kullanılarak

AACC Metot No: 55-10' a (Anonymous, 2000) göre yapılmıştır. Sonuçlar kilogram/hektolitre (kg/hl) olarak belirlenmiştir. Örneklerin nem içeriği, sertlik değeri ve yaş gluten içeriği NIT (Near Infrared Transmittance) teknolojisi ile çalışan Infratec™ 1241 Hızlı Tahıl Analiz Cihazında (FOSS Analytical, Danimarka) tayin edilmiştir.

Bisküvi, kek ve ekmek üretiminde kullanılan un örneklerinde rutubet miktarı tayini; AACC Metot No: 44-15A (AACC, 1990) 'e, kül miktarı tayini; AACC Metot No: 08-01 (AACC, 1990) ' a göre yapılmıştır. Örneklerin protein değeri ise Dumas azot analiz cihazı ile (Velp Scientifica NDA-701, İtalya) Ham Protein Yakma Metodu, AACC Metod No:46-30 (AACC, 2000)'a uygun olarak yapılmıştır. Analizler 4 paralel olarak yapılmış olup, sonuçlar kurumadde üzerinden verilmiştir.

3.2.1.2. Fizikokimyasal analizler

Un örneklerinde yaş gluten miktarı tayini; AACC Metot No: 38-11 (AACC, 1990) ' e göre belirlenmiş ve kuru gluten miktarı; AACC Metot No: 38-12 (AACC, 1990) ' e göre yaş gluten tayininde elde edilen yaş glutenin kurutma cihazında (Glutork, Perten, Huddinge, İsveç) 5 dakika kurutulduktan sonra desikatörde soğutulup tartılması ile belirlenmiştir (Özkaya ve Özkaya, 2005).

Düşme sayısı tayini; AACC Metot No: 56-81B (AACC, 1990) ' e göre yapılmış, Zeleny sedimentasyon AACC Metot No: 56-60A (AACC, 1990) ve modifiye sedimentasyon testi ise Köksel et al., (2002) yöntemi kullanılarak belirlenmiştir.

3.2.1.3. Reolojik analizler

Un örneklerinin su absorpsiyonu ve reolojik özelliklerinin belirlenmesinde Alveokonsistograf NG cihazı (Chopin, Fransa) ile AACC Metot No: 54-30A (AACC, 2000) ve Miksolab özellikleri (Chopin, Fransa) ise AACC 54-60.01 (AACC, 2010) yöntemleri kullanılarak belirlenmiştir. Unların farinograf özellikleri (su absorpsiyonu, gelişme süresi, yumuşama derecesi, yoğurma tolerans sayısı ve stabilite değerleri) AACC Metot No:54-21 (AACC, 2000) ' e göre saptanmıştır.

3.2.2. Bisküvi Üretim Metodu

Bisküviler Çizelge 3.1 de görülen formülasyon ile AACC Metod No: 10-54 "Telkeski yöntemi" (AACC, 1990) kullanılarak üretilmişlerdir. Kontrol hamuru süne

zararı görmüş un katılmadan hazırlanırken, diğer bisküviler farklı oranlarda (%20, %40, %60, %80) süne zararına uğramış un katılarak hazırlanan paçallar ile %100 süne zararına uğramış un kullanılarak üretilmişlerdir. Her bir hamurdan 6.0 cm çapında 0.7 cm kalınlığında dörder disk elde edilmiştir. Üretimler 2 paralel olarak gerçekleştirilmiştir.

Bisküvi üretiminde öncelikle kuru bileşenlerden pudra şekeri, esmer şeker, yağsız süt tozu, tuz ve sodyum bikarbonat bir kaptaki karıştırılıp mikser (Kitchen aid, Model 5K SM 150, USA) haznesine aktarılmış, şortening de eklenerek her bir dakikada sıyırma işlemi yapılarak toplam üç dakika karıştırılıp krema elde edilmiştir. Aynı bir kaptaki karıştırılan mısır şurubu (HFCS), su ve amonyum bikarbonat elde edilen kremaya eklenmiş ve her onbeş saniyede bir sıyırma işlemi yapılarak toplam bir dakika daha karıştırılmıştır. Ardından, bu karışıma un ilave edilmiş ve her on saniyede bir sıyırma işlemi yapılarak toplam otuz saniye karıştırılmıştır. Hamur mikserin haznesinden alınıp dört eşit parçaya bölünmüş ve her birine oblong şekil verilerek tepsiye yerleştirilmiştir. Oklava ile üzerinden bir kez ileri ve bir kez geri geçirilerek hamur açılmış, çapı 6.0 cm olan kalıpla şekil verildikten sonra 205 ±2°C'deki fırında (Şimşek Labor teknik Ltd. Şti., Ankara) 11 dakika pişirilmiştir. Fırından çıkarıldıktan beş dakika sonra tepside alınan bisküviler, oda sıcaklığına ulaştıktan sonra (~30 dakika) kalite analizleri gerçekleştirilmiştir.

3.2.2.1. Bisküvi örneklerinde fiziksel analizler

Bisküvi örneklerinde AACC Metot No: 10-54 (AACC, 1990) yöntemine göre çap ve kalınlık kumpas ile ölçülmüştür. Bisküvilerde yayılma oranı çap/kalınlık olarak hesaplanmıştır.

3.2.2.2. Bisküvi örneklerinde renk analizi

Bisküvi örneklerinde renk değerleri Minolta Spectrophotometer CM-3600 d (Japonya) cihazı kullanılarak saptanmıştır. Renk değerleri (L*, a*, b*)'nden oluşan üçlü skalada yapılan değerlendirmede L*=100 beyaz ve L*=0 siyah; yüksek pozitif a* kırmızı, yüksek negatif a* yeşil; yüksek pozitif b* sarı ve yüksek negatif b* mavi olarak değerlendirilmiştir. Her pişirmeye ait bisküvilerin üst yüzeyinde 5 farklı noktadan (merkez ve kenar bölgeleri) renk okuması yapılmıştır.

Çizelge 3.1. AACC Bisküvi formülasyonu (AACC, 1990)

Bileşenler	Ağırlık (g)
Sakaroz (pudra şekeri)	25.6
Kahverengi şeker (Brownulated granulated sucrose)	8.0
Yağsız süttezu	0.8
Tuz	1.0
Sodyum bikarbonat	0.8
Yağ (Shortening)	32.0
Yüksek Fruktoz İçeren Mısır Şurubu (HFCS)	1.2
Amonyum bikarbonat	0.4
Deiyonize su, $g=(40-g_{un})+8.8$	Değişken
Un (%13 rutubet esasına göre)	80.0

3.2.2.3. Bisküvi örneklerinde tekstür analizi

Bisküvilerin kırılması için gerekli kuvvet ölçümünde TAPlus Tekstür Analizörü (Lloyd Instrument, UK) ile 3 mesnet eğme aparatı (three-point bending jig) kullanılmıştır. Pişirme işleminden 24 saat sonra 1 mm/s pre test hızında ve 10 mm aralıkta teste tabi tutulmuş ve maksimum kuvvet (N) ölçülerek sertlik değeri olarak belirtilmiştir.

3.2.3. Kek Üretim Metodu

Kekler Çizelge 3.2 de görülen formülasyon ile AACC Metod No:10-90 (AACC, 1990) yöntemine göre üretilmişlerdir. Kontrol hamuru süne zararı görmüş un katılmadan hazırlanırken, diğer kek hamurları farklı oranlarda (%25, %50, %75) süne zararına uğramış un katılarak hazırlanan paçallar ve %100 süne zararına uğramış un kullanılarak üretilmişlerdir.

Pudra şekeri, süt tozu, yumurta akı tozu, yağ ve 40 mL su mikserin (Kitchen aid, Model 5K SM 150, USA) haznesine aktarılmış ve cihazın iki hızında bir dakika karıştırılmıştır. Kabın kenarlarında bulaşan karışım spatül yardımıyla karışıma dahil edilmiş ve dört hızında dört dakika daha karıştırılmıştır. Un, kabartma tozu, tuz ve suyun geri kalanı (60 mL) ilave edilip iki hızında bir dakika karıştırıldıktan

sonra sıyırma işlemi yapıp dört hızında iki dakika daha karıştırılmıştır. Son kez sıyırma işlemi yapıldıktan sonra iki hızında otuz saniye ve dört hızında iki dakika karıştırılan kek hamuru cam kalıplara (8.5 cm çaplı, 3 adet) eşit miktarda (110 g) tartılmış ve fırında 180°C'de 35 dakika süreyle (Şimşek Labortechnik Ltd. Şti., Ankara) pişirilmiştir. Kekler fırından çıkarıldıktan sonra soğuması için otuz dakika bekletilmiş, bu süre sonunda kalıplardan çıkarılmıştır. Yaklaşık iki saat sonra kalite analizleri gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 3.2. AACC Kek formülasyonu (AACC, 1990)

Bileşenler	Ağırlık(g)
Pudra Şekeri	100.0
Yumurta akı tozu	9.0
Yağsız süttozu	12.0
Tuz	3.0
Kabartma tozu	5.0
Yağ	40.0
Distile su	100.0
Un*	100.0

*%14 rutubet esasına göre

3.2.3.1. Kek örneklerinde hacim değerleri

Kek hacimleri AACC Metot 10-05.01' da (AACC, 1990) belirtilen kolza tohumu ile yer değiştirme esasına göre belirlenmiştir.

3.2.3.2. Kek örneklerinde ağırlık değerleri

Oda sıcaklığında 30 dakika bekletilen kek örneklerinin ağırlıkları tartılarak gram cinsinden belirlenmiştir.

3.2.3.3. Kek örneklerinde renk analizi

Bisküvi örneklerinde açıklanan yöntem (3.2.2.2.) göre yapılmıştır.

3.2.3.4. Kek örneklerinde hacim, simetri ve homojenlik indeksi değerleri

Hacim, Simetri ve homojenlik İndeksleri, AACC Metot 10-91 (AACC, 1990)' de verilen şablondan yararlanılarak kekta belirlenen beş noktanın kullanılmasıyla değerler elde edilip, hesaplanmıştır. Örnek kekler dikey olarak merkezlerden kesilmiş, milimetrik kağıt ile hazırlanmış şablona kesilmiş yüzeyler yerleştirilmiş ve değerler (mm) okunup formüllerde yerine koyulmuş, indeksler hesaplanmıştır.

Hacim indeksi (mm) = B+C+D

Simetri indeksi (mm) = 2C-B-D

Homojenlik indeksi (mm) = B-D

3.2.3.5. Tekstür analizi

Kekler piştikten 2 saat sonra tekstür analiz cihazında (TAPlus Texture Analyzer, Lloyd Instrument, UK) maximum yük 50 N ve yaklaşma hızı 55 mm/dk olarak, 35 mm çapında alüminyum disk kullanılarak belirlenmiştir. Kekin iç kısmından 1.5x2x2 cm boyutlarında küp şeklinde 4 parça kesilmiş, her parçada %25 oranında sıkıştırılarak uygulanan kuvvet sonucu tekstür parametrelerinden; sertlik (hardness), kohesiflik (cohesiveness), esneklik (springiness), sakızımsılık (gumminess), çiğnenebilirlik (chewiness), yapışkanlık (adhesiveness), katılık (stiffness) değerleri belirlenmiştir. Paçallardan ikişer üretim yapılmış ve herbir üretimde elde edilen üç adet kek örneğinden dört noktada ölçüm alınarak ortalama değerler hesaplanmıştır.

Sertlik (hardness): Gıda maddesinin yapısında belirli bir deformasyonu sağlamak için uygulanması gereken kuvvet olarak tanımlanmaktadır. Duyusal olarak, azı dişleri arasında gıdanın sıkıştırılması için gereken güçtür. Tekstür analizinde ise ilk sıkıştırmanın bitip geri çekilmenin başladığı noktaya karşılık gelmektedir.

Kohesiflik (cohesiveness): Gıda maddesinin yapısını oluşturan iç bağların gücünü göstermektedir. Tekstür analizinde ikinci sıkıştırmada gözlenen pozitif kuvvetin ilk sıkıştırmada gözlenen pozitif kuvvete oranıdır.

Esneklik (springiness): Gıda maddesinin üzerindeki deforme edici kuvvet kaldırıldıktan sonra kendini toparlayarak deformasyondan önceki haline dönme hızı olarak tanımlanmaktadır. Tekstür analizinde ilk sıkıştırmanın bitimi ve bunu takiben ikinci sıkıştırmanın başlangıcı arasında geçen zaman aralığına karşılık gelmektedir.

Sakızımsılık (gumminess): Yarı katı özellikte bir gıda maddesinin yutmaya hazır hale gelene kadar parçalanması için gerekli enerji olarak tanımlanmaktadır.

Sakızımsılık= Sertlik x Kohesiflik

Çiğnenebilirlik (chewiness): Katı özellikte bir gıda maddesinin yutmaya hazır hale gelene kadar parçalanması için gerekli enerji olarak tanımlanmaktadır.

Çiğnenebilirlik= Sertlik x Kohesiflik x Esneklik

Yapışkanlık (Adhesiveness): Gıda maddesinin yüzeyi ile temas ettiği yüzey (diş, dil, damak veya probe) arasındaki çekim kuvvetini yenmek için gerekli iş olarak tanımlanmaktadır. Tekstür analizinde ilk sıkıştırmada gözlenen negatif alandır.

Katılık (stiffness): Gıda maddesinin bir kuvvetin neden olduğu deformasyona karşı gösterdiği dirençtir.

3.2.4. Ekmek Üretim Metodu

AACC Metot No: 10-11 (AACC, 1990) kısmen modifiye edilerek Türk tipine uygun ekmekler üretilmiştir (Çizelge 3.3). Bu yöntemde maya süspansiyonu, 80 gr yaş mayanın 30°C'de ki suda süspansiyon haline getirilmesi ve 1 litreye tamamlanması suretiyle hazırlanmıştır. Tuz çözeltisi ise 60 g NaCl 30 °C' de ki suda çözündürülerek 1 litreye tamamlanmıştır. Bu şekilde hazırlanan maya süspansiyonu ve tuz çözeltisinden 25' er ml alındığında, una %2 maya ve %1.5 tuz ilave edilmiş olmaktadır.

Farklı oranlarda sağlam ve süne zararına uğramış un paçalları (%2.5, %5, %10, %15) ile hazırlanan hamurlar fermentasyon (30° C' de ve %80 nisbi nemde) kabininde (Şimşek Labortechnik Ltd. Şti., Ankara) 30 dk bekletildikten sonra birinci havalandırmaya, bundan 30 dk sonra ise ikinci havalandırmaya alınmıştır. Daha

sonra hamurlara şekil verilerek (Şimşek Labor teknik Ltd. Şti., Ankara) pişirme tavasına alınmış ve aynı koşullarda 55 dk daha fermentasyona bırakılmıştır. Bu süre sonunda 230° C' de 25 dk pişirilmiştir (Şimşek Labor teknik Ltd. Şti., Ankara).

Çizelge 3.3. Modifiye ekmek formülasyonu

Bileşenler	Ağırlık(g)
Un*	100
Tuz (NaCl)	1.5
Maya	2
Su**	Değişken

*%14 nem esasına göre

**Farinograf testi ile tespit edilen su absorpsiyonu değeri kullanılmıştır

Ayrıca AACC Metot No: 10-11 (AACC, 1990) yönteminde önerilen formülasyona göre (Çizelge 3.4.) ekmek denemeleri tekrar edilmiştir. Bu formülasyon kullanılarak kontrol (%0) ve %25 oranında süneli un (YPAU₁) ilave edilerek ekmekler üretilmiştir.

Çizelge 3.4. Ekmek formülasyonu (AACC, 1990)

Bileşenler	Ağırlık(g)
Un*	100
Sakkaroz (granül, beyaz şeker)	6.0
Tuz (NaCl)	1.5
Maya	5.3
Yağ (Shortening)	3.0
Su**	Değişken

*%14 nem esasına göre

**Su miktarı: Unun su absorpsiyonu (ml) – 22 ml¹

¹Çözümlerden gelen su miktarı 22 ml= 15,3 ml maya çözeltisi + 6,7 ml şeker-tuz çözeltisi

Şeker-Tuz Çözeltisi: (6 g şeker + 1,5 g tuz)/11 ml çözelti

Maya Çözeltisi: 5,3 g yaş maya/20 ml çözelti

Ekmek üretimi için öncelikle kuru bileşenler mikser (Kitchen aid, Model 5K SM 150, USA) haznesinde tahta spatula yardımı ile karıştırılmıştır ve daha sonra su, maya çözeltisi ve tuz-şeker çözeltisi ilave edilerek ~5 dakika yoğurulmuştur. Daha sonra hamur mikser haznesinden alınarak düzgün bir şekil verilmiş ve 52 dakika fermentasyona (30°C, %85 bağıl nem) bırakılmıştır. Bu süre sonunda birinci

havalandırma işlemi yapıldıktan sonra düzgün bir şekil verilen hamurlar 25 dakika sonunda ikinci havalandırma işlemi yapılarak 13 dakika daha fermentasyona bırakılmıştır. Toplam 90 dakikalık fermentasyon işlemi sonrasında şekil verilerek tavalama işlemi yapılmıştır. Tavalara yerleştirilen ekmek hamurları 33 dakika daha fermentasyon kabiniinde tutulduktan sonra 215-220° C' deki fırında (Şimşek Labortechnik Ltd. Şti., Ankara) 24 dakika pişirilmiştir.

3.2.4.1. Ekmek örneklerinde hacim değerleri

Kek örneklerinde açıklanan yöntem (3.2.3.1.) göre yapılmıştır.

3.2.4.2. Ekmek örneklerinde ağırlık değerleri

Oda sıcaklığında 30 dakika bekletilen ekmek örnekleri tartılarak ağırlıkları gram cinsinden belirlenmiştir.

3.2.4.3. Ekmek örneklerinde renk analizi

Renk analizleri kek örneklerinde açıklanan yöntem (3.2.2.2.) göre yapılmıştır.

3.2.4.4. Tekstür analizi

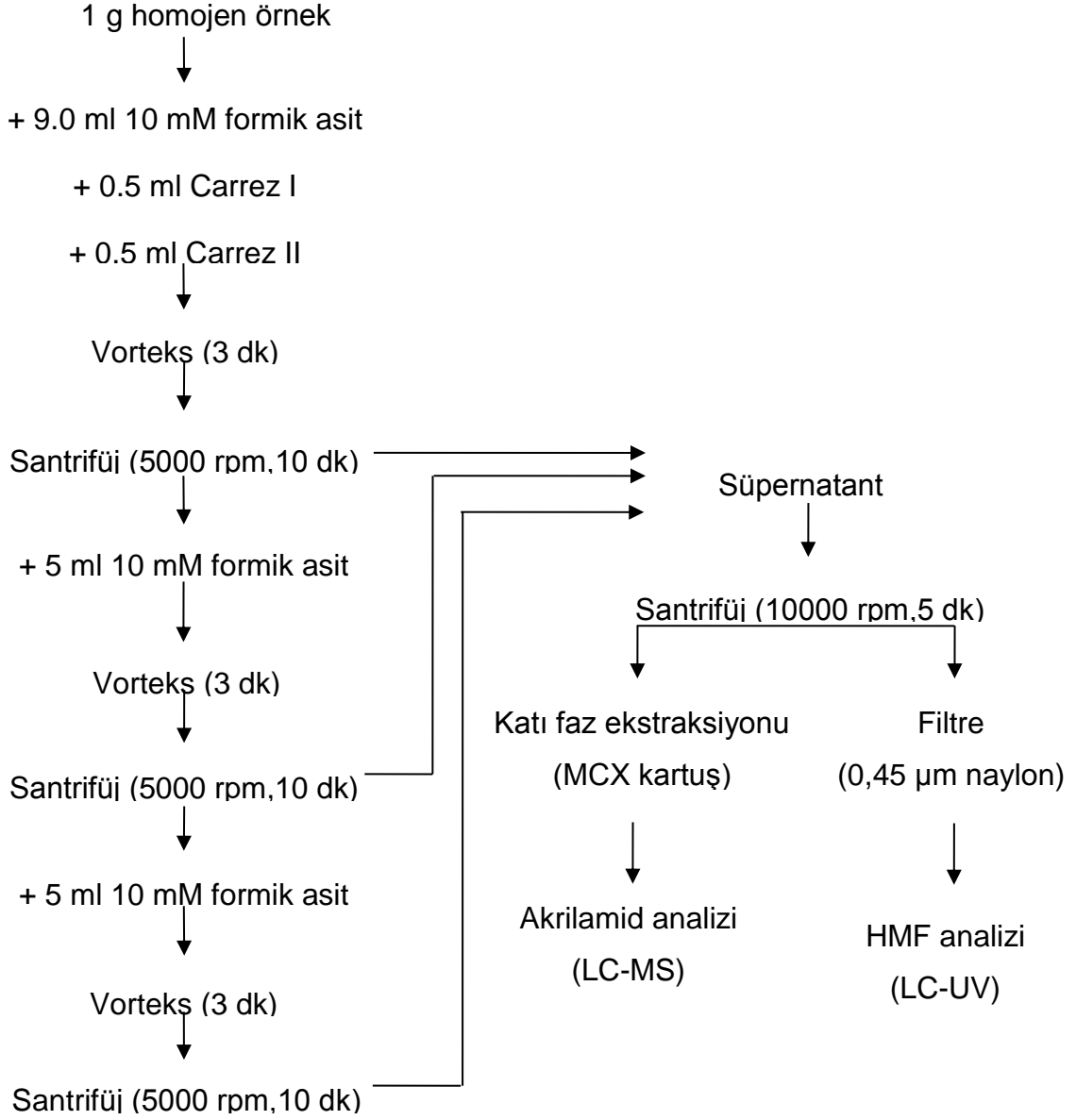
Örnekler pişirildikten 24 saat sonra TAPlus Texture Analyzer (LLOYD Instrument, UK) cihazında maximum yük 50 N ve yaklaşma hızı 55 mm/dk olarak, 35 mm çapında aliminyum disk kullanılarak belirlenmiştir. Örneklerin herbiri 12.5 mm kalınlığında dilimlenmiştir ve kesilen iki dilim üst üste konularak cihaza yerleştirilmiştir. Örneklerin %25 (6.25 mm) oranında sıkıştırılabilmesi için gerekli olan kuvvet (N) her ekmek için dört tekrarlı ölçülmüştür.

3.2.5. Akrlamid Analizi

Örneklerin akrilamid miktarı Sıvı Kromatografisi - Kütle Spektrometresi (LC-MS) kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Gökmen et. al., 2009).

Analiz öncesi öğütülen bisküvi, kek ve ekmek örnekleri liyofilizasyon işleminin ardından 15 ml' lik santrifüj tüplerine 1 g tartılmıştır. Gökmen et. al. (2009)' da belirtilen 3 aşamalı ekstraksiyon yönteminde bazı modifikasyonlar uygulanarak analiz gerçekleştirilmiştir. Santrifüj tüpündeki 1 g'lık örnek üzerine 9 ml 10 mM formik asit çözeltisi ve akrilamid ile birlikte ekstrakte olabilecek molekülleri

çöktürmek amacıyla 0.5 ml Carrez I ve 0.5 ml Carrez II çözeltileri eklenerek vortekste (3 dakika) karıştırılmıştır. Örnek daha sonra 0°C sıcaklıkta 8000xg hızda 5 dakika santrifüjlenmiştir. Soğuk santrifüjleme işlemi ile örnek içerisinde bulunan yağın katı bir tabaka halinde üst fazda ayrılabilmesi sağlanmış ve toplanan bu yağ tabakası bir spatül yardımıyla süpernatanttan uzaklaştırılmıştır. Yağ tabakası uzaklaştırılmış berrak süpernatant başka bir tüpe aktarılmıştır. Tüpte kalan katı kısım üzerine tekrar 5 ml 10 mM formik asit çözeltisi ilave edilerek 3 dakika vorteklenmiş ve 8000xg hızda 5 dakika soğukta santrifüjlenerek elde edilen ve yağı ayrılan süpernatant, birinci ekstraksiyon basamağında elde edilen süpernatantla birleştirilmiştir. Aynı ekstraksiyon işlemi üçüncü defa tekrarlanarak, tüm süpernatantlar bir araya getirilmiştir. Birleştirilen süpernatantların homojenizasyonu amacıyla 1 dakika boyunca vortekslenmiştir. Elde edilen berrak süpernatantın 1 ml'si, önceden 1 ml metanol, 1 ml su ve 1 ml hava geçirilmesi ile koşullandırılan Oasis MCX kartuştan, saniyede bir damla hızla geçirilmiştir. Kartuş koşullandırmasından kaynaklanabilecek seyrelmeleri önlemek amacıyla, ilk 7-8 damla atılarak, sonraki damlalar LC-MS analizi için bir vialde toplanmıştır (Gökmen et. al., 2009). Örnek hazırlık aşaması Şekil 3.1' de şematize edilmiştir (Yıldırım, 2010).



Şekil 3.1. Akrilamid ve HMF analizi aşamaları (Yıldırım, 2010)

LC-MS ile akrilamid analizleri, Agilent 1200 HPLC sistemi (Agilent Technologies, Waldbronn, Almanya) ve Agilent 6130 MS dedektör (Agilent Technologies, Waldbronn, Almanya) sisteminde atmosferik basınçta kimyasal iyonizasyon (atmospheric pressure chemical ionization, APCI) modu ve arayüzey parametreleri olarak kurutucu gaz (N_2 , 20 psig), kurutucu gaz sıcaklığı $350\text{ }^\circ\text{C}$, akış hızı 5 L/dak, nebulizer basıncı 20 psig, kapiler voltaj 2 kV, korona akım $5\text{ }\mu\text{A}$ koşullarında gerçekleştirilmiştir.

Analitik ayırım için Atlantis T3 kolon (150 mm x 4.6 mm, 4 µm) kullanılmıştır. Mobil faz olarak 0.3 ml/dak akış hızında, 10 mM formik asit kullanılmıştır. Kolon sıcaklığı 25 °C'dir. Erken ve geç gelen piklerin dedektöre gitmesini engellemek amacıyla, sıvı kromatografi cihazından gelen eluent kütle spektrometresi dedektörüne 8. dakika ile 15. dakika arasında yönlendirilmiştir. Kütle spektrometresi seçici iyon görüntüleme (selected ion monitoring, SIM) modunda, pozitif iyonizasyon ile çalıştırılmıştır. Akrilamid miktar tayini için m/z 72 ve 55 iyonları kullanılmıştır.

Akrilamid stok çözeltisi 1.0 mg/ml derişimde su içerisinde hazırlanmıştır. Çalışma standart çözeltileri, stok çözeltiden günlük olarak 10 mM formik asit ile seyreltilerek hazırlanmıştır. 1-20 µg/L aralığında akrilamid kalibrasyon doğrusu (m/z 72) hazırlanmıştır. Her bir örnek iki defa analiz edilmiş ve ortalama değerler bildirilmiştir. Örneklerin akrilamid miktarları ppb (µg/kg) düzeyinde ölçülmüştür.

3.2.6. HMF Analizleri

HMF analizi için örneklerin ekstraksiyonunda, LC-MS ile akrilamid analizi için uygulanan ekstraksiyon yöntemi kullanılmıştır. Bisküvi, kek ve ekmek örneklerinde HMF miktarı analizi Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (HPLC) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Önceden öğütülmüş ve kurutulmuş 1 g örnek, toplamda 20 ml 10 mM formik asit çözeltisi ile, ilk kademede Carrez durultması uygulanarak üç kademede ekstrakte edilmiştir. Üç kademeli ekstraksiyon sonucunda bir araya toplanan süpernatant santrifüjlenerek elde edilen berrak ekstrakt, 0.45 µm'lik naylon filtreden geçirilerek HPLC'de analiz edilmiştir.

HPLC ile HMF analizleri, bir kuaterner pompa, bir otomatik örnek enjeksiyon sistemi, bir diyot dizini dedektör (diode array dedector, DAD) ve kolon fırınından oluşan, Agilent 1200 HPLC sistemi (Agilent Technologies, Waldbronn, Almanya) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Kromatografik ayırım Atlantis C₁₈ kolonda (4.6 x 300 mm, 5 µm) gerçekleştirilmiştir. Mobil faz olarak 1.0 ml/dak akış hızında, 10 mM formik asit: asetonitril (90:10, v/v) izokratik karışımı kullanılmıştır. Kolon sıcaklığı 25 °C'dir. Analizler 285 nm dalga boyunda gerçekleştirilmiştir. Her bir örnek iki defa analiz edilmiş ve ortalama değerler alınmıştır.

HMF stok çözeltisi 1.0 mg/ml derişimde su içerisinde hazırlanmıştır. Çalışma standart çözeltileri, stok çözeltiden günlük olarak 0.05, 0.1, 0.25, 0.5 ve 1 µg/ml derişimlerine 10 mM formik asit ile seyreltilerek hazırlanmıştır (Gökmen and Şenyuva, 2006).

3.2.7. Süne ve Kıml (Eurygaster spp. ve Aelia spp.) Zararı Görmüş Unlarda Aminoasit Analizi

Ekmek üretimi ve bisküvi-kek üretimi için kullanılan yüksek proteaz aktiviteli (süne zararı görmüş) unlardan (YPAU₁ ve YPAU₂) tüplere 1' er gr un örnekleri tartıldıktan sonra üzerlerine 1' er ml saf su ilave edilmiş ve 30, 45, 60 ve 120 dakika süre ile 37°C su banyosunda bekletilmiştir. Bu süreler sonunda örnekler liyofilize edildikten sonra HMF analizi için uygulanan üç aşamalı yöntem kullanılarak ekstrakte edilmiş ve LC-HRMS (Orbitrap Exactive) sistemine (Thermo Fisher Scientific, San Jose, CA, USA) enjekte edilmiştir.

Un örneklerinin analizinde Orbitrap Exactive MS ile birleştirilmiş UHPLC sistem, elektrosprey iyonizasyonunda pozitif mod seçilerek kullanılmıştır. Kromatografik ayırım, Waters Atlantis HILIC silika kolonda (150 x 2.1 mm, 3µm) 0.4 ml/dak akış hızında, mobil faz olarak asetonitril ve %0,1 formik asitten oluşan gradient karışım kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Gradient programı, başlangıçta %75 oranında bulunan asetonitrilin 4 dakika içerisinde %50 oranında azalması ve ardından 2 dakika içerisinde başlangıç koşuluna artması şeklinde (%75 asetonitril) ayarlanmıştır. Kolon sıcaklığı 30°C olarak ayarlanmıştır. Orbitrap MS koşulları ise Gökmen et al. (2012) tarafından belirtilen metoda göre gerçekleştirilmiştir.

Aminoasit standart çözeltileri (L-Glutamik asit, L-Alanin, L-Fenilalanin, L-Glutamin, L-Histidin, L-Metiyonin, L-Triptofan, L-Lösin, L-Valin, L-Tirozin, L-Sistein ve L-Aspartik asit Merck; L-Serin, L-Treonin, L-İzolösin, L-Asparajin, L-Lisin ve L-Arjinin) 0.25, 0.5, 1.0, 2.5 ve 5.0 µg/ml derişimlerinde deiyonize su ile hazırlanmıştır. Her aminoasit için 0.25-5.0 mg/L aralığında kalibrasyon eğrisi elde edilmiştir.

3.2.8. İstatistiksel Analiz

Araştırma sonuçları SPSS 16.0 istatistik programı kullanılarak tek yönlü varyans analizi (ANOVA) ile değerlendirilmiştir. Ortalama değerler arasındaki farklar önemli bulunduğunda ($p < 0.05$) DUNCAN testi kullanılarak karşılaştırma yapılmıştır.

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1. Buğday ve Un Örneklerinde Yapılan Analiz Sonuçları

Ekmek üretiminde kullanılan sağlam ve süne zararına uğramış (yüksek proteaz aktivitesine sahip) buğdaylarda hektolitre ağırlığı ve NIT (Near Infrared Transmittance) teknolojisi ile çalışan Infratec™ 1241 Hızlı Tahıl Analiz Cihazı (FOSS Analytical, Danimarka) kullanılarak tespit edilen nem içeriği, yaş gluten miktarı Çizelge 4.1' de verilmiştir.

Bisküvi, kek ve ekmek üretiminde kullanılan sağlam ve yüksek proteaz aktivitesine sahip unların (YPAU) nem, protein, kül, sedimentasyon, beklemeli sedimentasyon, yaş gluten ve düşme sayısı analiz sonuçları, alveokonsistograf ve miksolab özellikleri Çizelge 4.2, Çizelge 4.3 ve Çizelge 4.4' de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Ekmek üretiminde kullanılan buğdayları kimyasal ve fiziksel özellikleri

	Hektolitre Ağırlığı	Sertlik	Nem İçeriği	Yaş Gluten
	(kg/HL)	(PSI)	(%)	(%)
Ekm. Un	81.0	57.9	9.9	29.8
YPAU ₁	75.0	56.9	6.8	23.8

YPAU₁: Ekmek üretiminde kullanılan yüksek proteaz aktiviteli un

KM: Kuru madde

*%14 nem esasına göre

Hektolitre ağırlığı buğdayın un randımanını etkileyen önemli bir kriterdir ve çeşit, çevre şartları, kültürel uygulamalar, yatma, hastalık ve zararlı gibi faktörlere bağlı olarak değişmektedir (Aydın ve ark., 2005). Buğdayda hektolitre ağırlığı genellikle 70-84 kg/hl arasında değişir ve hektolitre ağırlığı arttıkça buğdayın un verimi artar (Köksel ve ark., 2000). Türkiye'de ki ekmeklik buğdaylarda ortalama değer 78 kg/hl'dir. Araştırmada kullanılan buğdayların hektolitre ağırlığı, süne emgili buğdaylarda alt sınıra yakinken sağlam buğdaylarda bu değer üst sınıra yakındır.

Buna göre sağlam buğdayın (Bezostaya) ekmek üretimi için uygun olduğu söylenebilir. Süne zararı arttıkça buğdayın hektolitre ve bintane ağırlıklarını azalttığı bildirilmektedir (Karababa and Ozan, 1998).

Çizelge 4.2. Bisküvi ve kek üretiminde kullanılan unun kimyasal ve fiziksel özellikleri

	Nem İçeriği (%)	Kül Miktarı (%KM)	Protein Miktarı* (%KM)	Zeleny Sedim. Değeri** (ml)	Beklemeli Sedim. Değeri** (ml)	Yaş Gluten (%KM)	Düşme Sayısı*** (s)
Ekm. Un	13.3	0.45	10.5	40	39	38.8	336
Bisk. Un	14.2	0.65	8.0	20	20	17.6	314
YPAU ₁	11.5	0.61	8.8	28	5	yıkanamadı	368
YPAU ₂	10.9	0.71	8.4	18	9	24	305

YPAU₁: Ekmek üretiminde kullanılan yüksek proteaz aktiviteli un
YPAU₂: Bisküvi ve kek üretiminde kullanılan yüksek proteaz aktiviteli un.
KM: Kuru madde
*N x 5.7
**%14 nem esasına göre
***% 15 nem esasına göre

Bisküvilik unlar; ince taneli, düşük glutenli (%7.5-12), zayıf, olgunlaşmış, rutubet dengesine ulaşmış, kül oranı yüksek olmayan unlardan seçilirler (Öztürk, 1998). Türk Gıda Kodeksi (TGK) Buğday Unu Tebliğine (Tebliğ No: 99/01) göre kuru maddede protein miktarı minimum %10.5 ve nem oranı maksimum %14,5 olmalıdır (Anonymous, 1999). Buna göre araştırmada bisküvi ve ekmek üretiminde kullanılan un örneklerinin protein ve nem miktarı bakımından TGK' ne uygun olduğu söylenebilir.

Kül miktarı unda önemli bir kalite kriteridir. Unda kül miktarının yüksek olması, unun yüksek randımanlı olduğunu gösterir. Unda randıman yükseldikçe, genellikle ekmeklik kalitesi düşer. TGK Buğday Unu Tebliğinde (Tebliğ No: 99/01) buğday unlarının Tip özelliklerine göre içermelerine izin verilen %kül (en çok) miktarları %0.55-0.85 (KM) arasında olmalıdır. Buna göre araştırmada kullanılan sağlam unlardan ekmeklik unda kül değerinin alt sınırdan daha düşük olduğu ve bisküvi-kek üretiminde kullanılan unun ise Tip 650 olduğu söylenebilir.

Undaki gluten miktarı ve kalitesi unun hangi ürün için kullanılacağına bir göstergesi olduğundan önemli bir faktördür. Unların yaş gluten değerlerine

bakıldığında ekmek üretiminde kullanılan unun gluten miktarının yüksek, bisküvi-kek üretiminde kullanılan unun ise düşük gluten miktarına sahip olduğu söylenebilir (Köksel ve ark., 2000) .

Ekmek üretiminde kullanılan unun (Bezostaya) Zeleny sedimentasyon değerinin 40 ml olduğu belirlenmiştir. Buna göre bu unun gluten kalitesinin çok iyi olduğu söylenebilir. Bisküvilik unun ise 20 ml olan Zeleny sedimentasyon değeri gluten kalitesinin zayıf olduğunu göstermektedir. Ekmeklerde kullanılan süne zararı görmüş unun beklemeli sedimentasyon değerinin 8'e; bisküvi ve keklerde kullanılan süne zararı görmüş unun beklemeli sedimentasyon değerinin 9' a düşmesi bu unların süne zararına uğradığını ve gluten kalitelerinin düşük olduğunu göstermektedir.

Düşme sayısı değeri undaki amilaz aktivitesi hakkında bilgi verir. Amilaz aktivitesinin belirlenmesi ekmek teknolojisi açısından önemlidir. Ekmeklik unun düşme sayısı 336 s iken bisküvilik unun ki 314 s'dir. Süne zararlı unlarda ise YPAU₁' nun düşme sayısı 368 s; YPAU₂' nun ki ise 305 s'dir. Düşme sayısı değerinin tava tipi ekmekler için 200-250 s olması gerekmektedir (Köksel ve ark., 2000). Buna göre araştırmada kullanılan unların amilaz aktivitelerinin düşük olduğu söylenebilir.

Alveo-konsistograf sonuçlarına (Çizelge 4.3) bakıldığında bisküvilik unun su kaldırmasının ve enerji değerinin beklendiği şekilde ekmeklik una göre düşük olduğu görülmektedir. Bu değerler unun protein miktar ve kalitesinin bir göstergesidir. YPAU₁ örneğinin cihazın hamur yoğurma haznesine yapışarak çok cıvık bir hamur oluşturması nedeniyle analiz gerçekleştirilememiştir. YPAU₂ zorda olsa analize tabi tutulabilmiş ve süne zararından dolayı su kaldırma, T, Fb ve T/A değerleri sağlam unlara göre oldukça düşük çıkmıştır.

Çizelge 4.3. Bisküvi, kek ve ekmek üretiminde kullanılan unlara ait alveo-konsistograf değerleri

	T (mm)	A (mm)	Ex (%)	Fb (10E 4J)	T/A	Su Kald. (%)
Ek. Un	79	36	13.4	117	2.19	53.0
Bisk. Un	70	29	12	79	2.41	50.4
YPAU ₁	-	-	-	-	-	-
YPAU ₂	50	37	13.5	62	1.35	48.5

YPAU₁: Ekmek üretiminde kullanılan yüksek proteaz aktiviteli un
YPAU₂: Bisküvi ve kek üretiminde kullanılan yüksek proteaz aktiviteli un.
T: Direnç
A: Uzama
Ex: Elastikiyet
Fb: Enerji
T/A: Konfigürasyon Oranı

Unlarda yapılan miksolab çalışmalarının ve farinograf analizlerinin sonucu Çizelge 4.4 ve 4.5' de gösterilmektedir.

Çizelge 4.4. Bisküvi, kek ve ekmek üretiminde kullanılan unlara ait miksolab karakteristikleri

Miksolab Karakteristiği	Ekmeklik Un	Kek ve Bisküvilik Un	YPAU ₁	YPAU ₂
Su Abs. (%)	58	56.4	55.7	51.4
Stabilite (dak)	8.6	3.8	2.0	5.1
C1 (Nm)	1.07	1.09	1.14	1.14
C2 (Nm)	0.42	0.39	0.16	0.38
C3 (Nm)	1.87	1.96	1.30	2.12
C4 (Nm)	1.36	1.72	1.67	1.98
C5 (Nm)	1.85	2.36	2.56	2.90
α	-0.036	-0.032	-0.040	-0.048
β	0.494	0.394	0.124	0.384
Γ	-0.084	-0.030	0.018	-0.026

YPAU₁: Ekmek üretiminde kullanılan yüksek proteaz aktiviteli un
YPAU₂: Bisküvi ve kek üretiminde kullanılan yüksek proteaz aktiviteli un
C1: (I. Bölge max konsistens, T =30 °C) Gelişme süresi, su absorpsiyonu
C2: (II. Bölge, max konsistens, T =60 °C) Protein zayıflaması
C3: (III. Bölge, max konsistens, T =90 °C) Nişasta jelatinizasyonu
C4: (IV. Bölge, max konsistens, T =90 °C) Amilaz aktivitesi
C5: (V. Bölge, max konsistens, T =50 °C) Retrogradasyon
α,β, γ: II. III. ve IV. Bölümlerde hamurun yoğurmaya karşı gösterdiği dirençteki azalma veya artış

Çizelge 4.5. Un örneklerinin farinograf özellikleri

Farinogram Özellikleri	Ekm. Un	YPAU₁
Su absorpsiyonu(%)	51.1	49.5
Gelişme süresi(dk)	2.5	1.2
Stabilite(dk)	4.1	1.1
Yumuşama derecesi(BU)	95	300
Yoğurma tolerans sayısı(BU)	120	250

Ekmek yapımında kullanılan unun su absorpsiyonu %58, stabilitesi 8.6 dakika olarak bulunmuştur. Unun su absorpsiyonu ve stabilite değerleri, gluten miktarı ve kalitesine bağlı olarak yüksek çıkmıştır.

Kek ve bisküvi yapımında kullanılan unun su absorpsiyonu %56.4, stabilitesi 3.8 dakika olarak bulunmuştur. Buna göre unun su absorpsiyonu ve stabilite değerleri, gluten miktarı ve kalitesine bağlı olarak ekmeklik una göre daha düşük olduğu tespit edilmiştir (Çizelge 4.4).

YPAU₁ örneğinde su absorpsiyonu %55.7, stabilitesi 2.0 dakika olarak bulunmuştur. YPAU₂ 'nin su absorpsiyonu %51.4, stabilitesi 5.1 dakika olarak bulunmuştur. Bu değerler beklendiği üzere bisküvi-kek ve ekmek üretiminde kullanılan unlara göre oldukça düşük çıkmıştır (Çizelge 4.4).

Farinograf testi sonuçları ise ekmeklik un için su absorpsiyonu %51.1 ve stabilitesi 4.1 dakika olarak bulunmuştur. YPAU₁ ise su absorpsiyonu %49.5 ve stabilitesi 1.1 dakika olarak bulunmuştur.

Miksolab değerleri ve farinogram değerleri karşılaştırıldığında her iki analizde de ekmeklik unun su absorpsiyonu ve stabilite değerlerinin yüksek olduğu; süne zararlı unun ise bu değerlerinin daha düşük olduğu görülmüştür. Buna göre ekmeklik unun gluten kalitesinin yüksek ve süne zararlı unun gluten kalitesinin düşük olduğu anlaşılmaktadır.

4.2. Bisküvi Örneklerinde Yapılan Analiz Sonuçları

4.2.1. Renk

Yüksek proteaz aktiviteli unun farklı oranlarda paçallarından üretilen bisküvi örneklerinde ait L* (parlaklık), a* (kırmızılık) ve b* (sarılık) değerleri Çizelge 4.6' da verilmiştir.

Çizelge 4.6. Bisküvi örneklerine ait L*, a* ve b* değerleri

YPAU ₂ Paçal Oranı (%)	Renk değerleri*		
	L*	a*	b*
Kontrol (0)	71.26a	7.03a	31.64a
20	71.27a	6.67a	31.21a
40	71.45a	6.77a	31.03a
60	70.91a	6.89a	31.41a
80	70.97a	6.88a	31.42a
100	71.16a	6.88a	31.10a

YPAU₂: Bisküvi-kek üretiminde kullanılan yüksek proteaz aktiviteli un

*Aynı sütun içinde aynı harfle gösterilen değerler arasında Duncan çoklu karşılaştırma test sonuçlarına göre istatistiksel olarak önemli bir fark yoktur (p≥0.05)

Bisküvi formülasyonunda yüksek proteaz aktiviteli un (YPAU₂) oranının artmasıyla bisküvi L* (parlaklık), a* (kırmızılık) ve b* (sarılık) renk değerlerinde önemli bir değişiklik gözlenmemiştir (p≥0.05). Buna göre yüksek proteaz aktiviteli unların bisküvilerin renk gelişimi üzerine önemli bir etkisi bulunmadığı söylenebilir.

Renk oluşumu, sıcaklık ve sürenin artmasıyla, pH'ın artmasıyla ve orta seviyedeki nem içeriğiyle (aw= 0,3–0,7) artar. Genellikle esmerleşme düşük sıcaklıklarda ki kuru sistemlerde ve yüksek nem içerikli gıdalarda yavaş meydana gelir. Renk oluşumu pH>7 olan sistemlerde artar. İki başlangıç reaktantına bakıldığında, indirgen şeker konsantrasyonu renk oluşumu bakımından daha büyük bir etkiye sahiptir. Bütün amino asitler arasında ise lizin renk oluşumunda en fazla etkiliyken, sistein en az etkiye sahiptir (Lingnert et al., 2002). Süne proteazının gluteni hidrolize etmesiyle açığa çıkan amino asitlerin renk üzerinde etkisi gözlenmemiştir.

4.2.2. Yayılma Oranı

Bisküvilere ait çap, kalınlık ve yayılma oranı değerleri Çizelge 4.7' de verilmiştir.

Çizelge 4.7. Bisküvi örneklerine ait çap, kalınlık ve yayılma oranı değerleri

YPAU ₂	Bisküvi Özellikleri*			
	Paçal Oranı (%)	Çap (mm)	Kalınlık (mm)	Yayılma Oranı
Kontrol (0)		74.2d	9.72a	7.63 c
20		74.8d	9.68ab	7.72 c
40		76.0cd	9.64abc	7.88 bc
60		77.3bc	9.42c	8.20 ab
80		78.2ab	9.59abc	8.15 ab
100		79.7a	9.47bc	8.41 a

YPAU₂: Bisküvi-kek üretiminde kullanılan yüksek proteaz aktiviteli un

*Aynı sütun içinde aynı harfle gösterilen değerler arasında Duncan çoklu karşılaştırma test sonuçlarına göre istatistiksel olarak önemli fark vardır (p<0.05)

Bisküvi formülasyonunda kullanılan unlarda paçaldaki YPAU₂ oranının artmasıyla bisküvilerin yayılma oranı değerlerinin önemli derecede (p≤0.05) arttığı görülmektedir. Yüksek proteaz aktiviteli un katılmadan üretilen bisküviler daha küçük çaplı ve nispeten daha kalınken; %100 YPAU₂'den üretilen bisküviler daha geniş çaplı ve daha ince yapı özelliği göstermişlerdir ve dolayısıyla en yüksek yayılma değeri bu oranda elde edilmiştir. Bunun nedeni bisküvi yapımında kullanılan unun yüksek proteaz aktivitesi nedeniyle daha zayıf gluten yapısında olmasından kaynaklanmaktadır. Daha gevrek bisküviler elde edebilmek için sanayide zayıf gluten içerikli unlar ya da YPAU katılan un paçalarının kullanıldığı bilinmektedir.

4.2.3. Tekstür

Bisküvi örneklerine ait tekstür analizi sonuçları Çizelge 4.8 ve Şekil 4.1' de görülmektedir. Paçaldaki YPAU₂ oranının artması bisküvilerin sertlik değerlerinin artmasına neden olmakla birlikte istatistiksel olarak sadece %100 süne zararlı undan üretilen bisküvi ile kontrol bisküvi (%0 YPAU₂) arasındaki fark önemli bulunmuştur (p≤0.05). Buna göre YPAU₂ ilavesi ile daha sert bisküviler elde

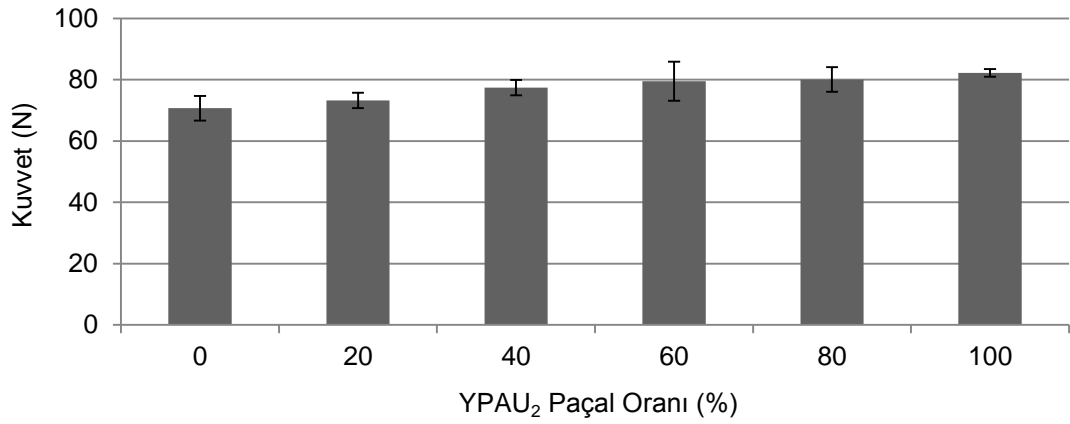
edilmiştir. Yayılma oranları ve tekstür sonuçlarına bakarak süne zararına uğramış unlardan daha ince ve geniş çapta gevrek bisküviler elde edildiği söylenebilir.

Çizelge 4.8. Bisküvi örnekleri tekstür analizi sonuçları

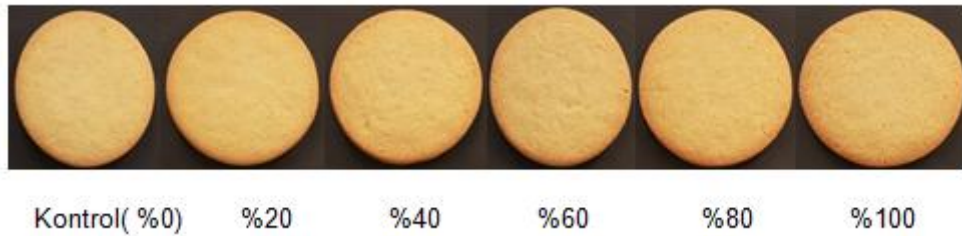
YPAU ₂ Paçal Oranı (%)	Maksimum Kuvvet (N)*
Kontrol (0)	70.69b
20	73.21ab
40	77.44ab
60	79.49ab
80	80.05ab
100	82.2a

YPAU₂: Bisküvi-kek üretiminde kullanılan yüksek proteaz aktiviteli un

*Aynı sütun içinde aynı harfle gösterilen değerler arasında Duncan çoklu karşılaştırma test sonuçlarına göre istatistiksel olarak önemli fark vardır ($p < 0.05$)



Şekil 4.1. Bisküvi örnekleri tekstür analizi sonuçları



Şekil 4.2. Farklı oranlarda yüksek proteaz aktiviteli un (YPAU₂) ilave edilerek üretilen bisküvi örnekleri

4.2.4. Akrilamid ve HMF Analiz Sonuçları

Bisküvi örneklerine ait akrilamid ve HMF değerleri Çizelge 4.9' da verilmiştir.

Çizelge 4.9. Bisküvi örneklerine ait akrilamid ve HMF miktarı

YPAU ₂ Paçal Oranı (%)	Akrilamid* (µg/kg)	HMF (mg/kg)
Kontrol (0)	61.35d	1.24a
20	68.25cd	1.17a
40	73.06bc	1.18a
60	80.70b	1.21a
80	81.36b	1.22a
100	96.36a	1.32a

YPAU₂: Bisküvi-kek üretiminde kullanılan yüksek proteaz aktiviteli un

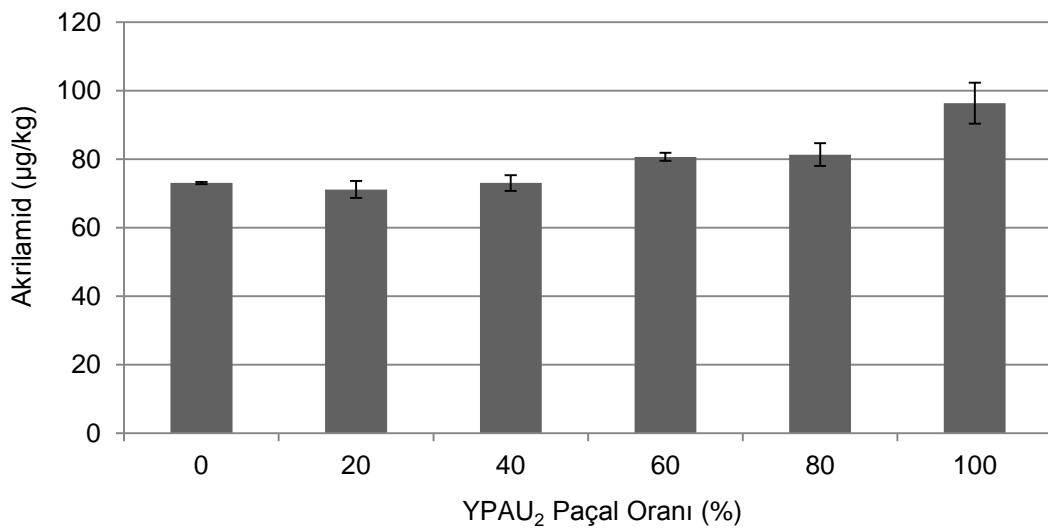
*Aynı sütun içinde aynı harfle gösterilen değerler arasında Duncan çoklu karşılaştırma test sonuçlarına göre istatistiksel olarak önemli fark vardır (p<0.05)

Akrilamid analizi sonuçlarına göre kontrol (%0) örneği ile %20 YPAU₂'den üretilen örnek arasında önemli bir fark gözlenmemiştir. %40, %60 ve %80 YPAU₂ ilavesi ile üretilen bisküvi örneklerinin akrilamid değerleri arasında önemli bir fark bulunmazken kontrol (%0) örneği ile %100 YPAU₂'den üretilen bisküvilerin akrilamid miktarı arasında %30 oranında bir artış gözlenmiştir. HMF değerleri arasında ise önemli bir fark tespit edilmemiştir (p≥0.05).

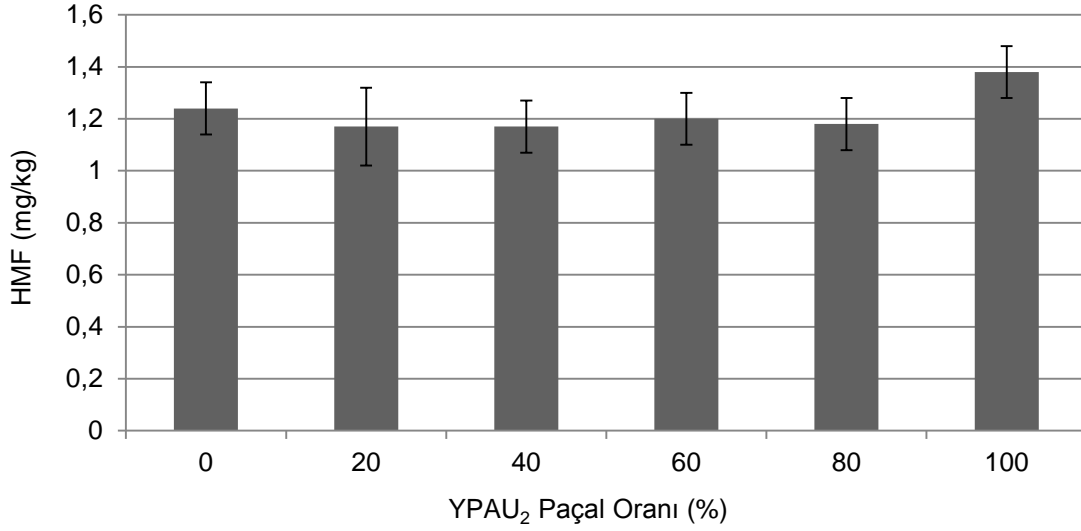
Gökmen et. al. (2007) bisküvide akrilamid oluşumu üzerine şeker çeşidinin, pH'nın ve pişirme koşullarının etkilerini incelemiştir. Bu çalışmada sakaroz içeren reçete ile hazırlanan ve 205 °C de 11 dk pişirilen bisküvilerde akrilamid miktarını 74.1±5.60 µg/kg olarak tespit etmişlerdir. Taesyman et al. (2004) bisküvilerde sıcaklık süre parametrelerinin yanı sıra nihai ürünün nem içeriğinin akrilamid oluşumu üzerinde kritik öneme sahip olduğunu vurgulamışlardır. Yaptıkları çalışmada %10 nem içeriğine sahip bisküvilerde akrilamid tespit edilememiştir. Aynı şartlarda üretilen %6 nem oranına sahip bisküvilerde ise en yüksek sıcaklıkta makul miktarda (39 µg/kg) akrilamid tespit etmişlerdir. Ancak ticari bisküvilerde nem içeriğinin düşük olması (%2) nedeni ile akrilamid oluşumunun önemli derece arttığını ve bisküvilerde pişirme sıcaklık/süre şartlarına bağlı olarak 165-363 µg/kg aralığında akrilamid oluştuğunu bildirmişlerdir.

Araştırma kapsamında üretilen bisküvi örneklerinde akrilamid miktarı 61-96 µg/kg değerleri arasında bulunmuştur. %40 ve daha yüksek oranlarda YPAU₂ ilavesi bisküvilerin akrilamid miktarında belirgin bir artışa neden olmuştur (p<0.05). %40, %60 ve %80 oranlarında YPAU₂ ilave edilen bisküvilerin akrilamid miktarları arasında önemli bir fark görülmemiştir (p≥ 0.05). %100 yüksek proteaz aktiviteli undan üretilen bisküvide ise en yüksek (96 µg/kg) akrilamid miktarı tespit edilmiştir. Bu bisküvide akrilamid miktarı kontrol örneğine göre %30 oranında artış göstermiştir. Bunun nedeninin kontrol bisküvisine göre zayıf gluten yapısına sahip YPAU₂' den üretilen bisküvinin daha geniş çaplı, daha ince ve dolayısıyla nem içeriğinin daha düşük olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Akrilamid ve yayılma oranı arasında yüksek korelasyon olduğu belirlenmiştir (r=0.975).

YPAU₂ ilavesinin bisküvilerin HMF miktarı üzerine önemli bir etkisi görülmemiştir (p≥0.05). Ameer et. al. (2006) 17 farklı ticari bisküvi örneğinde yaptıkları HMF analizi sonucu 0.5-74.6 mg/kg gibi geniş bir aralığı kapsayan sonuçlar elde etmişlerdir. Bu çalışmada HMF oluşumunda en önemli parametrenin su aktivitesi olduğu vurgulanmaktadır. Analizler sonucu elde ettiğimiz veriler bahsedilen bu değerler aralığındadır. Ayrıca Türk Gıda Kodeksi Bal Tebliği'ne (Anonymous, 2012) göre ballarda maksimum 40 µg/g HMF bulunabileceği göz önünde alındığında, örneklerimizde oluşan HMF miktarlarının bu değer oldukça altında kaldığı görülmektedir.



Şekil 4.3. Bisküvi örneklerinde akrilamid miktarı



Şekil 4.4. Bisküvi örneklerinde HMF miktarı

4.3. Kek Örneklerinde Yapılan Analizler

4.3.1. Renk

Kek örneklerine ait L* (parlaklık), a* (kırmızılık) ve b* (sarılık) değerleri Çizelge 4.10' da verilmiştir.

Çizelge 4.10. Kek örneklerine ait L*, a* ve b* değerleri

YPAU ₂ Paçal Oranı (%)	Renk değerleri*		
	L*	a*	b*
Kontrol (0)	56.96a	14.92c	40.66a
25	53.15c	16.43bc	38.82c
50	55.32b	16.10b	40.01ab
75	55.50ab	15.44b	39.57abc
100	52.93c	17.83a	39.40bc

YPAU₂: Bisküvi-kek üretiminde kullanılan yüksek proteaz aktiviteli un

*Aynı sütun içinde aynı harfle gösterilen değerler arasında Duncan çoklu karşılaştırma test sonuçlarına göre istatistiksel olarak önemli fark vardır (p<0.05)

Renk analizi sonuçları kek hamuruna ilave edilen süne zararlı un (YPAU₂) oranı arttıkça L* (parlaklık) ve b* (sarılık) değerlerinin azaldığını; a* (kırmızılık) değerinin ise arttığını göstermektedir. Buna göre paçaldaki süne zararlı un miktarının artması sonucu ile daha koyu renkli kekler elde edildiği söylenebilir.

4.3.2. Ağırlık ve Hacim

Kek örneklerine ait hacim ve ağırlık değerleri Çizelge 4.11’da verilmiştir.

Çizelge 4.11. Kek örneklerine ait ağırlık ve hacim değerleri

YPAU ₂ Paçal Oranı (%)	Kek örnekleri*	
	Ağırlık (g)	Hacim (cm ³)
Kontrol (0)	95.34a	181.49b
25	95.59a	179.59b
50	96.12a	183.97b
75	95.89a	189.9a
100	95.44a	191.58a

YPAU₂: Bisküvi-kek üretiminde kullanılan yüksek proteaz aktiviteli un

*Aynı sütun içinde aynı harfle gösterilen değerler arasında Duncan çoklu karşılaştırma test sonuçlarına göre istatistiksel olarak önemli fark vardır (p<0.05)

YPAU₂ ilavesinin kek örneklerinin ağırlık değerleri üzerinde önemli bir etkisi görülmemiştir (p≥0.05). Buna karşılık yüksek oranda YPAU₂ ilave edilen (%75 ve %100) kek örneklerinin hacim değerlerinde önemli bir artış olduğu gözlenmiştir (p<0.05). Buna göre süne zararlı un ilavesinin unun gluten yapısını yumuşatarak kek hamurunun daha çok kabarmasını sağladığı söylenebilir.

4.3.3. Tekstür

Kek örneklerine ait tekstür analizi sonuçları Çizelge 4.12’ de görülmektedir.

Çizelge 4.12. Kek örneklerine ait tekstür değerleri*

YPAU ₂ Paçal Oranı (%)	Sertlik (N)	Kohesiflik	Esneklik (mm)	Sakızimsılık (N)	Çiğnenebilirlik (Nmm)	Yapışkanlık (Nmm)	Katılık (N/mm)
Kontrol(0)	2.22a	0.49a	3.03a	1.09a	3.30a	-0.008a	0.77a
25	2.02a	0.48a	3.05a	0.98a	3.00a	-0.010a	0.65a
50	2.30a	0.48a	3.02a	1.12a	3.39a	-0.01a	0.79a
75	2.08a	0.49a	3.01a	1.02a	3.08a	-0.011a	0.74a
100	2.34a	0.48a	3.04a	1.13a	3.45a	-0.009a	0.80a

YPAU₂: Bisküvi-kek üretiminde kullanılan yüksek proteaz aktiviteli un

*Aynı sütun içinde aynı harfle gösterilen değerler arasında Duncan çoklu karşılaştırma test sonuçlarına göre istatistiksel olarak önemli bir fark yoktur (p≥0.05)

Farklı YPAU₂ paçal oranlarıyla üretilen keklerin tekstür değerleri arasında önemli bir fark bulunmamıştır (p≥0.05). Bu yüksek proteaz aktiviteli un ilavesinin sertlik, esneklik, çiğnenebilirlik ve yapışkanlık gibi keklerin tüketici tercihini etkileyen tekstür parametreleri üzerinde olumsuz bir etkisinin olmadığını göstermektedir.

4.3.4. Hacim, Simetri ve Homojenlik İndeksi

Kek örneklerine ait hacim, simetri ve homojenlik indeksi değerleri Çizelge 4.12' de görülmektedir. Keklerin hacim indeksi değerleri keklerin gerçek hacimlerini ölçmemekte, bununla birlikte keklerin hacmi hakkında bir fikir vermektedir. Keklerin hacimleri arasında belirgin bir fark olmadığı gibi hacim indeksleri arasında da önemli bir fark gözlenmemiştir (p≥0.05). Simetri indeksi endüstride, keklerin üst kısımlarının yüzey profillerini belirlemek için kullanılır. Simetri indeksi değerinin pozitif bir değere sahip olması kek üst yüzeyinin arzu edilen şekilde bombeli olduğunu, negatif bir değer alması ise kekin üzerinde bir çöküntü olduğunu gösterir. Homojenlik indeksi değeri ise, kekin kesit simetrisini gösterir ve bu indeks değerinin 0 olması istenir (Dizlek ve ark., 2008).

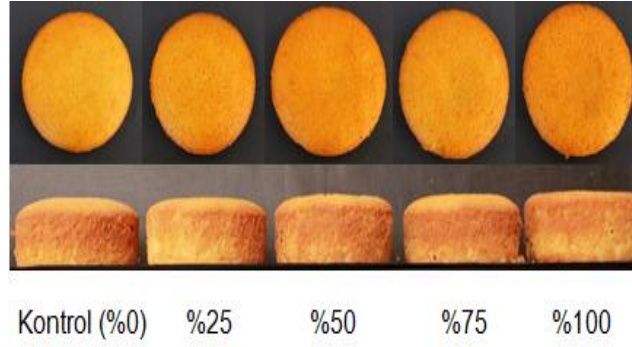
Çizelge 4.13' de süne zararı görmüş un ilavesinin keklerin hacim indeksi değerleri üzerinde önemli etkisi olmadığını göstermektedir (p≥0.05). Simetri indeksi kontrol örneği de dahil olmak üzere tüm örneklerde negatif değerler almıştır. Bu durumun keklerin tümünün yüzeyinde görülen çöküntü nedeniyle ortaya çıkmış olduğu düşünülmektedir. Keklerin homojenlik indeksine bakılacak olursa %50 ve %75 oranlarında YPAU₂ ilavesinin kesit simetrisi üzerine olumlu etkisi olduğu, %100 oranında ise kesit simetrisinin kontrol ve diğer kek örneklerine göre daha bozuk olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.13. Kek örneklerine ait hacim indeksi, simetri indeksi ve homojenlik indeksi değerleri

YPAU ₂ Paçal Oranı (%)	Kek Örnekleri*		
	Hacim İndeksi (mm)	Simetri İndeksi (mm)	Homojenlik İndeksi (mm)
Kontrol (0)	100a	-3.25a	0.75a
25	93.5a	-8.75b	0.75a
50	99.5a	-2a	0.5ab
75	101a	-2.75a	-0.25bc
100	94.75a	-8.50b	-1c

YPAU₂: Bisküvi-kek üretiminde kullanılan yüksek proteaz aktiviteli un

*Aynı sütun içinde aynı harfle gösterilen değerler arasında Duncan çoklu karşılaştırma test sonuçlarına göre istatistiksel olarak önemli fark vardır (p<0.05)



Şekil 4.5. Farklı oranlarda yüksek proteaz aktiviteli un (YPAU₂) ilave edilerek üretilen kek örnekleri

4.3.5. Akrlamid ve HMF Analiz Sonuçları

Farklı YPAU₂ oranlarıyla üretilen keklerde yapılan akrilamid analizinde keklerde bulunan akrilamid içeriği tespit edilebilir değerin altında bulunmuştur. Kek örneklerine ait HMF değerleri ise Çizelge 4.14' de görülmektedir.

Çizelge 4.14. Kek örneklerine ait akrilamid ve HMF miktarı

YPAU ₂ Paçal Oranı (%)	Akrilamid (µg/kg)	HMF (mg/kg)*
Kontrol (0)	TE	1.02b
25	TE	1.22b
50	TE	1.13b
75	TE	1.14b
100	TE	1.48a

TE: Tespit edilemedi

YPAU₂: Bisküvi-kek üretiminde kullanılan yüksek proteaz aktiviteli un

*Aynı sütun içinde aynı harfle gösterilen değerler arasında Duncan çoklu karşılaştırma test sonuçlarına göre istatistiksel olarak önemli fark vardır (p<0.05)

Kontrol (%0), %25, %50 ve %75 oranlarında HMF miktarları arasında önemli bir fark bulunamamış ancak %100 YPAU₂ ile üretilen kek örneğinin HMF miktarındaki artış önemli bulunmuştur (p<0.05).

Taze ve işlenmemiş gıdalarda bulunmayan HMF karbonhidratça zengin gıdaların ısıtılması veya uzun süre depolanması sonucu oluşmaktadır ve bazı durumlarda

kuru meyveler, kavrulmuş kahve, malt, balzamik sirke ve karamel gibi ürünlerde HMF içeriği 1g/kg değerini aşmaktadır (Morales, 2009). Kek örneklerinde tespit edilen HMF miktarı nem içeriğinin yüksek olması nedeniyle beklenildiği üzere Çizelge 2.2' de belirtilen fırıncılık ürünleri değerleri ile kıyaslandığında oldukça düşük bulunmuştur.

4.4. Ekmek Örneklerinde Yapılan Analiz Sonuçları

4.4.1. Modifiye Ekmek Metodu

4.4.1.1. Ağırlık ve hacim

Modifiye ekmek metodu formülasyonuna göre üretilen ekmek örneklerine ait ağırlık ve hacim değerleri Çizelge 4.15' de görülmektedir.

Modifiye ekmek formülasyonuna göre üretilen ekmeklerde süne zararlı un etkisinin ağırlık ve hacim değerleri üzerine etkisi gözlenememiştir. Ekmek formülasyonunda şortening ve şeker bulunmaması nedeniyle kontrol örneğinde dahi düşük hacim değerleri elde edilmiştir. Bu nedenle hacim değeri üzerinde süne proteazının etkisinin tespit edilemediği düşünülmektedir.

Çizelge 4.15. Modifiye ekmek formülasyonu ile üretilen örneklere ait ağırlık ve hacim değerleri

YPAU ₁ Paçal Oranı (%)	Ekmek örneklerine ait*	
	Ağırlık (g)	Hacim (cm ³)
Kontrol (0)	130.15a	354a
2.5	130.52a	322a
5.0	131.08a	348a
10	129.46a	320a
15	129.33a	328a

YPAU₁:Ekmek üretiminde kullanılan yüksek proteaz aktiviteli un

* Aynı sütun içinde aynı harfle gösterilen değerler arasında Duncan çoklu karşılaştırma test sonuçlarına göre istatistiksel olarak önemli bir fark yoktur (p≥0.05)

4.4.1.2. Renk

Ekmek örneklerine ait renk analizi sonuçları Çizelge 4.16' de görülmektedir. Ekmeklerde %15 YPAU₁ seviyesine kadar L* (parlaklık) değerinin değişmediği buna karşılık paçaldaki YPAU₁ oranı arttıkça b* (sarılık) değerlerinin azaldığı

görülmektedir ($p < 0.05$). Ekmeklerin a^* (kırmızılık) değerleri arasında ise önemli bir fark tespit edilememiştir ($p \geq 0.05$). Buna göre yüksek oranda (%15) YPAU₁ ilavesi ile ekmek renginin bir miktar koyulaştığı söylenebilir.

Çizelge 4.16. Modifiye ekmek örneklerine ait L^* , a^* ve b^* değerleri

YPAU ₁ Paçal Oranı (%)	Ekmek örneklerine ait renk değerleri*		
	L^*	a^*	b^*
Kontrol (0)	63.28a	15.01a	39.91a
2.5	63.22a	13.74a	38.65b
5	62.31a	14.48a	38.31b
10	62.08a	14.29a	38.45b
15	58.51b	15.15a	36.96c

YPAU₁: Ekmek üretiminde kullanılan yüksek proteaz aktiviteli un

* Aynı sütun içinde farklı harfle gösterilen değerler arasında Duncan çoklu karşılaştırma test sonuçlarına göre istatistiksel olarak önemli bir fark vardır ($p < 0.05$)

4.4.1.3. Tekstür

Ekmek örneklerine ait tekstür değerleri Çizelge 4.17' de verilmiştir. Üretimden 24 saat sonra gerçekleştirilen tekstür analizinde kontrol (%0) ile %5 oranına kadar YPAU₁ ilave edilen ekmeklerin sertlik, sakızimsılık, çiğnenebilirlik ve katılık değerleri arasında önemli bir fark saptanamamıştır ($p \geq 0.05$).

%10 ve %15 oranında YPAU₁ ilave edilen örneklerde ise bu değerler önemli ölçüde artmıştır ve ekmeklik kalitesi düşük, daha sert tekstüre sahip örnekler elde edilmiştir. Kohesiflik değeri %5 ve %15 oranlarında kontrole göre farklı bulunmuş, esneklik değeri ise kontrol ve süneli un katılan örneklerde benzer bulunmuştur. Sakızimsılık ve çiğnenebilirlik değerleri ise yüksek oranlarda YPAU₁ katılan ekmeklerde daha yüksek çıkmıştır. Bu durum ekmekleri ağızda parçalamak için daha çok enerji gerektiğini göstermektedir. Paçaldaki süne zararlı un oranı arttıkça katılık değerlerindeki artış ile bu bulgular uyumludur.

Çizelge 4.17. Modifiye ekmek örneklerine ait tekstür değerleri*

YPAU ₁ Paçal Oranı (%)	Sertlik (N)	Kohesiflik	Esneklik (mm)	Sakızimsılık (N)	Çiğnenebilirlik (Nmm)	Katılık (N/mm)
Kontrol (0)	5.38b	0.62a	5.35a	3.37b	18.08b	1.15c
2.5	5.40b	0.59ab	5.48a	3.03b	17.69b	1.31bc
5	6.69b	0.51c	5.55a	3.38b	18.79b	1.60b
10	9.18a	0.56abc	5.76a	5.26a	30.22a	2.11a
15	9.60a	0.54bc	5.54a	5.05a	27.85a	2.31a

YPAU₁:Ekmek üretiminde kullanılan yüksek proteaz aktiviteli un

* Aynı sütun içinde farklı harfle gösterilen değerler arasında Duncan çoklu karşılaştırma test sonuçlarına göre istatistiksel olarak önemli bir fark vardır (p<0.05)

4.4.1.4. Akrilamid ve HMF Analiz Sonuçları

Ekmek örneklerine ait akrilamid ve HMF değerleri Çizelge 4.18' de verilmiştir. Yapılan çalışmalar ekmeklerde akrilamidin %99 oranında kabuk kısmında oluştuğunu göstermiştir (Surdyk et al., 2004). Bu nedenle örneklerin kabuk kısımlarında yapılan analiz sonucuna göre akrilamid miktarı tespit edilebilir seviyenin altında bulunmuştur. Capuano et al., (2009) un tipinin ve kızartma işleminin ekmek gevreği modellerinde akrilamid oluşumu üzerine etkilerini inceledikleri çalışmalarında kızartma işlemi öncesi ekmek dilimlerinde akrilamid tespit edilemediğini buna karşılık 140° C ve üzeri sıcaklıklarda uygulanan kızartma işlemi ile örneklerde akrilamid oluştuğunu bildirmişlerdir.

Örneklerin tespit edilen HMF değerleri arasında ise fark bulunamamıştır (p≥0.05). Bu sonuçlar süne zararı görmüş un ilavesinin ekmeklerde akrilamid ve HMF oluşumu üzerine önemli bir etkisi olmadığını göstermektedir (p≥0.05).

Çizelge 4.18. Modifiye ekmek örneklerine ait HMF miktarı

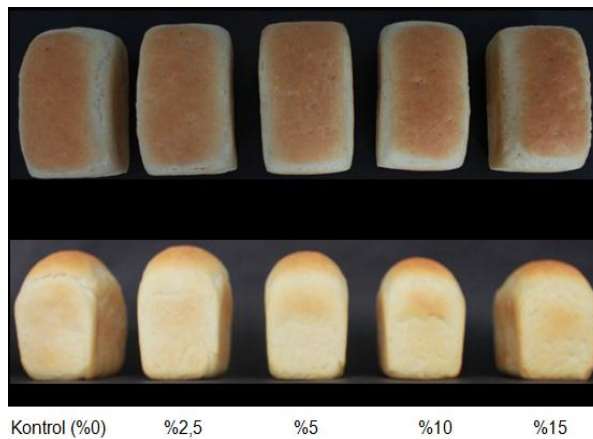
YPAU ₁ Paçal Oranı (%)	Akrilamid (µg/kg)	HMF (mg/kg)*
Kontrol (0)	TE	3.59a
2.5	TE	3.18a
5	TE	4.13a
10	TE	3.54a
15	TE	3.66a

YPAU₁:Ekmek üretiminde kullanılan yüksek proteaz aktiviteli un

TE:Tespit edilemedi

* Aynı sütun içinde farklı harfle gösterilen değerler arasında Duncan çoklu karşılaştırma test sonuçlarına göre istatistiksel olarak önemli bir fark yoktur ($p \geq 0.05$).

Yapılan çalışmalarda bazı hububat ürünleri için belirlenen HMF miktarları oldukça değişkendir. Ekmekler için yapılan çalışmalarda HMF içeriği 2.20-87.70 mg/kg arasında değişiklik göstermektedir. Aralığın bu kadar geniş olmasında ürün formülasyonunda bulunan şeker tipi, pH, su aktivitesi ve çift değerlikli katyon varlığı etkili olmaktadır (Ameur et al., 2006; Gökmen et al., 2007b). Şeker ve yağ içermeyen formülasyondan üretilen ekmek örneklerinde çok düşük miktarlarda HMF içeriği bulunmuştur. Değerler arasında önemli bir fark saptanamamıştır ($p \geq 0.05$). Bu değerler yukarıda bahsedilen miktar aralığındadır. Yüksek proteaz aktiviteli un ilavesinin ekmekte HMF oluşumuna önemli bir etkisi olmadığı belirlenmiştir.



Şekil 4.6. Farklı oranlarda yüksek proteaz aktiviteli un (YPAU₁) ilave edilerek modifiye ekmek metodu ile üretilen ekmek örnekleri

4.4.2. AACC formülasyonu ile üretilen ekmekler

Modifiye ekmek formülasyonuna göre üretilen ekmeklerde süne zararına maruz kalmış un ilavesinin hacim, akrilamid ve HMF değerleri üzerine etkisi tespit edilememesi üzerine, formülasyonunda un, tuz ve mayaya ilaveten şeker ve yağ bulunan AACC metodu kullanılarak; daha yüksek süne zararı görmüş un oranında (%25 YPAU₁) denemeler tekrar edilmiş ve ekmeklerin kalite özellikleri, akrilamid ve HMF değerleri belirlenmiştir.

4.4.2.1. Ağırlık ve hacim

Süne zararı etkisinin belirlenebilmesi amacı ile şeker ve yağ içeren AACC Metot No: 10.11 (AACC, 1990) hamur formülasyonu kullanılarak üretilen ekmeklerin ağırlık ve hacim değerleri Çizelge 4.19' da gösterilmiştir.

Çizelge 4.19. AACC formülasyonu ile üretilen ekmek örneklerine ait ağırlık ve hacim değerleri

YPAU ₁ Paçal Oranı (%)	Ekmek örneklerine ait*	
	Ağırlık (g)	Hacim (cm ³)
Kontrol (0)	136.40±0	548.60±14
25	133.90±2	449.80±14

YPAU₁:Ekmek üretiminde kullanılan yüksek proteaz aktiviteli un

*Aynı sütun içinde farklı harfle gösterilen değerler arasında Duncan çoklu karşılaştırma test sonuçlarına göre istatistiksel olarak önemli bir fark vardır (p<0.05)

Süne zararı görmüş un ilavesinin ekmeklerin ağırlık değerleri üzerine önemli bir etkisi görülmezken hacim değerlerini beklendiği üzere önemli ölçüde azalttığı tespit edilmiştir (p<0.05). Süne zararı görmüş un ilavesinin ekmeklerde hacim üzerine olumsuz etkisi olduğunu gösteren pek çok çalışma yapılmıştır. (Kretovich, 1944; Lorenz ve Meredith, 1988b; Every, 1992; Karababa ve Ozan, 1998; Hariri et al., 2000).

4.4.2.2. Renk

Ekmeklerin renk değerleri izelge 4.20' de gösterilmiştir.

Çizelge 4.20. AACC formülasyonu ile üretilen ekmek rneklarine ait L* , a* ve b* değerleri

YPAU ₁ Paçal Oranı (%)	Ekmek rneklarine ait renk değerleri		
	L*	a*	b*
Kontrol (0)	52.42±0.8	16.34±0,5	31.85±0.9
25	53.21±1,7	15.48±0.8	32.85±1.2

YPAU₁:Ekmek retiminde kullanılan yüksek proteaz aktiviteli un

AACC formülasyonuna göre (Metot No: 10-11, 1990) retilen ekmeklerde süne zararlı un ilavesi ile daha yüksek L (parlaklık) ve b (sarılık) ile daha düşük a (kırmızılık) değerleri elde edilmiştir. Bu sonuçlar süne zararı görmüş un ilavesinin daha açık renkli ekmekler elde edildiğini göstermektedir.

4.4.2.3. Tekstür

Ekmek rneklarine ait tekstür değerleri izelge 4.21' de verilmiştir.

AACC formülasyonu ile %25 YPAU₁ ilave edilerek üretilen ekmek örneklerinde sertlik, sakızımsılık, çiğnenebilirlik ve katılık değerlerinin yaklaşık 2 kat arttığı görülmektedir. Esneklik değeri ise değişmemiştir (p<0.05). Bu sonuçlar; yüksek proteaz aktiviteli un ilavesinin ekmek tekstür özelliklerini olumsuz yönde etkilediğini, daha sert ve katı ekmekler elde edildiğini ve bu ekmekleri ağızda parçalamak için daha çok enerji gerektiğini göstermektedir.

Çizelge 4.21. AACC formülasyonu ile üretilen ekmek rneklarine ait tekstür değerleri

YPAU ₁ Paçal Oranı (%)	Sertlik (N)	Kohesiflik	Esneklik (mm)	Sakızımsılık (N)	iğnenebilirlik (Nmm)	Katılık (N/mm)
Kontrol (0)	4.46±0.8	0.55±0	5.61±0.5	2.45±0.3	13.90±3.1	0.99±0.2
25	9.91±1.6	0.48±0	5.35±0.4	4.78±0.7	25.62±4.1	2.33±0.3

YPAU₁:Ekmek retiminde kullanılan yüksek proteaz aktiviteli un



Şekil 4.7. Farklı oranlarda yüksek proteaz aktiviteli un (YPAU₁) ilave edilerek AACC metodu ile üretilen ekmek örnekleri

4.4.2.4. Akrlamid ve HMF Analiz Sonuçları

%25 süne zararlı un (YPAU₁) ilave edilerek AACC formülasyonuna göre üretilen ekmek örneklerine ait akrilamid ve HMF değerleri Çizelge 4.22' de gösterilmiştir.

AACC formülasyonu ile üretilen örneklerde kontrol ekmeği ile YPAU₁ ilave edilen ekmeklerin akrilamid değerleri arasında önemli bir fark görülmemiştir ($p \geq 0.05$).

Çeşitli gıda örneklerinde tespit edilen akrilamid miktarı Çizelge 2.1' de ekmek için verilen değerler (50-2430 $\mu\text{g}/\text{kg}$) aralığındadır.

Örneklere tespit edilen HMF miktarı ise Çizelge 2.2' de ekmek için verilen değerlerden (3.4-69 mg/kg) daha yüksek bulunmuştur. Buna göre ekmeklerde akrilamid ve HMF miktarlarının ekmek formülasyonundan önemli ölçüde etkilendiği, formülasyona şeker ve şortening ilavesinin beklendiği şekilde bu değerleri arttırdığı söylenebilir.

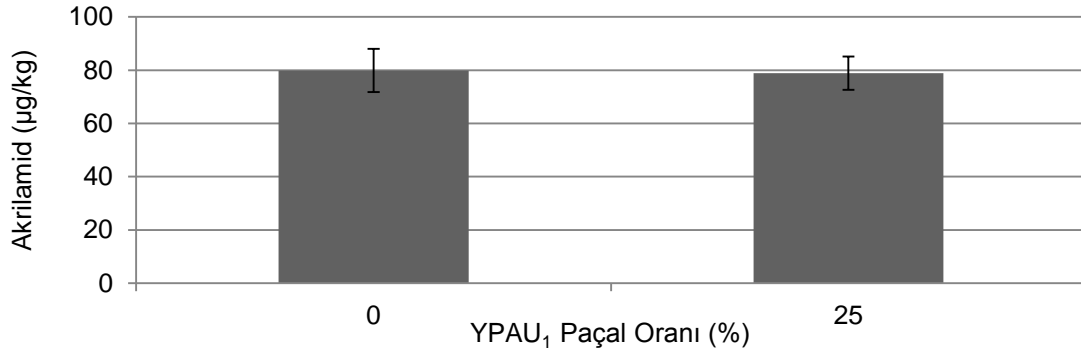
Ancak süne zararlı un ilavesinin HMF miktarında büyük oranda azalmaya neden olduğu saptanmıştır.

Çizelge 4.22. AACC formülasyonu ile üretilen ekmek örneklerinde akrilamid ve HMF miktarları

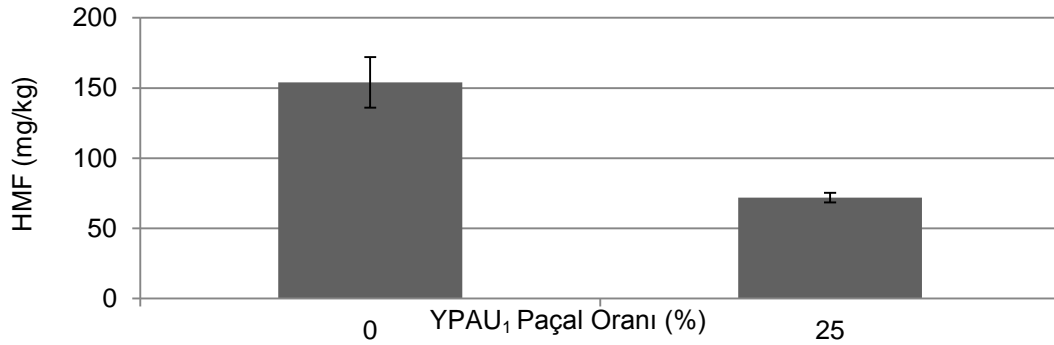
YPAU ₁ Paçal Oranı (%)	Akrilamid* (µg/kg)	HMF* (mg/kg)
Kontrol (0)	80.0±8.1	143.06±16
25	79.0±6.3	67.05±3.1

YPAU₁:Ekmek üretiminde kullanılan yüksek proteaz aktiviteli un

* Aynı sütun içinde farklı harfle gösterilen değerler arasında Duncan çoklu karşılaştırma test sonuçlarına göre istatistiksel olarak önemli bir fark vardır (p<0.05)



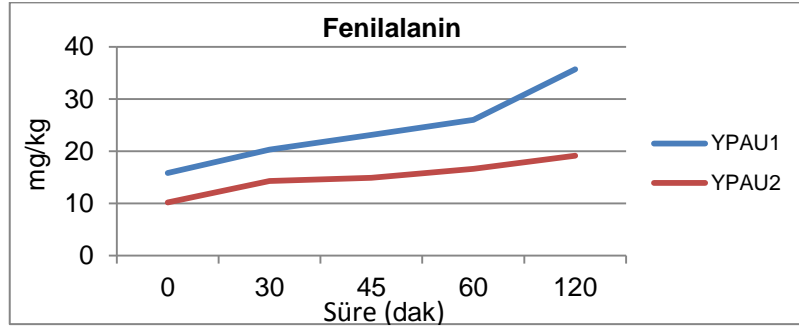
Şekil 4.8. AACC formülasyonu kullanılarak üretilen ekmek örneklerinde akrilamid miktarı



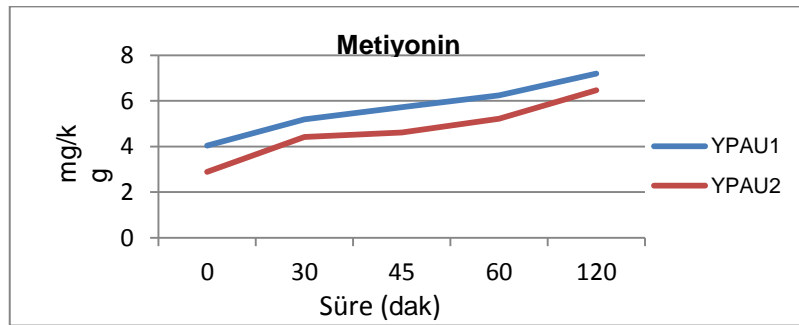
Şekil 4.9. AACC formülasyonu kullanılarak üretilen ekmek örneklerinde HMF miktarı

4.5. Süne ve Kımıl (*Eurygaster* spp. ve *Aelia* spp.) Zararı Görmüş Unlarda Aminoasit Analiz Sonuçları

Yüksek proteaz aktiviteli un örneklerinde (YPAU₁ ve YPAU₂) yapılan aminoasit analizinde 30, 45, 60 ve 120 dakika sürelerinde 37°C' lik sıcak su banyosunda gerçekleştirilen hidroliz sonrasında proteaz enzimlerinin etkisi sonucu serbest hale geçen aminoasitler LC-HRMS ile izlenmiştir. Bu analiz sonucu alanin, fenilalanin, glutamin, glisin, metiyonin serin ve tirozin aminoasitlerinde süne-kımıl zararı görmüş her iki örnekte de (YPAU₁ ve YPAU₂) hidroliz süresinin artışıyla doğru orantılı suya geçen miktarlarında artış gözlenmiştir. Özellikle esansiyel aminoasitler olan fenilalanin ve metiyonin ile esansiyel olmayan amino asitlerden glutamin ve serin her iki un örneğinde de 120 dakikalık hidroliz süresince yaklaşık %100 artmıştır (Şekil 4.10., Şekil 4.11., Ek 1.). Sivri and Köksel (2002) yaptıkları çalışmada 12 saatlik hidroliz süresi sonunda fenilalanin miktarında 10 katı kadar, tirozin, prolin ve lösin miktarlarında ise 4 katı kadar artış olduğunu göstermişlerdir.



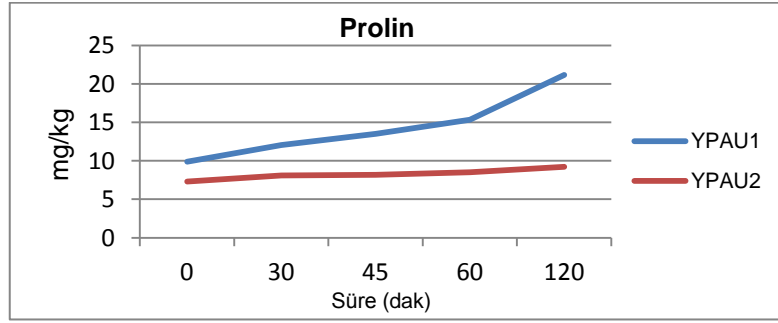
Şekil 4.10. Farklı hidroliz sürelerinde açığa çıkan fenilalanin miktarı



Şekil 4.11. Farklı hidroliz sürelerinde açığa çıkan metiyonin miktarı

Arjinin, lizin ve valin aminoasitlerinin konsantrasyonlarında YPAU₁ örneğinde hidroliz süresince bir değişiklik gözlenmezken YPAU₂ örneğinde bir miktar konsantrasyon artışı söz konusudur (Ek 1.).

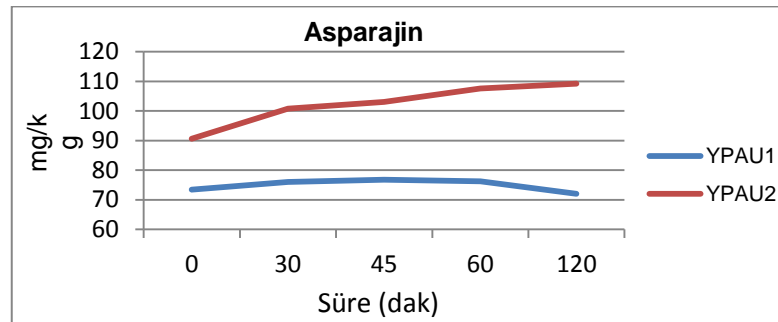
Esansiyel olmayan diğer bir aminoasit histidinde ise YPAU₁ de bir değişiklik gözlenmezken YPAU₂ örneğinde 120 dakikalık hidroliz süresince artış gözlenmiş (Ek 1.), prolin konsantrasyonu YPAU₂ örneğinde değişmezken YPAU₁ örneğinde yaklaşık %100 artış göstermiştir (Şekil 4.12.).



Şekil 4.12. Farklı hidroliz sürelerinde açığa çıkan prolin miktarı

Glutamat ve sistein aminoasitlerine bakıldığında YPAU₁ örneğinde belirgin ölçüde konsantrasyon düşüşü görülmektedir fakat YPAU₂ örneğinde bir miktar düşüş görülmekle birlikte bu YPAU₁ örneğindeki kadar belirgin değildir (Ek 1.).

Akrilamid oluşumu için öncül madde olan asparajin ise YPAU₁ örneğinde belirgin bir konsantrasyon değişimine uğramazken YPAU₂ örneğinde 120 dakika sonunda yaklaşık %23 oranında bir konsantrasyon artışı görülmektedir (Şekil 4.13.). Paçaldaki YPAU₂ oranı arttıkça bisküvi örneklerinde gözlenen akrilamid artışının, proteolitik aktivite sonucu açığa çıkan asparajin miktarındaki artış nedeniyle olduğu düşünülmektedir.



Şekil 4.13. Farklı hidroliz sürelerinde açığa çıkan asparajin miktarı

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Yapılan bu çalışmada farklı oranlarda süne zararlı un ilavesinin ekmek, kek ve bisküvi gibi unlu mamüllerde akrilamid ve HMF oluşumuna etkisi belirlenmiş, ürünlerin kalite özellikleri ile proteolitik aktivite sonucu açığa çıkan serbest amino asit miktarları tespit edilmiştir.

Sonuçlar, yüksek proteaz aktiviteli un ilavesinin artmasına bağlı olarak ekmeklerin hacim ve tekstür değerlerinin olumsuz etkilendiğini ancak renk değerlerinde belirgin bir değişiklik olmadığını göstermiştir. Modifiye AACC formülasyonuna göre üretilen şeker ve yağ içermeyen ekmeklerde akrilamid tespit edilebilir değerin altında bulunurken, AACC formülasyonu ile üretilen ekmeklerde akrilamid oluştuğu tespit edilmiş ancak süne zararlı un ilavesinin akrilamid oluşumu üzerine etkisinin olmadığı gözlenmiştir. HMF miktarı ise AACC formülasyonu ile üretilen ekmeklerde oldukça yüksek bulunmuştur. %25 oranında süne zararlı un ilavesi ile HMF miktarının belirgin bir şekilde azaldığı tespit edilmiştir ($p < 0.05$).

Yüksek proteaz aktivitesine sahip süne zararlı un oranının artmasına bağlı olarak kek örneklerinin hacim değerlerinde artış gözlenmiş, tekstür değerlerinin ise etkilenmediği görülmüştür. Buna karşılık süne zararlı un (YPAU₂) ilavesi ile daha koyu renkli kekler elde edilmiştir. Bu örneklerde akrilamid miktarı tespit edilebilir seviyenin altında bulunmuştur. HMF miktarında ise en yüksek süne zararı oranında (%100) artış olduğu gözlenmiştir.

Bisküvi örneklerinde ise paçaldaki süne zararı görmüş un miktarının artmasıyla, bisküvilerin yayılma oranında da artış gözlenmiştir. Süne zararlı undan (%100) üretilen bisküvinin sertlik değeri diğer bisküvilere göre yüksek bulunmuştur. Süne zararı gören un ilavesinin bisküvilerde HMF miktarını etkilemediği belirlenmiştir. Akrilamid analizi sonuçları süne zararlı undan (%100) üretilen bisküvilerde yaklaşık %30 oranında artış olduğunu göstermiştir.

Yüksek proteaz aktiviteli un örneklerinde (YPAU₁ ve YPAU₂) hidroliz sırasında açığa çıkan serbest aminoasit miktarlarının un çeşitine göre farklılık gösterdiği görülmüştür. Fenilalanin ve metiyonin miktarı her iki un örneğinde de belirgin şekilde artmıştır. Prolin miktarı, ekmek üretiminde kullanılan yüksek proteaz aktiviteli un örneğinde yaklaşık %100 artış gösterirken, bisküvi-kek üretiminde

kullanılan yüksek proteaz aktiviteli un örneğinde ise belirgin bir değişiklik gözlenmemiştir.

Maillard reaksiyonun öncül maddelerinden asparajinde ise 120 dakikalık hidroliz sonucu yaklaşık %23 oranında artış gözlenmiştir. Bisküvilerde tespit edilen akrilamid artışının sebebinin, asparajin miktarında meydana gelen bu değişim nedeniyle olduğu düşünülebilir. Ancak proteaz aktivitesi sonucu daha geniş çaplı, daha ince ve dolayısıyla nem içeriği daha düşük bisküviler elde edilmesinin de, bisküvilerde akrilamid miktarının artışına sebep olabileceği göz önünde bulundurulmalıdır.

Sonuç olarak süne zararlı unların sanayide ekmek ve kek üretiminde kullanımı bazı kalite bozukluklarına rağmen akrilamid açısından risk oluşturmamaktadır. Kek ve ekmek gibi fırıncılık ürünlerinde nem miktarının yüksek olmasının akrilamid oluşumunu sınırlandırdığı düşünülmektedir. Ancak ülkemizde yaygın bir şekilde uygulanan kuvvetli gluten yapısına sahip unların, süne zararlı un ilavesi ile zayıflatılarak bisküvi üretiminde kullanıldığı gerçeği gözönüne alınırsa, bisküvilerin akrilamid açısından potansiyel risk oluşturan bir ürün olabileceğini göstermektedir.

KAYNAKLAR

- AACC International, 1990, Method No: 08-01, Method No: 10-11, Method No: 10-54, Method No: 10-90, Method No: 38-11, Method No: 44-01, Method No: 46-12, Method No: 55-10, Method No: 54-21, Method No: 56-60, Method No: 56-81B, The Association, St. Paul, MN, USA.
- AACC International, 2000, Alveograph Method for Soft and Hard Wheat Flour, Metot No: 54-30A, The Association, St. Paul, MN, USA.
- AACC International, 2000, Method No: 55-10, Method No: 54-21, The Association, St. Paul, MN, USA.
- AACC International, 2010, Determination of Rheological Behaviors as a Function of Mixing and Temperature Increase in Wheat Flour and Whole Wheat Meal, Method No: 54-60.01, The Association, St. Paul, MN, USA.
- Aja, S., Perez, G., Rosell, C.M., 2004, Wheat Damage by *Aelia* spp. and *Erygaster* spp.: Effects on Gluten and Water-Soluble Compounds Released by Gluten Hydrolysis, *Journal of Cereal Science*, 39, 187-193.
- Ames, J.M., 1992, The Maillard reaction, *Biochemistry of food proteins*, ed: Hudson B. J. F., Elsevier, London, 99-153.
- Ameur L.A., Trystram, G., Birlouez-Aragon, I., 2006, Accumulation of 5-hydroxymethyl-2-furfural in cookies during the baking process: Validation of an extraction method, *Food Chemistry*, 98, 790-796.
- Amrein, T.M., Bachman, S., Noti, A., Biedermann, M., Barbosa, M.F., Biedermann-Brem, S., Grob, K., Keiser, A., Realini, P., Escher, F., Amado, R., 2003, Potential of acrylamide formation, sugars and free asparagine in potatoes: a comparison of cultivars and farming systems, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51, 5556–5560.
- Amrein, T.M., Schonbachler, B., Escher, F., Amado, R., 2004, Acrylamide in gingerbread: critical factors for formation and possible ways for reduction, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52, 4282–4288.
- Anonymous, 1999, Türk Gıda Kodeksi Buğday Unu Tebliği, Tebliğ No: 99/1, T.C. Resmi Gazete, Sayı: 23614.
- Anonymous, 2002, Swedish National Food Administration (SNFA), Information about acrylamide in food. www.slv.se/S
- Anonymous, 2004, Ülkesel Süne Projesi, T.C. Tarım ve Köyişleri Bakanlığı Tarımsal Araştırmalar Genel Müdürlüğü Gıda Teknolojisi Çalışmaları, Proje No:11, 17s.

- Anonymous, 2012, Türk Gıda Kodeksi Bal Tebliği, Tebliğ No: 2012/58, T.C. Resmi Gazete, Sayı: 28366.
- Atlı, A., Koçak, N., Köksel, H., Ozan, A.N., Aktan, B., Karababa, E., Dağ, A., Tuncer, T., Dikmen, B., Özkan, Ş., 1988b, Süne (*Eurygaster* spp.) ve Kımıl (*Aelia* spp.) Zararı Görmüş Tanelerin Ekmeklik Buğday Kalitesine Etkileri, Tarla Bitkileri Merkez Araştırma Enstitüsü Müdürlüğü, Genel Yayın No: 1988/2, Tarım Matbaası, Ankara, 23s.
- Atlı, A., Köksel, H., Dağ, A., 1988a, Süne Zararının Ekmeklik Buğday Kalitesine Etkisi ve Belirlenmesi, I. Uluslararası Süne Sempozyumu, Tekirdağ, 1-19.
- Aydın, N., Bayramoğlu H. O., Mut Z., Özcan H., 2005, Ekmeklik Buğday (*Triticum aestivum* L.) Çeşit ve Hatlarının Karadeniz Koşullarında Verim ve Kalite Özelliklerinin Belirlenmesi, Tarım Bilimleri Dergisi, 11(3), 257-262.
- Baardseth, P., Blom, H., Enersen, G., Skrede, G., Slinde, E., Sundt, T., Thomassen, T., 2004a. Reduction of acrylamide formation in cerealbased food processing. Patent WO2004028276.
- Baardseth, P., Blom, H., Enersen, G., Skrede, G., Slinde, E., Sundt, T., Thomassen, T., 2004b. Reduction of acrylamide formation. Patent US2004028278.
- Becalski, A., Lau, B.P.Y., Lewis, D., Seaman, S.W., 2003, Acrylamide in foods: occurrence, sources and modelling, Journal of Agricultural and Food Chemistry, 51, 802–808.
- Becalski, A., Lau, B.P.Y., Lewis, D., Seaman, S.W., Hayward, S., Sahagian, M., Ramesh, M., Leclerc, Y., 2004, Acrylamide in French fries: influence of free amino acids and sugars, Journal of Agricultural and Food Chemistry, 52, 3801–3806.
- Biedermann, M., Grob, K., 2003, Model studies on acrylamide formation in potato, wheat flour and corn starch; ways to reduce acrylamide contents in bakery ware, Mitteilungen aus Lebensmitteluntersuchung und Hygiene, 94, 406–422.
- Bonet, A., Caballero, P.A., Gómez, M., Rosell, C.M., 2005, Microbial Transglutaminase as a Tool to Restore the Functionality of Gluten from Insect Damaged Wheat, Cereal Chemistry, 82(4), 425-430.
- Boyacıoğlu, M.H., 1998, Böcek Zararı Görmüş Buğdaylar: Problemin Tarihçesi, Etki Alanı, Etki Mekanizması ve Zararın Tahminlenmesinde Kullanılan Yöntemler, Un Mamülleri Dünyası, 7(1), 34-39, 42-47.
- Brathen, E., Kita, A., Knutsen, S.H., Wicklund, T., 2005a, Addition of glycine reduces the content of acrylamide in cereal and potato products, Journal of Agricultural and Food Chemistry, 53, 3259–3264.

- Brathen, E., Knutsen, S.H., 2005b, Effect of temperature and time on the formation of acrylamide in starch-based and cereal model systems, flat breads and bread, *Food Chemistry*, 92, 693–700.
- Caballero, P.A., Bonet, A., Rosell, C.M., Gómez, M., 2005a, Effect of Microbial Transglutaminase on the Rheological and Thermal Properties of Insect Damaged Wheat Flour, *Journal of Cereal Science*, 42, 93-100.
- Capuano, E., Fogliano, V., 2011, Acrylamide and 5-hydroxymethylfurfural (HMF): A review on metabolism, toxicity, occurrence in food and mitigation strategies, *Food Science and Technology*, 44, 793-810.
- Claeys, W.L., De Vleeshouwer, K., Hendrickx, M.E., 2005, Quantifying the formation of carcinogens during food processing: acrylamide, *Trends in Food Science & Technology* 16, 181–193.
- Claus A., Carle R., Schieber A., 2008a, Acrylamide in cereal products: A review, *Journal of Cereal Science*, 47, 118–133.
- Claus, A., Mongili, M., Weisz, G., Schieber, A., Carle, R., 2008b, Impact of formulation and technological factors on the acrylamide content of wheat bread and bread rolls, *Journal of Cereal Science*, 47(3), 546-554.
- Claus, A., Schreiter, P., Weber, A., Graeff, S., Hermann, W., Claupein, W., Schieber, A., Carle, R., 2006b, Influence of agronomic factors and extraction rate on the acrylamide contents in yeast-leavened breads, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54, 8968–8976.
- Claus, A., Weisz, G.M., Schieber, A., Carle, R., 2006a, Pyrolytic acrylamide formation from purified wheat gluten and gluten-supplemented wheat bread rolls, *Molecular Nutrition and Food Research*, 49, 87–93.
- Cressey, P.J., Mcstay, C.L., 1987, Wheat-Bug Damage in New Zealand Wheats, I. Development of a Simple SDS-Sedimentation Test for Bug Damage, *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 38, 357-366.
- Critchley, B.R., 1998, Literature Review of Sunn Pest *Eurygaster Integriceps* Put. (Hemiptera, Scutelleridae), *Crop Protection*, 17(4), 271-287.
- De Wilde, T., De Meulenaer, B., Mestdagh, F., Govaret, Y., Vanderburie, S., Ooghe, W., Fraselle, S., Demeulemeester, K., Van Peteghem, C., Calus, A., Degroodt, J.M., Verhe, R., 2006b, Influence of fertilization on acrylamide formation during frying of potatoes harvested in 2003, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54, 404–408.
- Diraman, H., 1994, Süne (*Eurygaster* spp.) Zararlı Buğdayların Ekmeklik Kalitesinin Buharla Tavlama Metodu ile Arttırılması Üzerine Araştırmalar, T.Ü. Doktora Tezi, Tekirdağ, 75s.

- Dıraman, H., 2010, Effect of Microwaves on Technological and Rheological Properties of Suni-Bug (*Eurygaster* spp) Damaged and Undamaged Wheat Flour, Food Science Technology Research, 16 (4), 313–318.
- Dıraman, H., Boyacıoğlu, M.H., ve Atlı, A., 1998, Buğday ve Unlarda Süne Zararına Karşı Alınacak Önlemler, Pasta, Ekmek, Dondurma ve Teknik, 2(10), 43, 46-48.
- Dıraman, H., ve Atlı, A., 2005, Buharla Tavlamanın Süne (*Eurygaster* spp.) Hasarlı Buğdayların Bazı Gluten Niteliklerinde Oluşturduğu Fiziksel Değişimler. IV. GAP Tarım Kongresi Bildiri Kitabı, Cilt 2, Şanlıurfa, 1466–1471.
- Dıraman, H., ve Demirci, M., 1997, Süne Hasarlı Unlarda Isıl İşlemin ve Bazı Katkıların Gluten Kalitesi Üzerine Etkileri, Un Mamulleri Dünyası, 6(1), 4-11.
- Dizlek, H., 2010, Süne Zararına Uğramış Ekmeklik Buğdayların Bazı Niteliklerinin İncelenmesi ve İyileştirilmesi Olanakları Üzerine Bir Araştırma, Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Fakültesi, Adana, 252s.
- Dizlek, H., Karatekin, E., Özer, M.S., ve Gül, H., 2008, Glikoz Oksidaz, Heksoz Oksidaz ve Sitrik Asidin Süne (*Eurygaster Integriceps*) Zararına Uğramış Buğday Unundan Yapılan Ekmeklerin II. Gözenek, Yükseklik, Taban Çapı, İç Yumuşaklığı ve Nem İçeriği Değerleri Üzerine Etkileri, Akademik Gıda Dergisi, 6(5), 12-20.
- Dörtbudak, Y., 1974, Güney Doğu Anadolu'da *Eurygaster* Türleri Tanınmaları, Yayılış Alanları ve Populasyon Yoğunlukları Üzerinde Araştırmalar, T.C. Gıda-Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı Zirai Mücadele ve Zirai Karantina Genel Müdürlüğü Araştırma Eserleri Serisi, Yenigün Matbaası, Ankara, 40s.
- Dybing, E., Farmer, P. B., Andersen, M., Fennell, T. R., Lalljie, S.P., Muller, D.J., Olin, S., Petersen, B.J., Schlatter, J., Scholz, G., Scimeca, J.A, Slimani, N., Tornqvist M., Tuijtelaars, S., Verger, P., 2005, Human exposure and internal dose assessments of acrylamide in food, Food and Chemical Toxicology, 43, 365-410.
- EFSA, 2009, Scientific report of EFSA prepared by data collection and exposure unit (DATEX) on “Monitoring of acrylamide levels in food”, The EFSA Scientific Report, 285, 1-26.
- Elder, V.A., Fulcher, J.G., Leung, H., Topor, M.G., 2004, Method for reducing acrylamide in thermally processed foods, Patent US20040058045.
- Elgün, A., Ertugay, Z., 1997, Tahıl İşleme Teknolojisi, A.Ü. Ziraat Fakültesi Ofset Tesisi, Erzurum, 376s.

- Elgün, A., Türker, S., Tirelioğlu, M., 1992, Süne-Kıvılcık Zararına Uğramış Buğdaylarda Proteolitik Aktivite Düzeyinin Tespiti ve Giderilme Çareleri, Selçuk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi, 2(4), 27-37.
- Elmore, J.S., Koutsidis, G., Dodson, A.T., Mottram, D.S., Wedzicha, B.L., 2005, Measurements of acrylamide and its precursors in potato, wheat, and rye model systems, Journal of Agricultural and Food Chemistry, 53, 1286–1293.
- Erbaş, M., 2005, Süne, *Eurygaster* spp., (Hemiptera: Scutelleridae) Böceklerinin Buğdaylara Verdikleri Teknolojik Zararlar ve Zararların Azaltılma Çalışmaları, Unlu Mamuller Teknolojisi, 14(69), 62-64, 66-68, 70-82.
- Every, D., 1992, Relationship of Bread Baking Quality to Levels of Visible Wheat-Bug Damage and Insect Proteinase Activity in Wheat, Journal of Cereal Science, 16, 183-193.
- Every, D., Farrell, J.A., Stufkens M.W., 1990, Wheat-Bug Damage in New Zealand Wheats: The Feeding Mechanism of *Nysius huttoni* and Its Effect on the Morphological and Physiological Development of Wheat, Journal Science Food Agriculture, 50, 297-309.
- Fink, M., Andersson, R., Rosen, J., Aman, P., 2006, Effect of added asparagine and glycine on acrylamide content in yeast-leavened bread, Cereal Chemistry, 83, 218–222.
- Fredriksson, H., Tallving, J., Rosén, J., Aman, P., 2004, Fermentation reduces free asparagine in dough and acrylamide content in bread, Cereal Chemistry, 81, 650–653.
- Friedman, M., 2003, Chemistry, biochemistry and safety of acrylamide: A review, Journal of Agriculture and Food Chemistry, 51(16), 4504-4526.
- Gökmen, V., Açar Çetinkaya Ö., Köksel, H., Acar, J., 2007a, Effects of dough formula and baking conditions on acrylamide and hydroxymethylfurfural formation in cookies, Food Chemistry, 104, 1136-1142.
- Gökmen, V., Açar Çetinkaya Ö., Serpen, A., Morales, F.J., 2008, Effect of leavening agents and sugars on the formation of hydroxymethylfurfural in cookies during baking, European Food Research and Technology, 226, 1031-1037.
- Gökmen, V., Ataç, B., Serpen, A., Morales, F.J., 2009, Multiple Stage Extraction Strategy for the Determination of Acrylamide in Foods, Journal of Food Composition and Analysis, 22, 142-147.

- Gökmen, V., Serpen, A., Moğol B. A., 2012, Rapid determination of amino acids in foods by hydrophilic interaction liquid chromatography coupled to high-resolution mass spectrometry, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 403, 2915-2922.
- Gökmen, V., Şenyuva, H. Z., 2006, Improved Method for the Determination of Hydroxymethylfurfural in Baby Foods Using Liquid Chromatography-Mass Spectrometry, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54, 2485-2489.
- Gökmen, V., Şenyuva, H. Z., 2007, Acrylamide formation is prevented by divalent cations during the Maillard reaction, *Food Chemistry* 103, 196–203.
- Graf, M., Amrein, T.M., Graf, S., Szalay, R., Escher, F., Amado , R., 2006, Reducing the acrylamide content of a semi-finished biscuit on industrial scale, *Food Science and Technology*, 39, 724–728.
- Granvogl, M., Jezussek, M., Koehler, P., Schieberle, P., 2004, Quantitation of 3-aminopropionamide in potatoes: A minor but potent precursor in acrylamide formation, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52, 4751-4757.
- Haase, N.U., Matthaus, B., Vosmann, K., 2003, Acrylamid in Backwarenein Sachstandbericht, *Getreide, Mehl und Brot*, 57, 180–184.
- Hariri, G., Williams, P.C., El-Haramein, F.J., 2000, Influence of Pentatomid Insects on the Physical Dough Properties and Two-Layered Flat Bread Baking Quality of Syrian Wheat, *Journal of Cereal Science*, 31, 111-118.
- IARC, 1994, Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, Some Industrial Chemicals. International Agency for Research on Cancer, Lyon, France, 389–433.
- JECFA, 2006, Evaluation of certain food contaminants /prepared by the sixtyfourth meeting of The Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives, WHO Food Additives Series, Genova.
- Jung, M.Y., D. S., Ju, J.W., 2003, A novel technique for limitation of acrylamide formation in fried and baked corn chips and in french fries, *Journal of Food Science* 68, 1287- 1290.
- Karababa, E., Ozan, A.N., 1998, Effect of Wheat Bug (*Eurygaster integriceps*) Damage on Quality of a Wheat Variety Grown in Turkey, *Journal Science Food Agriculture*, 77, 399-403.
- Kaya, A., Türker, S., Elgün, A., Bilgiçli, N., 2008, A Research on the Separation of Sucked Kernels from the Sunn Bugs (*Eurogaster* spp. and *Aelia* spp.)

Damaged Wheats with Sortex, eds: Köksel H., Uygun U., Başman A., Bosphorus 2008 ICC International Conference, İstanbul, 178.

- Keramat J., Lebail A., Probst C., Jafari M., 2011, Acrylamide in Baking Products: A Review Article, *Food Bioprocess Technol*, 4, 530–543.
- Kınacı, E., Kınacı, G., 2004, Quality and Yield Losses due to Sunn Pest (*Hemiptera: Scutelleridae*) in Different Wheat Types in Turkey, *Field Crops Research*, 89, 187-195.
- Knize, M. G., Salmon, C. P., Pais, P., Felton, J. S., 1999, Food heating and the formation of heterocyclic aromatic amines and polycyclic aromatic hydrocarbon mutagens/carcinogens, Impact of processing on food safety, eds: Jackson L. S., Knize M. G., Morgan J. N., Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 179-193.
- Kolek, E., Simko, P., Simon, P., 2006, Inhibition of acrylamide formation in asparagine/D-glucose model systems by NaCl addition, *European Food Research and Technology*, 224, 283–284.
- Konarev A. V., Beaudoin F., Marsh J., Vilkova N. A., Nefedova L. I., Sivri D., Köksel H., Shewry P. R., Lovegrove A., 2011, Characterization of a Glutenin-Specific Serine Proteinase of Sunn Bug *Eurygaster integriceps* Put., *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 59, 2462–2470.
- Köksel H., Özderen, T., Olanca B., Sanal, T., Sivri Özay D., 2009, Effects of Sunn Bug (*Eurygaster* spp.) Damage on Milling Properties and Semolina Quality of Durum Wheats (*Triticum durum* L.), *Cereal Chemistry*, 86(5), 522-526.
- Köksel, H., Atlı, A., Dağ, A., Sivri, D., 2002, Commercial Milling of Sunn-Bug (*Eurygaster* spp.) Damaged Wheat, *Nahrung / Food*, 46(1), 25-27.
- Köksel, H., Sivri, D., Ng P.K.W., Steffe, J.F., 2000, Effects of Transglutaminase Enzyme on Gluten Proteins from Sound and Bug- (*Eurygaster* spp.) Damaged Wheat Samples, *Wheat Gluten*, eds: Shewry P.R., Tatham A.S., Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, 291-294.
- Köksel, H., Sivri, D., Ng P.K.W., Steffe, J.F., 2001, Effects of Transglutaminase Enzyme on Fundamental Rheological Properties of Sound and Bug-Damaged Wheat Flour Doughs, *Cereal Chemistry*, 78(1), 26-30.
- Köksel, H., Sivri, D., Özboy, Ö., Başman, A., Karacan, H., 2000, *Hububat Laboratuvarı El Kitabı*, Hacettepe Üniversitesi. Müh. Fak.Yayınları, Ankara.

- Köse, E., Ünal, S.S., Olçay, M., Kınacı, G., 1997, Değişik Buğday Çeşitlerinde Süne Zararının Unun Reolojik Özelliklerine Etkisi, Selçuk Üniversitesi Türkiye 2. Değirmencilik Sanayii ve Teknolojisi Sempozyumu Bildiri Kitabı, Konya, 185-196.
- Kretovich, V.L., 1944, Biochemistry of the Damage to Grain by the Wheat-Bug, Cereal Chemistry, 21(1), 1-16.
- Kroh, L. W., Caramelisation in food and beverages, 1994, Food Chemistry, 51, 373-379.
- Lee, H.S., Nagy, S., 1990, Relative reactivities of sugars in the formation of 5-hydroxymethyl furfural in sugar-catalyst model systems, Journal of Food Processing and Preservation, 14, 171-178.
- Lerner, S.E., Seghezzo, M.L., Molfese, E.R., Pozio, N.R., Cogliatti, M., Rogers, W.J., 2006, N- and S-fertiliser effects on grain composition, industrial quality and end-use in durum wheat, Journal of Cereal Science, 44, 2–11.
- Levine, R.A., Smith, R.E., 2005, Sources of variability of acrylamide levels in a cracker model, Journal of Agricultural and Food Chemistry, 53, 4410–4416.
- Lindsay, R.C., Jang, S., 2005, Methods for suppressing acrylamide formation and restoring browned color and flavor, Patent US20050214411.
- Lingnert H., Grivas S., Jagerstad M., Skog K., Tornqvist M., Aman P., 2002, Acrylamide in food: mechanisms of formation and influencing factors during heating of foods, Scandinavian Journal of Nutrition, 46 (4), 159–172.
- Lodos, N., 1961, Türkiye, Irak, İran ve Suriye’de Süne (*Eurygaster Integriceps Put.*) Problemi Üzerinde İncelemeler, No:51, E.Ü. Ziraat Fakültesi Yayınları, Ege Üniversitesi Matbaası, İzmir, 115s.
- Lorenz, K., Meredith, P., 1988a, Insect Damaged Wheat: History of the Problem, Effects on Baking Quality, Remedies, Lebensmittel-Wissenschaftund-Technologie, 21(4), 181-187.
- Lorenz, K., Meredith, P., 1988b, Insect Damaged Wheat: Effects on Starch Characteristics, Starch/Staerke, 40(4), 136-139.
- Miller, R.H., Morse, J.G., 1996, Sunn Pests and Their Control in the Near East, FAO Plant Production and Protection Paper No: 138, FAO, Rome, 165. <http://www.fao.org/docrep/v9976e/v9976e00.HTM>

- Morales, F.J., Martin S., Aar etinkaya ., Lorenzo G. A., Gökmen, V., 2009, Antioxidant activity of cookies and its relationship with heat processing contaminants: a risk/benefit approach, *European Food Research and Technology*, 228, 345–354.
- Mottram, D. S., Wedzicha, B. L., Dodson, A. T., 2002, Acrylamide is formed in the Maillard reaction, *Nature*, 419, 448-449.
- Mottram, D., S., Low, M. Y., Elmore, J. S., 2006, The Maillard reaction and its role in the formation of acrylamide and other potentially hazardous compounds in foods, *Acrylamide and Other Hazardous Compounds in Heat-treated Foods*, eds: Stog K., Alexander J., 132, Woodhead Publishing, Cambridge, 3-22.
- Olanca B., Köksel H., Sivri zay D., 2009, Effects of Suni-Bug (*Eurygaster* spp.) Damage on Size Distribution of Durum Wheat (*Triticum durum* L.) Proteins, *European Food Research and Technology*, 229, 813-820.
- Olanca B., Sivri zay D., 2010, Functional Properties of Gluten Hydrolysates with Suni Bug (*Eurygaster* spp.) Protease, *Cereal Chemistry*, 87(6), 518-523.
- Olsson, K., Svensson, R., Roslund, C.A., 2004, Tuber components affecting acrylamide formation and colour in fried potato: variation by variety, year, storage temperature and storage time, *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 84, 447–458.
- zderen, T., Olanca B., anal, T., Sivri zay D., Köksel H., 2008, Effects of Suni-Bug (*Eurygaster* spp.) Damage on Semolina Properties and Spaghetti Quality Characteristics of Durum Wheats (*Triticum durum* L.), *Journal of Cereal Science*, 48, 464-470.
- zkaya, H. And zkaya, B., 2005, Tahıl ve ürünleri analiz yöntemleri, *Gıda Teknolojisi Derneği Yayınları No 31*, Ankara, 157 s
- zkaya, H., zkaya, B., 1993, Buğday Kalitesinde Süne ve Kımıl'ın nemi, *Un Mamulleri Dünyası*, 2(3), 20-25.
- Öztürk, S., 1998, Bisküvi retiminde kullanılan hammaddeler ve zellikleri, *Un Mamulleri Dünyası*, 7(2), 76-78.
- Paulian, F., Popov, C., 1980, Sunn pest or cereal bug, *Wheat Technical Monograph*, Ciba-Geigy Ltd, Basel, Switzerland, 69-74.
- Perez-Locas, C., Yaylayan, V. A., 2008, Isotope labeling studies on the formation of 5-(hydroxymethyl)-2-furaldehyde (HMF) from sucrose by pyrolysis-GC/MS, *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 56, 6717-6723.

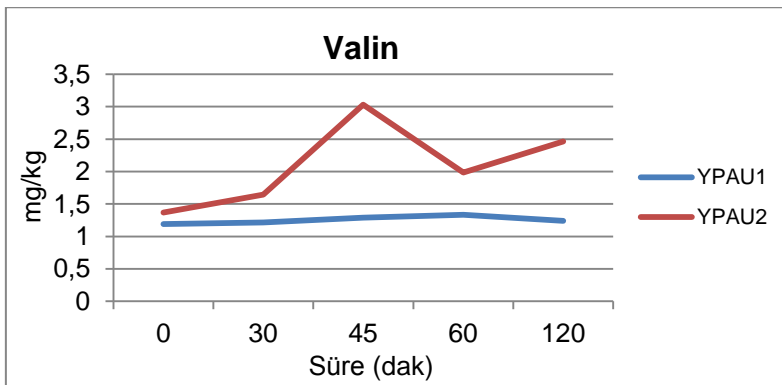
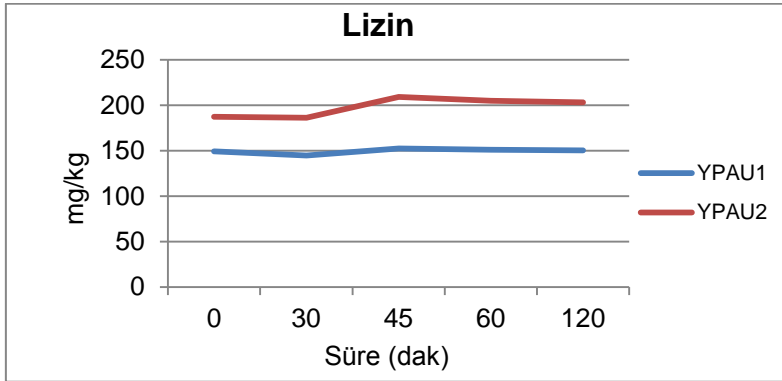
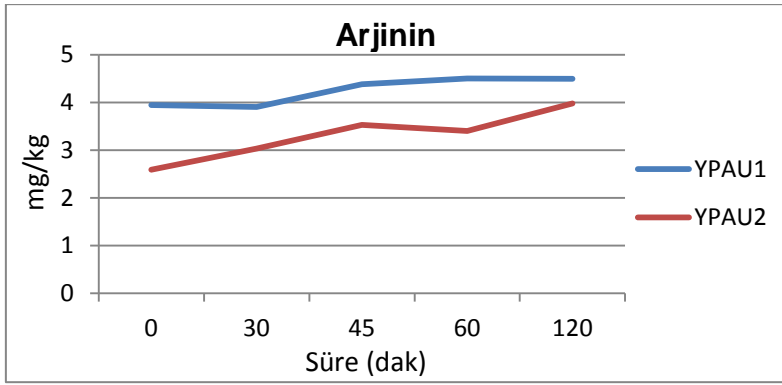
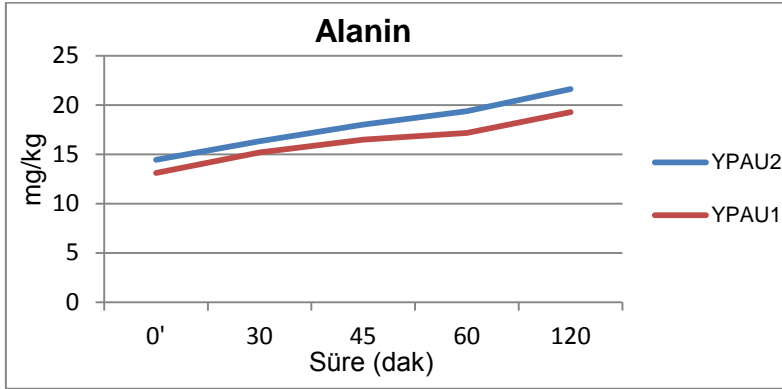
- Peterson, B. J., Tran, N., 2005, Exposure to acrylamide: placing exposure in context, Chemistry and safety of acrylamide in food, eds: Friedman M., Mottram D., Springer Press, New York, 63-76.
- Rydberg, P., Eriksson, S., Tareke, E., Karlsson, P., Ehrenberg, L., Törnqvist, M., 2003, Investigations of factors that influence the acrylamide content of heated foodstuffs, Journal of Agricultural and Food Chemistry, 51, 7012-7018.
- Sadd, P., Hamlet, C., 2005, The formation of acrylamide in UK cereal products, Chemistry and Safety of Acrylamide in Foods, eds: Friedman M., Mottram D., Springer Press, New York, 415–430.
- Sivri D., Batey I. L., Skylas D. J., Daqiq L., Wrigley, C. W., 2004, Changes in Endosperm Protein Composition and Size Distribution of Bug-Damaged Wheats, Australian Journal of Agricultural Research, 55 (4), 477-483.
- Sivri, D., 1998, Süne Proteolitik Enzimlerin İzolasyonu, Karakterizasyonu, Saflaştırılması ve Gluten Proteinleri Üzerine Etkilerinin Belirlenmesi, (Doktora Tezi), Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Sivri, D., Köksel, H., Bushuk W., 1998, Effects of Wheat Bug (*Eurygaster maura*) Proteolytic Enzymes on Electrophoretic Properties of Gluten Proteins, N. Z. Journal of Crop Horticultural Science, 26, 11-125.
- Sivri, D., Köksel, H., 2000, Characterization and Partial Purification of a Gluten Hydrolyzing Proteinase from Bug (*Eurygaster* spp.) Damaged Wheat, Wheat Gluten, eds: Shewry D. R., Tatham A. S., Bristol, 287-290.
- Sivri, D., Köksel, H., Sapirstein, H., Bushuk, W., 1999, Effects of Bug Protease (*Eurygaster maura*) on Glutenin Proteins, Cereal Chemistry, 76 (5), 816-820.
- Sivri, D., Sapirstein, H.D., Bushuk, W., Köksel, H., 2002, Wheat Intercultivar Differences in Susceptibility of Glutenin Protein to Effects of Bug (*Eurygaster integriceps*) Protease, Cereal Chemistry, 79(1), 41-44.
- Stadler, R. H., Blank, I., Varga, N., Robert, F., Hau, J., Guy, P. A., Robert, M.C., Riediker S., 2002, Acrylamide from Maillard reaction products, Nature, 419, 449-450.
- Stadler, R.H., 2006, The formation of acrylamide in cereal products and coffee, Acrylamide and Other Hazardous Compounds in Heat-treated Foods, eds: Skog, K., Alexander, J., 132, Woodhead Publishing, Cambridge, 23–40.
- Summa, C., Wenzl, T., Brohee, M., De La Calle, B., Anklam, E., 2006, Investigation of the correlation of the acrylamide content and the antioxidant activity of model cookies, Journal of Agricultural and Food Chemistry, 54, 853-859.

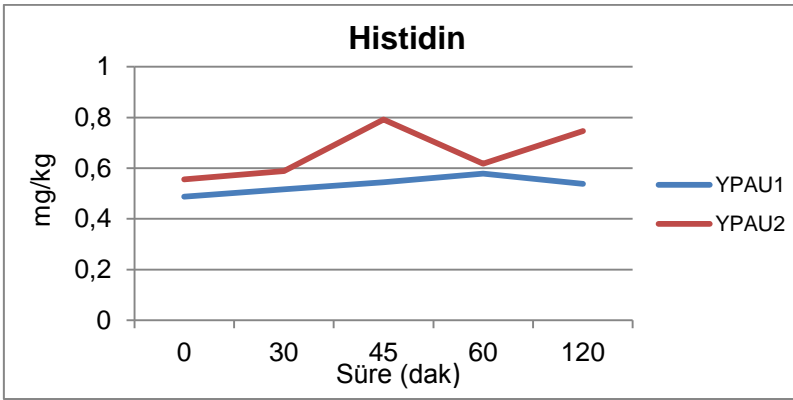
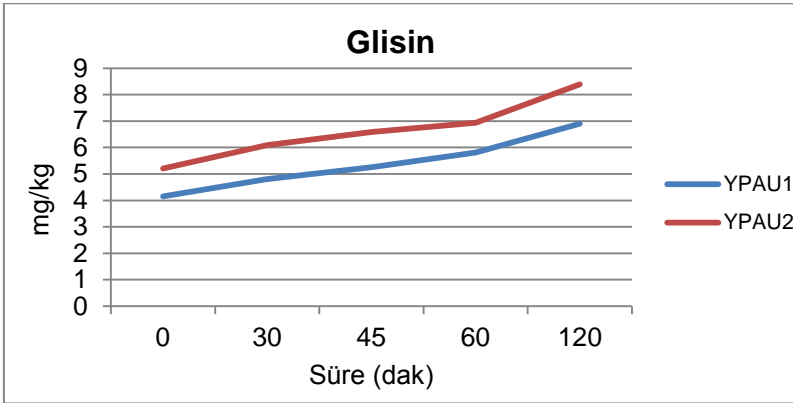
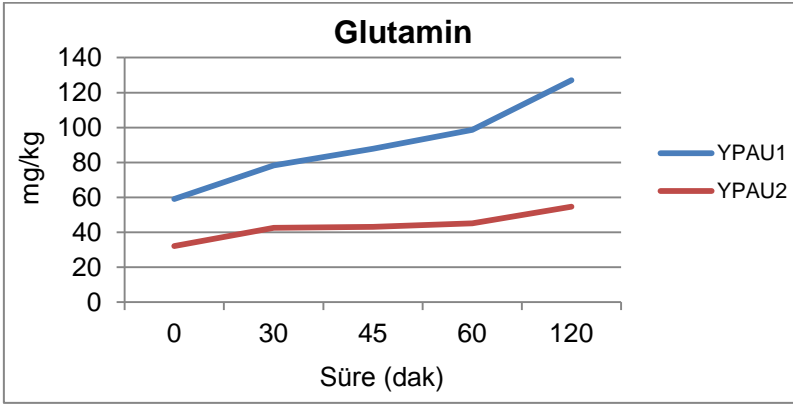
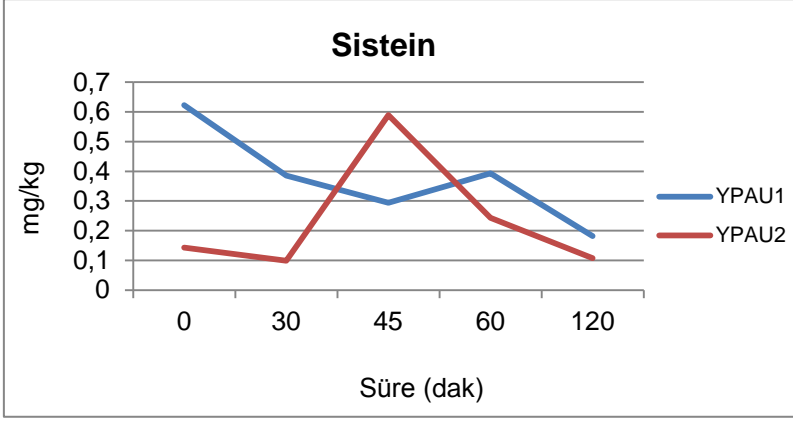
- Surdyk, N., Rosen, J., Andersson, R., Aman, P., 2004, Effects of asparagine, fructose and baking conditions on acrylamide content in yeast-leavened wheat bread, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52, 2047–2051.
- Swallow, W.H., Cressey, P.J., 1987, Historical Overview of Wheat-Bug Damage in New Zealand Wheats, *New Zealand Journal of Agricultural Research*, 30(3), 341-344.
- Swallow, W.H., Every, D., 1991, Insect Enzyme Damage to Wheat, *Cereal Foods World*, 36(6), 505-508.
- Taeymans, D., Wood, J., Ashby, P., Blank, I., Studer, A., Stadler, R.H., Gonde, P., Van Eijck, P., Lalljie, S., Lingnert, H., Lindblom, M., Matissek, R., Muller, D., Tallmadge, D., Obrien, J., Thompson, S., Silvan, D., Whitmore, T., 2004, A review of acrylamide: an industry perspective on research, analysis, formation, and control, *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 44, 323–347.
- Talay, M., 1997, *Ekmek Bilimi ve Teknolojisi*, Ray Filmcilik Matbaacılık, İstanbul, 120s.
- Tareke, E., Rydberg, P., Karlsson, P., Eriksson, S., Tornqvist, M., 2002, Analysis of acrylamide, a carcinogen formed in heated foodstuffs, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50, 4998–5006.
- Tricker, A. R., Preussmann, R., 1991, Carcinogenic N-nitrosamines in the diet: occurrence, formation, mechanism and carcinogenic potential, *Mutation Research*, 259, Elsevier, London, 277-289.
- Tuncer, T., Atli, A., Köksel, H., Ozan, A.N., Sivri, D., Çinkaya, N., Köşker, S., Çelik, S., ve Özderen, T., 2002, Süne (*Eurygaster* spp.) ve Kıvılcık (*Aelia* spp.) Zararı Görmüş Buğdayın Kullanılabilirliği ve Kalitesinin Arttırılması, *Hububat Ürünleri Teknolojisi Kongre ve Sergisi Bildiri Kitabı*, Gaziantep, 141-155.
- Türker, S., 1998, Buğdayda Süne-Kıvılcık Zararı ve Alınacak Önlemler, *Konya Ticaret Borsası Dergisi*, 1(2), 27-32.
- Ünal, S. S., Olçay, M., Özer, Ç., Köse, E., 1993, Süne Zararı Görmüş Buğday Unlarının Ekmeklik Niteliklerinin Katkı Maddesi ile Düzeltilmesi, *Un Mamülleri Dünyası*, 2(4), 6-8, 10-12.
- Vass, M., Amrein, T.M., Schonbachler, B., Escher, F., Amado, R., 2004, Ways to reduce acrylamide formation in cracker products, *Czech Journal of Food Science*, 22, 19–21.
- Vattem, D.A., Shetty, K., 2005, Composition of legume proteins and methods of use thereof for reducing acrylamide in cooked foods, Patent US20050048172.

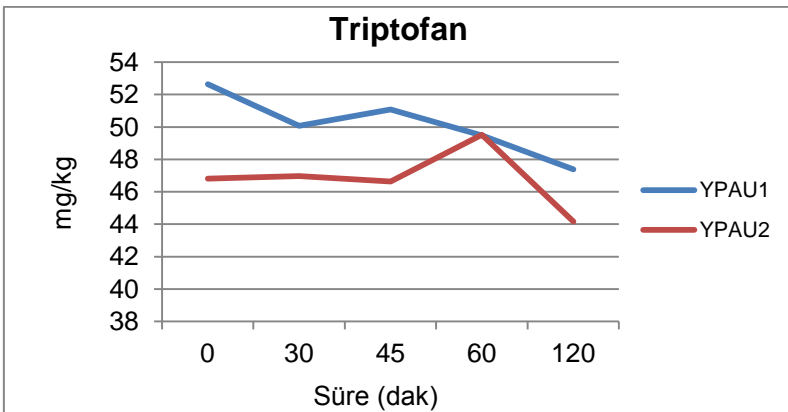
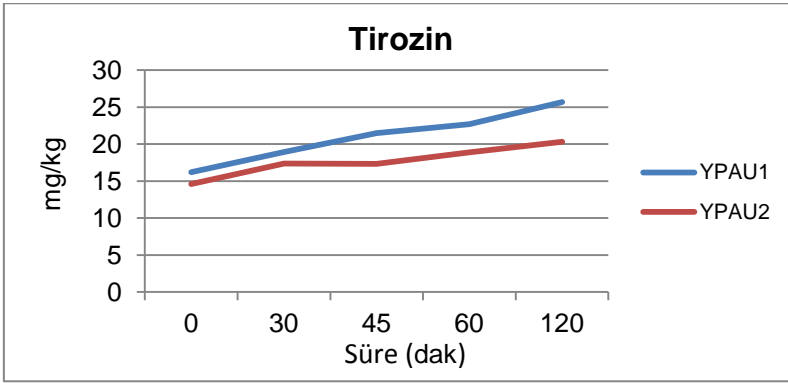
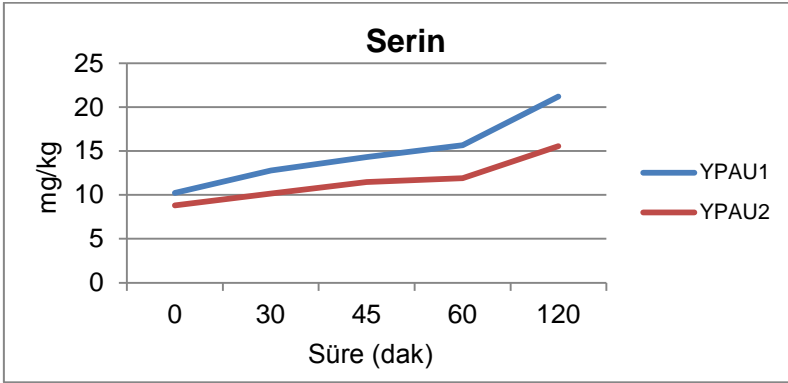
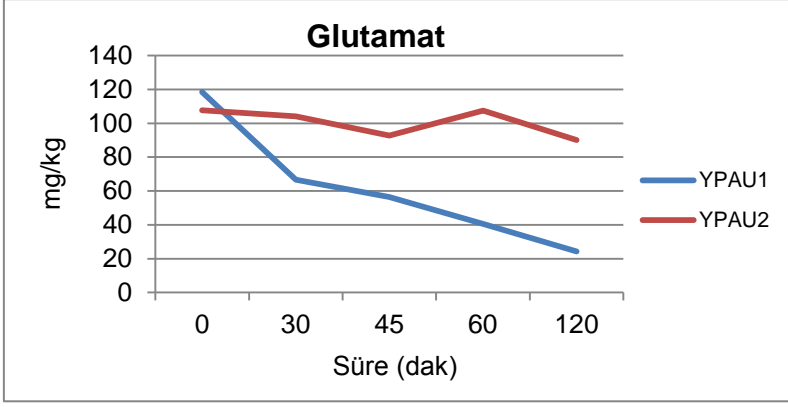
- Weisshaar, R., 2004, Acrylamid in Backwaren-Ergebnisse von Modellversuchen, Deutsche Lebensmittel-Rundschau, 100, 92–97.
- Yasuhara, A., Tanaka, Y., Hengel, M., Shibamoto, T., 2003, Gas chromatographic investigation of acrylamide formation in browning model systems, Journal of Agricultural and Food Chemistry, 51, 3999-4003.
- Yaylayan, V.A., Stadler, R.H., 2005, Acrylamide Formation in Food: A Mechanistic Perspective, Journal of Association of Official Analytical Chemists, 88(1), 262-267.
- Yaylayan, V.A., Wnorowski, A., Locas Perez, C., 2003, Why asparagine needs carbohydrates to generate acrylamide, Journal of Agricultural and Food Chemistry, 51, 1753–1757.
- Yıldırım, A., 2010, Amino Asit Zenginleştirmesinin Bisküvi ve Benzeri Ürünlerde Akrylamid Oluşumuna Etkisi, (Yüksek Lisans Tezi), Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Zyzak, D.V., Sanders, R.A., Stojanovic, M., Tallmadge, D.H., Eberhardt, B.L., Ewald, D.K., Gruber, D.C., Morsch, T.R., Strothers, M.A., Rizzi, G.P., Villagran, M.D., 2003, Acrylamide formation mechanism in heated foods, Journal of Agriculture and Food Chemistry, 51, 4782-4787.

EKLER

Ek 1. Amino asit miktarı değişim grafikleri







ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Servet ÖZÇANDIR KIVANÇ

Doğum Yeri : Kayseri

Doğum Yılı : 1986

Medeni Hali : Evli

Eğitim ve Akademik Durumu:

Lise (2000-2004) : Nuh Mehmet Baldöktü Anadolu Lisesi, Kayseri

Lisans (2004-2010) : Erciyes Üniversitesi Gıda Mühendisliği Bölümü, Kayseri

Yabancı Dil: İngilizce