

**ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KARA HAVUÇTAN SİRKE ÜRETİMİ ÜZERİNE ARAŞTIRMA

Süeda ÖZTÜRK

GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**ANKARA
2015**

Her hakkı saklıdır

ETİK

Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez içindeki bütün bilgilerin doğru ve tam olduğunu, bilgilerin üretilmesi aşamasında bilimsel etiğe uygun davrandığımı, yararlandığım bütün kaynakları atıf yaparak belirttiğimi beyan ederim.

13.02.2015

Süeda ÖZTÜRK

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

KARA HAVUÇTAN SİRKE ÜRETİMİ ÜZERİNE ARAŞTIRMA

Süeda ÖZTÜRK

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Filiz ÖZÇELİK

Kara havuç sirkesi üretiminin amaçlandığı bu çalışmada, kara havuç konsantresi sulandırılarak alkol fermantasyonuna uğratılmış, elde edilen kara havuç şarabı 4 farklı sirke ile aşılansarak asetik asit fermantasyonuna bırakılmıştır. Üretim aşamalarında pH, toplam asitlik, kuru madde, indirgen şeker, toplam fenolik madde, antioksidan aktivite değeri vb. özellikler belirlenerek üretim süreci ve yeni bir ürün olarak kara havuç sirkesinin genel özellikleri değerlendirilmiştir.

Yavaş yöntemle, 30 °C’de 35 gün süren asetik asit fermantasyonu sonunda üretilen sirkelerin pH değerleri 3.68-3.76; toplam asitlik değerleri, aşılama kullanılan sirkelere bağlı olarak, 6.08-7.10 g/100 mL asetik asit olarak belirlenmiştir. Üretilen kara havuç sirkelerinin kuru madde ve toplam fenolik madde miktarları, sırasıyla, 59.25-69.64 g/L ve 6450-7890 mg/L gallik asit arasında ölçülmüş olup, aşılama kullanılan sirke çeşidine bağlı olarak değişmektedir.

Satışa sunulabilecek özellikte 4 g/100 mL asitlik derecesine sulandırılan kara havuç sirkelerinde pH 3.68-3.76, toplam kuru madde 34.21-42.49, indirgen şeker 6.98-14.67 g/L, toplam fenolik madde 4200.0-4943.8 mg/L arasında belirlenmiştir. Toplam fenolik madde miktarının, diğer sirkelerinkine oranla çok yüksek olması dikkate değer bir bulgudur.

Şubat 2015, 60 sayfa

Anahtar Kelimeler: Kara havuç, sirke, toplam fenolik madde, antioksidan aktivite

ABSTRACT

Master Thesis

A RESEARCH ON THE PRODUCTION OF VINEGAR FROM BLACK CARROT

Süeda ÖZTÜRK

Ankara University
Graduate School of Natural and Applied Science
Department of Food Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Filiz ÖZÇELİK

In this study, in which the production of black carrot vinegar was aimed, the reconstituted black carrot juice concentrate was fermented, and then the obtained black carrot wine was inoculated with 4 different vinegar starters to conduct acetic acid fermentation. The properties including pH, total acidity, total dry matter, reducing sugar, total phenolics, and antioxidant activity were monitored during vinegar production.

The pH and total acidity values of vinegars produced by slow method at 30°C for 35 days ranged from 3.68 to 3.76 and from 6.08 to 7.10 g/100 mL at the end of acetic acid fermentation, respectively, depending on the vinegar used for inoculation. The total dry matter and total phenolic contents of the produced black carrot vinegars ranged from 59.25 to 69.64 g/L and from 6450 to 7890 mg/L gallic acid, respectively, depending on the vinegar used for inoculation.

The pH, total dry matter, reducing sugar content and total phenolic contents of marketable black carrot vinegars which were reconstituted to 4 g/100 mL acidity, were varied between 3.68-3.76, 34.21-42.49 g/L, 6.98-14.67 g/L and 4200.0-4943.8 mg/L, respectively. The higher phenolic content of black carrot vinegar, compared to the other types of vinegar, was a significant finding of this study.

February 2015, 60 pages

Key Words: Black carrot, vinegar, total phenolic content, antioxidant activity

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyunca bana yol gösteren, bilgisini ve desteğini esirgemeyen, çalışmamın gerçekleştirilmesinde büyük katkıları bulunan değerli danışmanım Prof. Dr. Filiz ÖZÇELİK'e (Ankara Üniversitesi Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı)

Çalışmamın her aşamasında bana yardımcı olan, laboratuvarında her türlü yardım ve kolaylığı sağlayan değerli hocalarım Arş. Gör. Simel BAĞDER ELMACI (Ankara Üniversitesi Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı) ve Arş. Gör. Gülay ÇOKSARI'ya (Ankara Üniversitesi Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı),

Her zaman yanımda olan ve bu süreçte desteklerini esirgemeyen değerli aileme,

Yüksek lisans eğitimimi verdiği burs ile destekleyen TÜBİTAK'a teşekkür etmeyi bir borç bilirim.

Süeda ÖZTÜRK

Ankara, Şubat 2015

İÇİNDEKİLER

| | |
|---|------|
| TEZ ONAYI SAYFASI | |
| ETİK..... | i |
| ÖZET | ii |
| ABSTRACT..... | iii |
| SİMGELER DİZİNİ..... | vii |
| ŞEKİLLER DİZİNİ..... | viii |
| ÇİZELGELER DİZİNİ..... | ix |
| 1. GİRİŞ | 1 |
| 2. KAYNAK ÖZETLERİ | 4 |
| 2.1 Sirkenin Tarihsel Gelişimi | 4 |
| 2.2 Asetik Asit Fermantasyonu..... | 5 |
| 2.3 Sirke Üretim Yöntemleri..... | 8 |
| 2.3.1 Yavaş yöntem | 8 |
| 2.3.2 Çabuk yöntem | 9 |
| 2.3.3. Derin kültür (Submers) yöntemi | 9 |
| 2.4 Sirkenin Kimyasal Bileşimi..... | 10 |
| 2.5 Sirkenin Sağlık Üzerine Etkileri..... | 17 |
| 2.6 Kara Havuç..... | 19 |
| 2.6.1 Kara havucun kimyasal bileşimi | 19 |
| 3. MATERYAL ve YÖNTEM | 23 |
| 3.1 Materyal..... | 23 |
| 3.2 Yöntem | 23 |
| 3.2.1 Alkol fermantasyonunda kullanılan mayanın aktifleştirilmesi | 23 |
| 3.2.2 Alkol fermantasyonunda kullanılan mayanın kara havuç suyuna adaptasyonu | 23 |
| 3.2.3 Kara havuç suyunun alkol fermantasyonu..... | 24 |
| 3.2.4 Kara havuç şarabının asetik asit fermantasyonuna hazırlanması | 24 |
| 3.2.5 Asetik asit fermantasyonunun izlenmesi..... | 25 |
| 3.2.6 Analizler..... | 25 |
| 3.2.6.1 pH | 25 |
| 3.2.6.2 Toplam asitlik tayini | 25 |
| 3.2.6.3 Toplam kuru madde tayini..... | 26 |

| | |
|---|----|
| 3.2.6.4 İndirgen şeker tayini..... | 26 |
| 3.2.6.5 Toplam şeker tayini | 27 |
| 3.2.6.6 Alkol tayini | 28 |
| 3.2.6.7 Antioksidan aktivite tayini | 29 |
| 3.2.6.8 Toplam fenolik madde tayini | 30 |
| 3.2.6.9 Renk tayini..... | 31 |
| 4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA..... | 32 |
| 4.1 Kara Havuç Suyunun Genel Özellikleri | 32 |
| 4.2 Kara Havuç Şarabının Genel Özellikleri..... | 35 |
| 4.3 Asetik Asit Fermantasyonunun İzlenmesi | 38 |
| 4.4 Kara Havuç Sirkesinin Genel Özellikleri | 42 |
| 4.5 Satışa Sunulabilir Özellikteki Sirkelerin Özellikleri | 46 |
| 5. SONUÇ | 50 |
| KAYNAKLAR | 52 |
| EKLER | 57 |
| EK 1 Glikoz Standart Eğrisi | 58 |
| EK 2 Gallik Asit Standart Eğrisi..... | 59 |
| ÖZGEÇMİŞ..... | 60 |

SİMGELER DİZİNİ

| | |
|----------------|------------------|
| °C | Celcius |
| dak | Dakika |
| e | Elektron |
| g | Gram |
| H ⁺ | Hidrojen iyonu |
| L | Litre |
| mg | Miligram |
| mL | Mililitre |
| rpm | Devir/dakika |
| TE | Troloks eşdeğeri |
| µg | Mikro gram |
| µM | Mikro mol |

Kısaltmalar

| | |
|-------------------|---|
| ABTS ⁺ | 2,2 –azinobis 3-etil benzotiazolin-sülfonik asit |
| CIE | Uluslararası Aydınlatma Kurulu |
| CUPRAC | Bakır (II) iyonu indirgeyici antioksidan kapasite yöntemi |
| DNS | 3,5-Dinitro salisilik asit |
| DPPH | 2,2-difenil-1-pikril hidrazil |
| FAO | Gıda ve Tarım Örgütü |
| FDA | Amerikan Gıda ve İlaç Dairesi |
| FRAP | Demir (III) iyonu indirgenmesine dayalı antioksidan gücü |
| GAE | Gallik asit eşdeğeri |
| WHO | Dünya Sağlık Örgütü |

ŞEKİLLER DİZİNİ

| | |
|--|---|
| Şekil 2.1 Alkol ve asetik asit fermantasyonu | 6 |
| Şekil 2.2 Asetik asit oluşumu | 7 |

ÇİZELGELER DİZİNİ

| | |
|--|----|
| Çizelge 2.1 Çeşitli sirkelerde asitlik ve kalıntı etanol içeriği | 11 |
| Çizelge 2.2 Farklı ülkelerde üretilen sirke çeşitlerine ait örnekler | 13 |
| Çizelge 2.3 Kara havuç suyunun bazı analitik özellikleri | 21 |
| Çizelge 3.1 Asetik asit fermantasyonu için yapılan aşılama miktarları | 24 |
| Çizelge 4.1 Çalışmada kullanılan sulandırılmış kara havuç suyuna ilişkin özellikler ... | 32 |
| Çizelge 4.2 Sulandırılmış kara havuç suyuna ait reflektans renk değerleri | 32 |
| Çizelge 4.3 İşletmeden temin edilen sulandırılmış kara havuç suyuna ait özellikler | 33 |
| Çizelge 4.4 İşletmeden temin edilen sulandırılmış kara havuç suyuna ilişkin reflektans renk değerleri | 33 |
| Çizelge 4.5 Çalışmada kullanılan kara havuç şarabının özellikleri | 35 |
| Çizelge 4.6 Çalışmada kullanılan kara havuç şarabına ait reflektans renk değerleri | 36 |
| Çizelge 4.7 İşletmeden temin edilen kara havuç şarabının özellikleri | 36 |
| Çizelge 4.8 İşletmeden temin edilen kara havuç şarabına ait reflektans renk değerleri | 36 |
| Çizelge 4.9 Asetik asit fermantasyonu süresince elde edilen pH değerleri | 40 |
| Çizelge 4.10 Asetik asit fermantasyonu süresince elde edilen asitlik değerleri | 41 |
| Çizelge 4.11 Çalışmada üretilen sirkelere ait pH ve asitlik değerleri | 42 |
| Çizelge 4.12 Kara havuç sirkelerinin genel özellikleri | 43 |
| Çizelge 4.13 Kara havuç sirkelerine ait reflektans renk değerleri | 44 |
| Çizelge 4.14 Satışa sunulabilir özellikteki kara havuç sirkelerine ait değerler | 46 |
| Çizelge 4.15 İşletmeden temin edilen kara havuç sirkesinin özellikleri | 47 |
| Çizelge 4.16 İşletmeden temin edilen kara havuç sirkesine ait reflektans renk değerleri | 47 |

1. GİRİŞ

Sirke değişik hammaddelerden, değişik yöntemlerle elde olunan bir fermantasyon ürünüdür. Sirke denildiğinde genellikle asetik fermantasyonu ile alkolün asetik aside dönüştürüldüğü fermantasyon ürünü anlaşılmaktadır (Aktan ve Yıldırım 2011).

Sirkenin tarihçesi şarabın tarihçesi kadar eskidir. Çünkü açık bir kapta bırakılan şarabın kolaylıkla sirkeye dönüşeceği düşünülecek olursa sirkenin tarihçesinin de şarap gibi tarihin karanlık ve eski çağlarına kadar uzandığı görülür. İnsanların alkollü içkilerden ilk olarak bal şarabını, sonra birayı ve ondan sonra bira sirkesini ve ondan sonra da şarap veya üzüm sirkesini tatmış ve yapmış oldukları kabul edilmektedir. Etilerin, Sümerlerin, eski Mısırlıların, İranilerin ve sonunda da Yunanlılarla Romalıların sirke yaptıkları, bulunan eserlerden anlaşılmaktadır (Türker 1963).

Sirkenin ilk kullanımı meyve ve sebzelerin korunması için olmuştur. İnsanlar sirkenin içine batırılmış sebze ve meyvelerin çürümediğini fark etmişlerdir. Gitgide sirkenin tadı da ön plana çıkmaya başlamış, kullanımı mutfaklara ve ardından sağlık ve güzellik gibi diğer alanlara kaymıştır (Muller 2009).

Sirke Romalılar tarafından genellikle içecek, tatlandırıcı, ilaç veya kozmetik ürünü olarak kullanılırken Yunanlılar tarafından ilaç olarak kullanılmıştır. Tarihi belgelerde sirkenin tedavi edici pek çok uygulamasından bahsedilmiş, koleranın yayılma sürecinde dezenfeksiyon için tavsiye edilmiştir. Hatta bulaşıcı veba ve cüzzam için bile sirke ile ıslatılan nesnelere herhangi bir bulaşıcılık gözlenmemiştir (Cirlini 2008).

Havuç, patatesten sonra en popüler sebzelerdendir. Turuncu havuç çeşitleri daha yaygın olmakla birlikte siyah veya mor havuç (*Daucus carota* L. ssp. *Sativus* var. *atrorubens* Alef.) tüketimi Batı Avrupa'da son zamanlarda artmaktadır. Orta Asya kökenli olan bu ürün Hollandalılar tarafından Avrupa'ya tanıtılmış ve yetiştirilmiştir. Siyah havuç çeşitleri pek çok ülkede yaygın olmasına rağmen bu sebze üzerine odaklanmış çalışmalar ağırlıklı olarak Almanya, Türkiye ve Avustralya'dan rapor edilmiştir (Algarra vd. 2014).

Havuç karotenler gibi sağlığı geliştirici bileşenlerce zengin bir kaynak teşkil ettiği için insan beslenmesinde önemli bir rol oynamaktadır (Suzme vd. 2014). Yoğun renk ve lezzet özelliğine sahip olan kara havucun taze veya meyve suyu olarak tknetimi tercih edilmektedir. Ayrıca şalgam suyu gibi bazı gıdalarda aroma ve renklendirici olarak da kullanılmaktadır (Degirmenci vd. 2012). Doğal renklendirici olarak kullanıldığı için gıda etiketlerinde herhangi bir E-kodu ile beyanı gerekmemektedir. Yüksek antioksidan özelliği nedeniyle kara havuç suyuyla gıdaların renklendirilmesinin, kronik ve yaşam şeklinden kaynaklanan hastalıklara karşı sağlık yararı olduğu bilinmektedir (Khandare vd. 2011).

Antosiyaninler suda çözünür pigmentlerin en büyük grubunu oluşturan fenolik bileşiklerdir ve genellikle kırmızı meyvelerle ilişkilendirilmektedir. Renk özelliğinin yanında antosiyaninler, koroner kalp rahatsızlıkları ve inme riskini azaltması, antitümör özellikleri, antiinflamatuvar etkileri ve bilişsel davranışları arttırması nedeniyle sağlığa katkıda bulunmaktadır (Algarra vd. 2014). Antosiyaninler ve diğer fenolik bileşikler gibi sekonder metabolitlerin sağlık yararları nedeniyle, siyah havucun da dahil olduğu çeşitli bitki özlerinde antioksidan aktivite üzerine bir dizi araştırma başlatılmıştır (Kammerer vd. 2004).

Meyve sebzeler ve bunlardan üretilen tüm yiyecek ve içeceklerin tknetimi, dejeneratif ve koroner kalp hastalıkları kaynaklı rahatsızlıklar ve ölüm riski ile ters orantılıdır. Meyve ve sebzelerin hastalıklara karşı koruma özelliği içerdikleri antioksidan maddelerden kaynaklanmaktadır. Özellikle polifenoller, beyin üzerine koruyucu etki göstermektedir ve antiinflamatuvar, kalbi koruyucu, kanseri ve damar daralmasını önleyici etkiye sahip bulunmaktadırlar (Verzelloni vd. 2007). Kara havuç suyunda da yüksek miktarda pigment ve fenolik bileşik doğal olarak bulunmaktadır (Degirmenci vd. 2012).

Son yıllarda tüketicilerin kimyasal koruyucuların insan sağlığı üzerindeki olumsuz etkilerine karşı artan farkındalığı sonucunda doğal alternatifler üzerinde yapılan çalışmaların sayısında artış bulunmaktadır (Degirmenci vd. 2012).

Bu çalışmanın temel amacı; son zamanlarda giderek artan sayıda araştırmaya konu olan, yüksek polifenol madde miktarı ve antioksidan aktivitesi ile dikkat çeken kara havuç suyu kullanarak yeni bir sirke üretmektir. Hammaddeden, son ürün kara havuç sirkelerine kadar olan üretim aşamalarında bazı genel özelliklerin belirlenerek sürecin değerlendirilmesi amaçlanmaktadır.

2. KAYNAK ÖZETLERİ

2.1 Sirkenin Tarihsel Gelişimi

Sirke dünyanın en eski yemeklik bileşeni ve gıda koruyucu maddelerinden biridir. Aromalı sirke neredeyse 5000 yıldan beri üretilmekte ve satılmaktadır. Bu nedenle günümüzde mevcut bulunan ve geniş çeşitliliğe sahip olan sirke, aslında yeni bir ürün değildir. MÖ 6. yüzyıla kadar Babillilerin meyve, bal, maltla tatlandırılmış sirkeyi üretmiş ve satmış oldukları bilinmektedir. Ayrıca eski Ahitlerde ve Hipokrat'ın kaynaklarında tıbbi amaçlar için sirkenin kullanıldığı kaydedilmiştir (Tan 2005). MÖ yaklaşık 3000 yılından beri yapılan ve kullanılan sirke Asya, Avrupa, batı ve dünyanın diğer geleneksel mutfaklarında önemli bir unsur olmuştur (Ji-yong vd. 2013).

İlk olarak Becher (1625-1682) sirke yapılmasında havanın gerekli olduğunu ileri sürmüştür. Kontinü sirkeleştirme yöntemini bulan Boerhave (1668-1738) sirkeleştirmede sıcaklık ve hava ile beraber “sirke çiçeği” adını verdiği bitkisel maddelerin de rol oynadığını ortaya atmıştır. 1822 yıllarında Persoon sıvının üst yüzeyinde oluşan bitkisel karakterdeki zarın sirkeleşmeyi yaptığını iddia etmiş ve buna “*Mycoderma*” adını vermiştir. 1837’de Kützing bunu onaylayarak sirke asidinin tek hücreli bir organizma tarafından meydana getirildiğini ortaya koymuş ve Münih’teki bir sirke fabrikasında yaptığı denemelerde bu organizma olmadan sirkeleşmenin olamayacağını ispat etmiştir (Türker 1963).

Pasteur 1868 yılında “*Etude sur le vinaigre*” adlı eserinde sirkeleştirilecek şarabın bir müddet ısıtılması sonucunda içindeki canlıların yok olmasıyla ortamda alkol, asetik asit, organik maddeler ve hava bulunmasına ve sıcaklık durumu da elverişli olmasına rağmen, yeniden asetik asit bakterisi ilave edilmedikçe sirkeleşme olayının meydana gelemeyeceğini açıkça göstererek, Kützing’in daha önce ortaya koyduğu bu durumu teyit etmiştir. Yapılan tartışmalar sonucunda sirkeleşmede bakterilerin etkin olduğu ortaya çıkmıştır. Yalnız Pasteur sirkeleşmenin “*Mycoderma aceti*” adını verdiği tek bir bakteri tarafından meydana getirildiğini ileri sürmüştür. 1878’de Hansen ise *Mycoderma*

aceti'nin iki türü olduğunu belirtmiş ve bunları izole ederek *Bacterium aceti* ve *Bacterium pasteurianum* adını vermiştir (Türker 1963).

Sirke ile ilgili başka tarihi belgeler de mevcuttur. Bir keşiş olan Basillus Venlentinus 15. yüzyılda zayıf sirkenin distile edilerek güçlü bir ürün elde edilebileceğini bulmuştur. Geber 17. yüzyılda damıtmanın sirkenin gücünü arttırdığını keşfetmiştir. 18. yüzyılın ilk yarısında kimyager Stahl sirkenin temel bileşeninin asetik asit olduğunu keşfetmiştir. 1778 yılında Durande konsantre bir ürün üretmiş ve buna glasiyel asetik asit demiştir. Asetik asidin eksiksiz olarak analizi ilk defa 1814 yılında Berzelios tarafından yapılmıştır. Dobereiner alkolün oksijen ile oksitlendiğini, asetik asit ve su oluştuğunu kanıtlamıştır. 1823 yılında Schutzenbach, Dobereiner'in alkolün asetik aside dönüşmesi teorisine dayanarak sirke üretiminde hızlı yöntemi geliştirmiştir (Tan 2005).

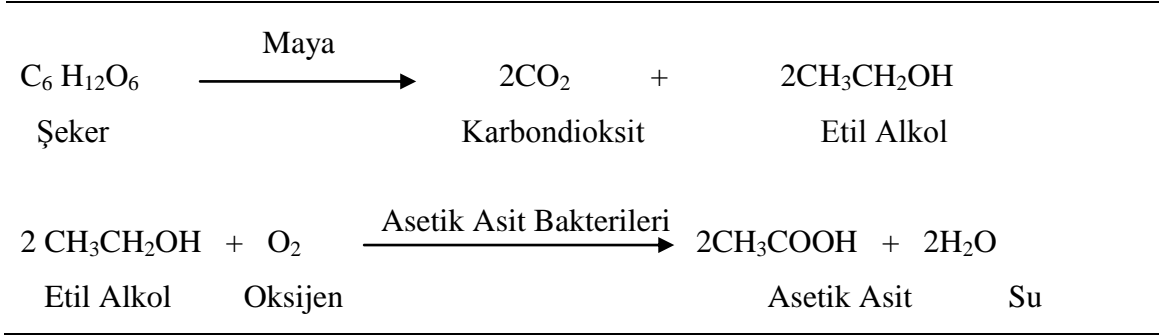
2.2. Asetik Asit Fermantasyonu

Fransızca “vinaigre” veya “ekşi şarap” sözcüğünden gelen sirke; şarap, melas, hurma, meyve, hindistan cevizi, bal, bira, akçaağaç şurubu, patates, pancar, tahıl ve peynir altı suyu da dahil olmak üzere herhangi bir karbohidrat kaynağından yapılabilmektedir. Mayaların gıdaların doğal şekerlerini alkole fermente etmesi ve asetik asit bakterilerinin alkolü asetik aside dönüştürmesiyle sirke olarak tanımlanan organik bileşik oluşmaktadır (Johnston 2011). Daha detaylı olarak tanımlanacak olursa; sirke iki aşamalı fermantasyon sonucunda üretilmektedir. Birincisi fermente olabilir şekerlerin genellikle *Saccharomyces* cinsine ait mayalar tarafından etanole dönüştürülmesi; ikincisi etanolün genellikle *Acetobacter* cinsine ait bakteriler tarafından oksidasyonudur (Cirlini 2008).

Asetik asit bakterileri şarabı bozma yetenekleri ile iyi bilinmektedirler. Şarabın içinde bulunan etanol ve diğer bileşenlerden yüksek miktarlarda asetik asit üretmektedirler (Tan 2005). Asetik asit bakterileri, şekerleri ve alkolleri, karşılık gelen organik asitlere oksitlemek için güçlü yeteneği olan aerobik mikroorganizmalardır. Bu yüzden yüksek asetik asit ihtiva eden ortamda gelişebilmektedirler. Bu özellikler başta *Acetobacter* ve *Gluconobacter* türleri olmak üzere endüstriyel olarak şarap sirkesi elde etmede

kullanılmaktadır. *Acetobacter*'ler Gram negatif, aerobik mikroorganizmalardır. Etanolü okside edebilme yetenekleri metabolik özellikleridir (Cirlini 2008).

Alkol ve asetik asit fermantasyonları basit ve genel olarak şekil 2.1'de gösterilmektedir



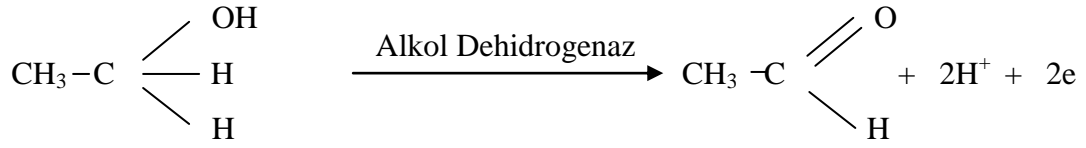
Şekil 2.1 Alkol ve asetik asit fermantasyonu (Türker 1963)

Alkol ve asetik asit fermantasyonları yukarıdaki şekilde gösterilse de etil alkol fermantasyonunda şekerden yalnız alkol ve CO₂ değil az miktarda gliserin, asetik asit vb. diğer yan ürünler de meydana gelmektedir (Türker 1963).

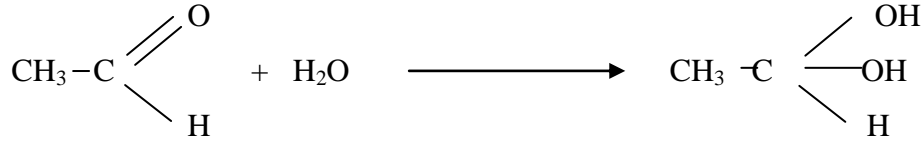
Kimyasal açıdan asetik asit fermantasyonu bir oksidasyon olayıdır. Asetik asit bakterileri havanın oksijeni yardımıyla alkolü okside ederek asetik asit meydana getirmektedir. Fakat alkolün asetik aside dönmesi doğrudan doğruya değil ancak alkolden ilk önce bir ara madde olan asetaldehitin meydana gelmesiyle olmaktadır. Ara madde olarak asetaldehitin oluştuğu ilk önce 1899'da Hoyer tarafından ortaya atılmış ve bu Neuberg ile Nord tarafından desteklenmiştir (Türker 1963).

1822'de Dobereiner, alkolden asetik asit üretimine ait teoriyi ortaya koymuştur ve 1921'de bu sürecin denklemi Kehreh tarafından şekil 2.2'deki gibi gösterilmiştir.

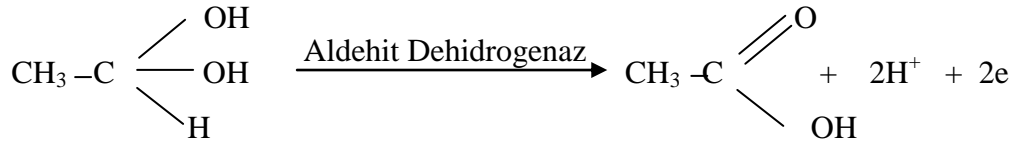
Asetaldehit Oluşumu



Asetaldehitin Hidratasyonu



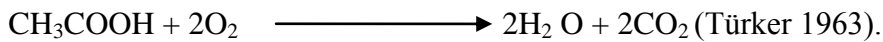
Asetik Asit Oluşumu



Şekil 2.2 Asetik asit oluşumu (Tan 2005)

İlk olarak alkol, iki hidrojen iyonu ve iki elektronu serbest bırakarak dehidratasyonla asetaldehit formuna dönüşmektedir. İkinci aşamada asetaldehiti aldehit formuna hidratlayan iki hidrojen iyonu su oluşturmak için oksijenle bağlanmaktadır. Üçüncü aşamada ise aldehit dehidrogenaz, asetaldehiti asetik aside dönüştürmekte ve iki hidrojen iyonu ile iki elektron açığa çıkmaktadır (Tan 2005).

Asetik asit fermantasyonunda göze çarpan diğer bir kimyasal olay da üst oksidasyondur. Alkol tamamıyla asetik aside döndükten sonra havanın, daha doğrusu havadaki oksijenin etkisi devam edecek olursa fazla oksidasyon nedeniyle meydana gelmiş olan asetik asit su ve karbondioksit parçalanır;



Bu nedenle sirke yapımında iki önemli nokta kendini göstermektedir. Birincisi sirkeleşme için bol havanın bulunması; ikincisi ise alkol tamamen tükenince havanın

etkisi devam ettiği takdirde üst oksidasyon ile asetik asidin parçalanması, dolayısıyla sirkenin asit miktarının azalmasıdır (Türker 1963).

2.3 Sirke Üretim Yöntemleri

Sirke çok çeşitli hammaddelerden farklı metotlarla üretilebilmektedir. Şarap (beyaz, kırmızı ve Sherry şarabı), elma şarabı, meyve şırası, maltlanmış arpa veya saf alkol substrat olarak kullanılmaktadır. Sirke üretimi, ahşap fıçı ve yüzey kültürünün kullanıldığı geleneksel yöntemden asetatörlerdeki derin kültür fermantasyonuna kadar değişebilmektedir. Sirke üretiminde Orleans yöntemi olarak bilinen yavaş yöntem, jeneratör işlemi olarak bilinen çabuk yöntem ve derin kültür (Submers) yöntemi olmak üzere başlıca üç yöntem bulunmaktadır (Tan 2005).

2.3.1 Yavaş yöntem

Yavaş yöntem, hava-sıvı ara yüzeyinde bulunan asetik asit bakterilerinin doğrudan atmosferik hava ile teması sonucu gerçekleşmektedir ve bu nedenle yüzey kültür fermantasyonu olarak adlandırılmaktadır. Bakteri varlığı yalnızca sıvı yüzeyi ile sınırlı bulunduğundan statik yöntem olarak kabul edilmektedir. Günümüzde bu yöntem geleneksel üretim için kullanılmaktadır. Yüksek derecede asit elde edilmesi için seçilmiş bir sirkeye ve uzun bir süreye ihtiyaç bulunmaktadır. Ayrıca bu yöntem, asitlendirme ve olgunlaştırmayı aynı anda sağlamaktadır (Cirlini 2008).

Yavaş yöntemde sirke yapmanın esası sirkeleştirilecek şarabı yarı dolu bir kaptaki haline bırakmaktır. Bu yöntemde daha iyi aromalı sirke elde edilirse de sirkeleşme uzun zamanda tamamlandığı için pahalı olmaktadır. Yavaş yöntemin bazı değişikliklere uğraması sonucu Orleans ve otomatik Orleans yöntemleri ortaya çıkmıştır (Türker 1973).

1670 yılından beri Fransa'da şarabı asitlendirme olarak kullanılan yavaş yöntem, Fransız veya Orleans yöntemi olarak adlandırılmaktadır. Orleans süreci saf şarap sirkesi yapmak için tek yöntemdir ve iyi kalitede sofralık sirke üretimi için en iyi yöntem

olduğu belirtilmektedir. Bu süreçte tahta variller kullanılmakta ve yaklaşık 3/4'ü alkollü fermente sıvıyla doldurulmaktadır (Tan 2005). Bu, basit bir yöntemdir ve hiçbir gelişmiş mühendislik ekipmanı gerektirmemektedir. İşlem süresi ise yöntemde değişiklikler yapılarak kısaltılabilmektedir. Değişiklikler yüzey alanının arttırılmasını, fermantasyon odasındaki oksijen konsantrasyonunun arttırılmasını ve şarap derinliğinin azaltılmasını içermektedir (Su ve Chien 2010).

2.3.2 Çabuk yöntem

Günümüzde jeneratör yöntemi veya hızlı süreç olarak adlandırılan sirke yapım sistemleri 1832 yılında Alman kimyager Schutzenbach tarafından geliştirilmiş ve damlama yöntemi olarak adlandırılmıştır (Tan 2005).

Boerhave (1668-1738) cibre dolu dik, uzun bir kaba damlalar halinde şarap akıtıldığı takdirde sirkeleşmenin daha çabuk olduğunu keşfetmiştir. 1823'te Schutzenbach, asetik asit bakterilerinin hava ile daha fazla temasını sağlamak için cibre yerine başka geniş yüzey oluşturan maddeler koyarak Boerhave'nin yöntemini iyileştirmiştir. Schutzenbach'ın kullandığı bu yöntem bugün de geniş ölçüde kullanılan çabuk sirke yapmanın temelini oluşturmaktadır (Türker 1973).

Bu yöntemde sirke zarının yüzeyi ne kadar geniş olursa yani ne kadar çok miktarda asetik asit bakterisi faaliyette bulunursa, sirkeleşme o kadar süratli olmaktadır. Asetik asit bakterilerine geniş yüzey sağlamak için yonga, daneleri alınmış mısır koçanı parçaları, cibre, çalı demeti vs. kullanılmaktadır. Sirkeleştirilecek şarap bu geniş yüzeyi yalayıp geçerken, bu yüzeye yerleştirilmiş asetik asit bakterileri tarafından sirkeleştirilmektedir. Gerekli bol hava ise kabın cidarlarına açılan deliklerden sağlanmaktadır (Türker 1973).

2.3.3 Derin kültür (Submers) yöntemi

Derin kültür yöntemi dünya çapında sirke üretiminde kullanılan baskın bir fermantasyon tipidir. Bu yöntemle sirke üretilen kaplara "asetatör" adı verilmektedir.

Temel asetatör teknolojisinin bulunuşu 1940'lı yıllara kadar uzanmaktadır. Bu tarihten itibaren Alman Frings firması tarafından geliştirilerek en uygun hale getirilmiştir. Günümüzde bu teknoloji etanolün asetik aside teorik verime yakın dönüşümüne ve yüksek üretkenlikte tam otomatik işleme izin vermektedir (Türker 1973, Emde 2014).

Bu yöntemde asetik asit bakterileri yüzeyde değil, sirkeleştirilecek sıvının içinde çalışmaktadır. Asetik asit bakterileri aşılınmış şarap veya sirkeleşecek alkollü sıvının içine ince zerreler halinde hava verilmektedir. Yapılan araştırmalara göre aynı miktar alkolün sirkeleşmesi bu yöntemle en modern endüstriyel yöntemlere göre 30 kat daha çabuk olmaktadır (Türker 1973).

Günümüzde en yaygın üretim sistemi havalandırma, ısıtma, karıştırma gibi temel fermantasyon koşullarının iyileştirildiği derin kültür yöntemidir. Jeneratör kültür yöntemleri yavaş ve pahalı olduğu için derin kültür fermentörleri endüstriyel ölçekte daha yaygın hale gelmiştir. Bu yöntemde fermente olacak sıvı sık sık karıştırılmakta ve havalandırılmaktadır (Tan 2005).

Bu yöntemin ve asetatörün birçok üstünlüğü bulunmaktadır (Türker 1973):

- Randımanı yüksektir
- Kısa zamanda daha fazla asetik asit meydana getirebilir
- Sirke daha iyi kalitede olur
- Diğer yöntemlerde olduğu gibi dolgu materyalinde meydana gelen güçlükler, aksamalar olmaz
- Daha az yer işgal eder.

2.4 Sirkenin Kimyasal Bileşimi

Sirkenin tanımı ülkeden ülkeye değişmekte ve sirke üretimi çok geniş, bir dizi yasa aracılığıyla düzenlenmektedir. FAO/WHO sirkeyi nişasta, şeker veya nişasta ve şeker içeren tarımsal kaynaklı uygun hammaddelerden, alkol ve asetik asit fermantasyonu sonunda üretilen ve belirli miktarda asetik asit içeren, insan tüketimine uygun bir sıvı olarak tanımlanmaktadır. Kalan etanol içeriği şarap sirkesinde % 0.5'ten, diğer

sirkelerde % 1'den az olmalıdır denilmektedir. Amerikan Gıda ve İlaç Dairesi (FDA) sirke ürünlerinin en az % 4 asitliğe sahip olması gerektiğini belirtmektedir. Avrupa ülkelerinde ise sirke üretilen ve satılan yerlerde bölgesel standartlar bulunmaktadır. ABD'nin aksine Avrupa Birliği, asitlik ve etanol içeriği için sınır değerler belirlemiştir. Herhangi bir sirkenin en az % 5 (w/v) asitlik ve en çok % 0.5 (v/v) etanole sahip olabileceği genel tanımı yapılmıştır. Asetik asit fermantasyonuyla elde edilen şarap sirkesinin en az % 6 asitliğe (w/v) sahip olması ve en fazla % 1.5 (v/v) etanol içermesi gerektiği belirtilmiştir (Solieri ve Giudici 2009).

Sirke üzerine düzenlenmiş farklı yasalar dikkate alındığında asitlik ve kalıntı etanolün sirke sınıflandırması yapmada her şeyi kapsayan iki ana özellik olduğu açıkça görülmektedir. Asetik asit ve etanol içeriği ise temelde kullanılan hammaddeye, fermantasyon sürecinde kullanılan mikroorganizmalara, uygulanan teknolojiye göre değişmektedir (Solieri ve Giudici 2009).

Çizelge 2.1'de farklı sirkelerin asitlikleri ve kalıntı etanol içerikleri gösterilmektedir.

Çizelge 2.1 Çeşitli sirkelerde asitlik ve kalıntı etanol içeriği (Solieri ve Giudici 2009)

| Sirke | Asitlik (% w/v) | Etanol (% v/v) |
|-------------------------|------------------------|-----------------------|
| Malt Sirkesi | 4.3-5.9 | - |
| Elma Sirkesi | 3.9-9.0 | 0.03 |
| Şarap Sirkesi | 4.4-7.4 | 0.05-0.3 |
| Yarı Sürekli Sistem | 8-14 | - |
| Pirinç Sirkesi | 4.2-4.5 | 0.68 |
| Çin Pirinç Sirkesi | 6.8-10.9 | - |
| Kaju Sirkesi | 4.62 | 0.13 |
| Hindistancevizi Sirkesi | 8.28 | 0.42 |
| Mango Sirkesi | 4.92 | 0.35 |
| Sherry Sirkesi | 7.0 | - |
| Ananas Sirkesi | 5.34 | 0.67 |

Sirke üretiminde hammaddenin bileşimi, sirkenin bileşimi üzerinde etkili olmaktadır. Hammaddenin bileşimi ürün çeşidi, iklim, toprak koşulları ve yetiştirme teknikleri gibi pek çok etkene bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Farklı hammaddelerden veya farklı üretim yöntemlerinden yararlanılarak üretilen sirkeler, kalite bakımından birbirlerinden farklılık gösterirler. Bu nedenle sirkelerin kimyasal bileşimleri de farklı olmaktadır (Budak ve Güzel-Seydim 2010b).

Sirke kalitesini başlıca hammadde ve kullanılan üretim yöntemi belirler. Kalite üzerinde etkili diğer faktörler ise, seçilen starter (fermantasyona başlamadan önce ilave edilen sirke ve konsantrasyonu), kullanılan etanol konsantrasyonu, oksijen miktarı, fermentasyon sıcaklığı, olgunlaştırma, depolama, olgunlaştırılan fiçının duyuşal özellikleri, şişeleme ve pastörizasyon gibi faktörlerdir (Budak ve Güzel-Seydim 2010b).

Sirkenin kimyasal bileşiminde organik asitler, alkoller, fenolik bileşenler, aminoasitler, tat ve uçucu bileşenler bulunmaktadır. TS 1880 EN 13188 standardında sirke bileşiminin toplam asit içeriğı (suda serbest asetik asit cinsinden) 40 g/L'den az olmamalı; kalıntı alkol oranı, şarap sirkesi dışındaki sirkelerde hacimce % 0.5, şarap sirkelerinde hacimce % 1.5 ve özel sirkelerde hacimce % 3'ten fazla bulunmamalı denilmektedir. Sirkelerde şeker dışındaki toplam kuru madde miktarı en az 8 g/L, kül miktarı en az 0.8 g/L iken, alkol sirkesinde bu değerler kuru madde miktarı için 0.5 g/L, kül miktarı için 0.05 g/L olarak belirlenmiştir. Sirkelerde koruyucu olarak kullanılan kükürtdioksit (SO₂) miktarı ise 170 mg/L ile sınırlandırılmıştır. Sirke içeriğinde en fazla 10 mg/L demir, bakır ve çinko; en fazla 1 mg/L kurşun ve arsenik bulunmalıdır (Budak ve Güzel-Seydim 2010b).

Dünyada farklı hammadde ve teknolojiler kullanılarak çeşitli sirke tipleri üretilmektedir. Hammadde ve ülkelerine göre üretilen sirke çeşitleri çizelge 2.2'de gösterilmektedir.

Çizelge 2.2 Farklı ülkelerde üretilen sirke çeşitlerine ait örnekler (Budak ve Güzel-Seydim 2010b)

| Sirke Adı | Hammadde | Ülke |
|----------------------------|--------------------|-------------|
| Geleneksel Balsamik Sirke | Üzüm Pekmezi | İtalya |
| Kamış Sirkesi | Şeker Kamışı | Filipinler |
| Kurosu Sirkesi | Pirinç | Japonya |
| Sherry Sirkesi | Sherry Üzüm Şarabı | İspanya |
| Zhenjiang Aromatik Sirkesi | Pirinç | Çin |
| Persimmon Sirkesi | Cennet Hurması | Japonya |
| Malt Sirkesi | Arpa | İngiltere |

Sirkenin bileşimi, ilgili yasa ve mevzuata uygunluğun kontrolü bakımından önemlidir. Gıda mevzuatı diğer gıda maddelerinde olduğu gibi sirkede de bazı maddelerin miktarlarını sınırlayarak tüketicilerin sağlıklarının korunmasını sağlarken, yine bazı maddelerin miktarlarının alt ve üst limitlerini belirleyerek tüketicilerin kandırılmasının önüne geçmeyi ve haksız rekabeti önlemeyi hedeflemektedir. Bu açıdan bakıldığında, sirkenin bileşimi doğal ve yapay sirkenin ayrımı açısından önemlidir (Akbaş ve Cabaroğlu 2010).

Piyasada satışa sunulan sirkelerin sağlık ve Gıda Maddeleri Tüzüğü'ne uygunluğu yönünden araştırılması amacıyla Kılıç (1976) tarafından, değişik işletme ürünü 13 sirke örneği alınarak çeşitli yönlerden analiz edilmiştir. Piyasadan toplanan sirke örneklerinde, genel asit, uçmayan asit, uçar asit, alkol, yoğunluk, kuru madde, kül, azot, şeker analizleri ve sirkenin doğal veya hileli olup olmadığını tespit etmede kullanılan asetil metil karbinol yerine oksidasyon sayısı, iyot sayısı ve ester sayısı analizleri yapılmış ve sirke örneklerinin doğal veya hileli olup olmadıkları araştırılmıştır. Örneklerin genel asitlik miktarları 1.8 g/100 mL ile 4.5 g/100 mL arasında, kuru madde miktarları 5.1 g/L ile 61.7 g/L arasında, kül miktarları 1.98 g/L ile 6.97 g/L arasında, şeker miktarları 0.03 g/L ile 4.46 g/L arasında değişmiştir. Alkol miktarları yönünden örnekler incelendiğinde ise % 0.0 ile % 3.7 arasında alkol içerdikleri görülmüştür.

Akbaş ve Cabaroğlu (2010), ¼lkemizde ¼retilen bazı ¼z¼m sirkelerinin genel bileşimlerini, kalıntı metal-metaloit i¼eriklerini belirlemek ve T¼rk Gıda Mevzuatı'na uygunlukları araştırmak i¼in bir ¼alıřma y¼r¼tm¼řlerdir. Bu ¼alıřmada ¼lkemizde ¼retilen 12 farklı firmaya ait sirke ¼rnekleri piyasadan toplanmış ve bileşimleri belirlenerek mevzuata uygunluk durumları araştırılmıştır. Asetil metil karbinol testi sonucunda, ele alınan 12 ¼rnekten birinin doğal sirke olmadığını saptamış; bu ¼rneđin yoğunluk, kuru madde, k¼l gibi diğer ¼zelliklerinin de ¼ok d¼ř¼k değerlerde olması nedeniyle bu sonucu doğrulamışlardır. Genel bileşimleri bakımından, doğal olmayan ¼rnek hari¼ tutulduğunda, sirke ¼rneklerinin yoğunluk değerlerini 1.0078-1.0139 g/cm³, kuru madde miktarlarını 8.80-17.25 g/L, indirgen şeker miktarlarını 0.75-11.80 g/L, toplam asit miktarlarını 3.96-5.36 g/100 mL, pH değerlerini 2.63-3.27, k¼l miktarlarını 1.66-3.27 g/L olarak, toplam SO₂ miktarlarını 68.1-123.6 mg/L arasında ve alkol miktarını ise t¼m ¼rneklerde hacimce % 0.5' in altında belirlemişlerdir.

Gerbi vd. (1998), İtalyan, Fransız, İşpanyol ve İřvi¼re pazarlarından temin edilmiş altmış beş adet sirke ¼rneđini hammaddeleri olan şarap, elma ve alkole g¼re ¼ç sınıfa ayırarak analiz etmişler; temel analitik parametreleri (yoğunluk, toplam asitlik, u¼ucu asitlik, kuru madde, k¼l ve k¼l alkaliliği, pH), etanol, organik asit, gliserol ve toplam polifenol miktarlarını belirlemişlerdir. Yapılan ¼alıřmada şarap, alkol ve elma sirkesinin alkol y¼zdeleri, sırasıyla, 0.53, 0.44, 0.21 bulunurken; toplam asitlik 6.60, 7.35, 5.40 g/100 mL olarak bulunmuştur. ¼ç sirke ¼eřidinin pH'ları şarap sirkesi i¼in 2.78, alkol sirkesi i¼in 2.36 ve elma sirkesi i¼in 3.00 olarak bulunmuştur. Kuru maddeleri 3.63-16.38 g/L arasında değermiş, kuru madde a¼ısından en zengin sirke elma sirkesi olurken; en d¼ř¼đ¼ alkol sirkesi olmuştur. Toplam fenolik madde şarap sirkesinde 197 mg/L, alkol sirkesinde 8 mg/L ve elma sirkesinde 551 mg/L olarak bulunmuştur. Organik asitlere bakıldığında şarap sirkesinin tartarik asit a¼ısından, elma sirkesinin malik asit ve laktik asit a¼ısından, alkol sirkesinin ise sitrik asit a¼ısından en zengin olduğu bulunmuştur. Aynı şekilde mineral madde miktarlarına bakıldığında; sodyum, kalsiyum, potasyum ve magnezyum a¼ısından şarap sirkesinin en zengin olduğunu belirlemişlerdir.

Şahin vd. (1977) sirke üretiminde kuru üzümün öğütülmesinin ve alkol fermantasyonundan sonra sirkeleştirilecek şaraba bazı katkı maddelerinin katılmasının, yavaş yöntemle sirke üretiminde fermantasyon süresinin kısaltılması ve verim yönünden etkili olup olmayacaklarını araştırmışlardır. Üretilen sirkelerde genel titrasyon asitliği, alkol ve kuru madde tainleri, kül miktarı, indirgen maddeler, oksidasyon ve iyot sayılarını hesaplanmışlardır. Şarapların alkol miktarı öğütülmemiş kuru üzümlerden elde edilenlerde hacmen % 8.75-10.00; öğütülmüşlerde % 9.52-10.22 arasında değişmiştir. Kuru madde öğütülmemiş örneklerde 29.5-35.0 g/L; öğütülmüşlerde 33.0-37.0 g/L arasında değişmiştir. İndirgen şeker miktarı öğütülmemiş kuru üzümlerden elde edilen şaraplarda % 2.5-4.9 g/L; öğütülerek yapılmışlarda 3.3-5.3 g/L arasında değişmiştir. Kuru üzümde öğütülerek yapılan şaraplarda pH 4.08-4.14 arasında, öğütülmeksizin elde edilenlerde ise 3.96-4.11 olarak saptanmıştır. Araştırmada elde edilen sirke örneklerinin alkol miktarları hacmen % 0.10-0.70 arasında değişmiştir. Kuru madde miktarı öğütülmüş olanlarda % 10.4-11.9 g/L; öğütülmemişlerde ise 9.9-13.4 g/L arasında bulunmuştur. İndirgen şeker miktarları öğütülerek elde edilen sirkelerde 1.9-3.2 g/L; öğütülmeden yapılanlarda 2.0-3.0 g/L arasında değişmiştir.

Ticari olarak temin edilmiş 19 adet aromalize sirkenin fenolik madde, uçucu bileşen ve antioksidan aktivitesini tespit etmek amacıyla analizleri yapılmıştır. Sirkeler meyve, baharat, ot ve sebze gibi hammaddeler ile aromalandırılmıştır. Çalışmanın sonucunda, 9 fenolik bileşik ve 141 uçucu bileşen tanımlanmıştır. Siyah trüf mantarı ve biberiye ile aromalandırılan sirkelerde antioksidan aktivite en yüksek değere ulaşmıştır. Bunu limon, tarhun, aromatik ot ve sebzelerle aromalandırılan sirkeler takip etmiştir. Çalışmada antioksidan aktivitenin trans-p-coutaric asit, trans-caftaric asit, 5-hidroksi metil furfural ve furfural ile yüksel oranda ilişkili olduğu belirlenmiştir (Cejudo-Bastante vd. 2013).

Masino vd. (2008) son yıllarda dünya çapında ilgi gören İtalya' da bir bölgenin tipik ürünü olan geleneksel balsamik sirke ile ilgili çalışma yapmışlardır. Fiziksel, kimyasal profillerle, duyu kalite arasındaki ilişkiyi araştırmak için piyasadan temin ettikleri 19 adet sirkede çalışma yürütmüşlerdir. Yoğunluk, asitlik, toplam fenolik madde, furan bileşikleri, şeker, karboksilik asit ve ABTS⁺ radikalinin süpürücü etkisini ölçmüşlerdir.

Şekerler, yoğunluk ve kuru maddenin sirke kalitesini doğrudan etkilediğini belirlemişlerdir. Radikal süpürücü etkinin tahmin edildiği gibi sadece fenolik içerik ile alakalı olmadığı belirlenmiştir. Ayrıca hidroksi metil furfural ve laktik asit ile sirke kalitesi, kül miktarı ve radikal süpürücü etki arasında beklenmeyen bir bağlantı bulmuşlardır. Yapılan çalışmada pH 2,22 ile 2,65 arasında değişirken; kuru madde % 53.0-71.0 arasında, kül miktarı ise % 0.440-1.180 arasında bulunmuştur.

Günümüzde değişen beslenme alışkanlıkları ve çalışan kişi sayısının artması, tüketime hazır gıdaların geliştirilmesini zorunlu hale getirmiştir. Gıda işleme yöntemlerindeki gelişmeler ile yeni ürünlerin elde edilmesinin yanında elde edilen ürünlerin dayanma sürelerinin uzatılması ve kalitelerinin korunması da amaçlanmaktadır (Kılınç ve Yavuz 2011). Günümüz pazarında sağlıklı bir gıda ürünü olarak sirkeye karşı büyüyen bir talep bulunmaktadır. Bu tüketici eğilimi piyasadaki mevcut sirke çeşitliliğini genişletmek amacıyla yeni ürünlerin geliştirilmesine yol açmıştır. Ayrıca, bu şekildeki sirke üretimi ikinci kalitedeki meyve fazlaları için de kullanım alanı sağlamaktadır (Ubeda vd. 2011).

Horuichi vd. (1999) pazarlama için gerekli kalite standardını sağlayamayan değersiz soğanlardan yeni bir tür sirke üretme olasılığını araştırmışlardır. Çalışmada beslenmeyle ilgili analizler sonucunda soğan sirkesinin geleneksel sirkelere oranla potasyum içeriğinin oldukça yüksek; sodyum içeriğinin oldukça düşük olduğunu belirlemişlerdir. Ayrıca soğan sirkesinin toplam aminoasit ve toplam organik asit içeriğinin, sırasıyla, diğer sirkelerin 1.6-6.9 ve 3.5-11.5 katı olduğunu belirtmişlerdir. Sitrik, malik ve proglutamik asit içerikleri de aynı şekilde yüksek bulunmuştur. Toplam aminoasit konsantrasyonu diğer sirkelerin 1.6-6.9 katı olarak bulunmuştur. Çalışmada toplam şeker miktarı soğan suyunda 64.0 g/L, soğan alkolünde 2.8 g/L olarak bulunurken, soğan sirkesinde iz miktarda belirlenmiştir. Etanol miktarı ise soğan suyu, soğan alkolü ve soğan sirkesinde, sırasıyla, 0.0, 27.1 ve 2.0 g/L olarak bulunmuştur. Soğan suyu ve soğan alkolünde asetik aside rastlanılmazken, soğan sirkesinin asetik asit miktarının 29.4 g/L olduğu belirlenmiştir.

Son zamanlarda farklı çeşitlilikte sirkelerin, obezite, damar tıkanıklığı ve hiperlipidemik gibi rahatsızlıklara karşı sağlığa olan katkıları üzerinde pek çok çalışma

bulduğunu belirten Lee vd. (2013) likopen, polifenol ve diğer karotenoidler gibi aktif bileşenler bakımından zengin olması ve obezite karşıtı etkileri sayesinde domatesi fonksiyonel bir sebze olarak düşünmüşlerdir. Domatesten yapılan sirkeye fonksiyonel bir içecek olma potansiyeli nedeniyle ilginin arttığını belirtip, üretim fazlası domateslerden yeni bir ürün olan sirke üretilmişlerdir. Domates suyundan 4 gün süren 30 °C'deki inkübasyon sonrasında % 4.6-5.8 alkol elde etmişlerdir. Sirke üretim aşamasında alkol içeriğinin kalmadığını, asitliğin ise % 5.6'ya ulaştığını belirtmişlerdir. Ayrıca yapılan analizler neticesinde, elde edilen sirkenin 3.19 mg/100 mL likopen, 6.45 mg/100 mL toplam karatenoit ve 37,10 mg/100 mL toplam polifenol içeriğine sahip olduğunu ortaya koymuşlardır.

Bir başka çalışmada, Su ve Chien (2010) tavşangözü yaban mersininin katma değerli bir ürün potansiyeline sahip olduğunu ifade etmişler, tarımsal kalıntı içermeyen sirke ve antioksidan ürünler gibi yeni ürün geliştirmenin ilginç bir araştırma fikri olabileceğini ileri sürmüşlerdir. Tavşan gözü yaban mersininin diğer yaban mersini çeşitlerine göre daha ince kabuklu ve yüksek fenoliklere sahip olması, daha yüksek antioksidan aktiviteye sahip olacağını düşündürmüştür. Yapılan çalışmada sirke üretiminde üç yol izlenmiş, ezilen yaban mersinlerinden bir kısmı meyve suyuna, bir kısmı şaraba işlenmiştir. Ham maddeler *S. cerevisiae* ilavesiyle % 6 alkol düzeyine ulaşana kadar 15 °C'de alkol fermantasyonuna bırakılmıştır. Daha sonra elde edilen yaban mersini şarabına kırmızı şarap sirke anası aşılannmış ve 30 °C'deki inkübatörde bakteri film oluşturana kadar tutulmuştur. Elde ettikleri yaban mersini sirkelerinde 47 adet aroma bileşenini belirlemişlerdir.

2.5 Sirkenin Sağlık Üzerine Etkileri

Sirke, 2000 yılı aşkın bir süredir, sadece gıdaları korumak ve lezzet vermek için değil aynı zamanda yaraları sarmak ve enfeksiyonlarla mücadele etmek için de kullanılmıştır. Bilimsel araştırmaların antienfektif ajan olarak sirke kullanımını desteklememesine rağmen son çalışmalar, özellikle diyabetik durumlar için tıbbi değere sahip olabileceğini düşündürmektedir (Johnston 2011).

Antik çağlardan beri ilaç olarak kullanılan sirke ucuz, uzun raf ömrüne sahip ve pek çok mutfakta yaygın olarak kullanılan bir bileşendir. Sayısız araştırma tarafından hem sağlıklı erişkinlerde, hem de tip 2 diyabetli erişkinlerde yemek esnasında alınan sirkenin antiglisemik etkisinin olduğu doğrulanmıştır. Sirkenin etki mekanizması net olmamasına rağmen, tüm sirkelerde tanımlayıcı bileşen olan asetik asit, karbonhidrat sindirimiyle etkileşerek kaslar tarafından glikoz üretimini teşvik etmekte veya β -hücresinin insülin salgılamasını arttırmaktadır. Tip 2 diyabetli yetişkinlerde günlük sirke tüketimi açlık glukoz konsantrasyonunu ve glikozillenmiş hemoglobini düşürmektedir (Johnston vd. 2013).

Tip 2 diyabet riskli yetişkinlerde sirkenin etkisini araştırmak için Johnston vd. (2013) tarafından 12 haftalık bir pilot çalışma yürütülmüştür. Katılımcılara günde iki kez yemek vakti 40 mg asetik asit içeren kontrol hapı veya 750 mg asetik asit içeren sirke içeceği verilmiştir. Çalışma sonunda sirke grubunda kontrol grubuna göre açlık kan şekerinde azalma gözlemlenmiştir. Elde edilen veriler ışığında tip 2 diyabet riskli yetişkinlerde yemeklere sirke ilavesinin antiglisemik etkisinin olduğu belirtilmiştir.

Sirkede; karbonhidrat, organik asit (asetik, formik, laktik vb.), alkol ve poliol (etanol, asetoin, 2,3-bütandiol ve hidroksi metil furfural), aminoasit, peptit ve uçucu maddeler (etil asetat) gibi sağlık için yararı olan birçok tıbbi bileşen bulunmaktadır. Sirkeye pek çok çare ve tedavi atfedilmiş; sirkedeki ve reaksiyon mekanizmasındaki fonksiyonel bileşenlerin belirlenmesi odaklı çalışmalar yapılmıştır (Ji-yong vd. 2013). Buna ek olarak sıklıkla tüketilen sirkenin temel bileşeni olan asetik asidin hiperglisemi, dislipidemi ve hipertansiyona karşı çok sayıda yararlı etkisi bulunduğu belirlenmiştir (Lee vd. 2013). Sirkenin aynı zamanda fizyolojik etkileri nedeniyle, sindirime yardımcı, iştah uyarıcı, yorgunluktan kurtulmayı kolaylaştırma gibi kullanım alanlarının da bulunduğu bildirilmiştir (Shimoji vd. 2002).

Zengin polifenolik madde içeriği sebebi ile meyve, sebze ve bunlardan üretilen gıdaların insan sağlığı için önemli olduğu bilinmektedir. Aynı şekilde sirkedeki polifenollerin insan sağlığına olumlu etkisinin olduğu özellikle kardiyovasküler hastalıkları olumlu yönde etkilediği ortaya konmuştur. Sirkenin sağlık üzerinde etkisi farklı sirke tipleri

kullanılarak belirlenmiştir. Çilek sirkesinin kan glukozu ve serum insulini düzenleyici, pirinç sirkesinin kan basıncını dengeleyici, üzüm sirkesinin sindirimi kolaylaştırıcı, hububat sirkesinin iştah açıcı ve kalsiyum emilimini destekleyici, elma sirkesinin kan lipit değerlerini düzenleyici, karaciğer yağlanmasını azaltıcı, karaciğer fonksiyon testlerini azaltıcı etkilerinin olabileceği tespit edilmiştir (Budak ve Güzel-Seydim 2010b).

2.6 Kara Havuç

Kara havuç (*Daucus carota* L. ssp. *Sativus* var. *atrorubens* Alef), çoğunlukla Türkiye, Afganistan, Mısır, Pakistan ve Hindistan'da yetişmektedir. Konya'nın Ereğli ilçesi kara havuç için büyük bir üretim alanıdır ve bunu Adana takip etmektedir. Türkiye'de yetiştirilen kara havuçlar genellikle meyve suyu, konsantre ve laktik asit fermantasyonuyla üretilen şalgama işlenmektedir. Kara havuç cazip kırmızı-mor renge ve yüksek antosiyanin içeriğine sahiptir (Türkyılmaz vd. 2012).

2.6.1 Kara havucun kimyasal bileşimi

Havuç karmaşık bir flavora sahip olup; serbest şekerler, fosfat ve azotlu bileşikler, acı bileşenler, fenolikler ve organik asitler gibi uçucu olmayan kimyasal bileşenler de dahil olmak üzere havucun flavorunu etkileyen pek çok bileşen bulunmaktadır. Bununla birlikte havucun karakteristik tadı çoğunlukla terpenler ve seskiterpenlerden oluşan uçucu bileşenlerden kaynaklanmaktadır (Alasalvar vd. 2001).

Kara havuç, vitamin C ve E gibi bilinen antioksidan varlığının yanında, antioksidan kapasitesine büyük ölçüde katkıda bulunan fenolik bileşik içeriği nedeniyle bilim dünyasının dikkatini çekmektedir. Kara havucun temel özelliği sebzenin dış kısımlarında yer alan antosiyaninlerin varlığına bağlı olan yoğun mor renkten kaynaklanmaktadır (Algarra vd. 2014).

Son zamanlarda kara havuç (*Daucus carota* ssp. *sativus*) yüksek antosiyanin içeriği ve olağanüstü kalite parametreleri nedeniyle araştırmaların odak noktası olmuştur. Kara

havucun antosiyanin pigmentleri p-kumarik, ferulik, p-hidroksi benzoik ve sinapik asit ile açillenmiştir ve bu yüzden hidrotasyona daha dayanıklıdır. Daha düşük açillenme derecesi gösteren üzüm posası gibi diğer kaynaklardan gelen ürünlerle karşılaştırıldığında yapısal özellikleri, kara havucun gelişmiş stabilitesinden sorumlu olmaktadır (Khandare vd. 2011).

Siyah havuç antosiyaninleri gıda pH'sında diğer bitkilerin antosiyaninlerinden daha yüksek renk kararlılığına sahiptir. Özellikle asidik pH'da mükemmel parlak çilek kırmızısı renk sağlamaktadırlar. Bu yüzden kara havuç suyu meyve suları, nektarlar, alkolsüz içecekler, reçeller, jöle ve şekerlemelerde renklendirme için iyi bir seçim olabilmektedir. Kara havuçtaki antosiyaninlerin yüksek stabilitesi açillenmiş grupların varlığına bağlanmaktadır (Kırca vd. 2007)

Siyah havuçtaki fenolik bileşiklere ait verilerin antosiyaninlere göre sınırlı olmasına rağmen turuncu havuç çeşitlerinin fenolik yapıları daha ayrıntılı çalışılmıştır (Kammerer 2004). Meyve ve sebzelerdeki fenolik bileşiklere iki açıdan büyük ilgi bulunmaktadır. Birincisi, fenolik bileşikler renk, burukluk, acılık ve aroma gibi meyve ve sebzelerin duyuşsal özelliklerine katkıda bulunmaktadır. İkincisi, bazı fenolikler farmakolojik özelliklere sahiptir ve tedavi edici amaçlı kullanılmaktadır. Fizyolojik özellikleri ve eylem biçimleri hala tartışmalı olmasına rağmen parazit saldırılarına karşı meyvelerin dirençlerine katkı sağladıkları daha önceki araştırmalarda kanıtlanmıştır. Bu nedenle fenoliklerin metabolizması havucun kalite ve depolanabilirliğini değerlendirmenin göstergesi olarak da kullanılabilir (Alasalvar vd. 2001).

Siyah havuç pigmentleri ayrıntılı olarak incelenmektedir. Genellikle bunlar, büyük sıklıkla hidroksi benzoik ve hidroksi sinamik asitle açillenmiş siyanidin glikozitlerinden oluşmaktadır. Çok yakın bir zamanda siyah havuç kökünde peonidin ve pelargonidin glikozitleri gibi bazı küçük antosiyaninler tanımlanmıştır (Kammerer 2004).

Kırca (2004), preslenerek elde edilen ve doğal haldeki siyah havuç suyunda analizler yapmış ve bazı genel bileşim özelliklerini belirlemiştir. Bu özelliklere ait değerler çizelge 2.3'te belirtilmiştir.

Çizelge 2.3 Kara havuç suyunun bazı analitik özellikleri (Kırca 2004)

| Analitik Özellikler | Miktar |
|--------------------------------|---------------|
| Briks | 10.75 |
| Titrasyon Asitliği* (g/100 mL) | 0.112 |
| pH | 6.02 |
| İndirgen Şeker (g/L) | 15.54 |
| Toplam Şeker (g/L) | 49.53 |
| Sakkaroz (g/L) | 33.99 |
| Askorbik Asit (mg/100 mL) | 26.40 |

* Susuz sitrik asit cinsinden

Nicole vd. (2004), beyazdan mora kadar değişen çeşitlilikteki havuçlarda karotenoit, vitamin E, vitamin C, toplam fenolik madde ve antioksidan aktiviteyi araştırmışlar, mor ve sarı havuçta karoten içeriğinin 469 µg/100 g'dan 605 µg/100 g'a kadar değiştiğini saptamışlardır. Vitamin değerleri çeşitlere göre farklılık göstermekle birlikte, E vitamini için Violette turque çeşidinde 383 µg/100 g, Violette jordanienne çeşidinde 625 µg/100 g; C vitamini için, sırasıyla, 2.5-4.7 mg/100 g olarak belirlenmiştir.

Bir başka çalışmada Ersus ve Yurdagel (2006) kara havucun briks değerini yaklaşık 11.90, alkolde çözünmeyen kuru madde miktarını yaklaşık 6.50 g/100 g olarak bulmuşlardır. Tüm değerler yaklaşık olmak üzere sitrik asit cinsinden asitlik 0.14 g/100 g, pH değeri 6.02, invert şeker miktarı 3.80 g/100 g, toplam şeker miktarı 7.73 g/100 g, kül miktarı 1.2 g/100 g olarak bulunmuştur. Kara havucun renk değerleri L*, a* ve b* değerleri ile sırasıyla, 26.35, 11.35 ve -0.73 olarak ölçülmüştür.

Algarra vd. (2014), İspanya'nın bir bölgesinde yetiştirilen iki kara havuç çeşidinin antosiyanin profili üzerinde çalışmışlardır. Fenolik bileşiklerin konsantrasyonu ile toplam antioksidan kapasitesi arasında bir ilişki saptamışlardır. Daha önce yapılan çalışmalarda olduğu üzere, açillenmemiş antosiyaninlere göre yüksek derecede açillenmiş antosiyaninlerin toplam antioksidan kapasitesini artırma eğiliminde olduğunu belirtmişlerdir. Kara havuçlardaki açillenmiş antosiyanin varlığının analiz

yaptıkları iki kara havuç çeşidinde toplam fenolik içeriğın % 25 ve % 50'sini oluşturduğunu ortaya koymuşlardır.

Baysal vd. (2013), kara havuç suyu üretiminde elektrop plazmoliz ve mikrodalga uygulamalarının verim ve kalite özelliklerine etkilerini inceledikleri çalışmalarında kara havuç suyunun suda çözüner kuru madde miktarını % 9.10 ve pH'sını 3.85 bulmuşlardır. Antosiyanin miktarının 116.35 mg/100 mL, toplam fenolik madde içeriğının 766.31 mg/L ve antioksidan kapasitesinin 24.01 TEAC mM Trolox/mL kara havuç suyu olduğunu belirtmişlerdir.

Khandare vd. (2011), kara havuç suyu üretiminde farklı dozlarda hücre duvarını yıkıcı özelliğe sahip pektinaz enzimiyle pres öncesi maserasyonun etkilerini inceledikleri çalışmada bu uygulamanın antioksidan içeriğini, toplam fenolik ve toplam flavonoidleri arttırdığını saptamışlardır. Sıkılmış kara havuç suyunda toplam fenolik madde içeriğini 300 mg GAE/100 mL; toplam flavonoid miktarını 118 mg kateşin/100 mL; toplam antosiyanin miktarını 504 mg/L olarak bulmuşlardır. CUPRAC ve FRAP yöntemiyle yapılan antioksidan aktivite tayini sonrasında antioksidan madde miktarı, sırasıyla 48 ve 23 µmol TE/mL olarak bulunmuştur. Yapılan renk tayininin sonunca L*, a*, ve b* değerleri, sırasıyla, 11, 20 ve -33 olarak bulunmuştur.

3. MATERİYAL ve YÖNTEM

3.1 Materyal

Bu araştırmada materyal olarak ERKON Konsantre Sanayi ve Ticaret A.Ş (Konya) firmasından temin edilen kara havuç suyu konsantresi kullanılmıştır.

Alkol fermantasyonunun gerçekleşmesi için kullanılan *Saccharomyces cerevisiae* Narince 3 mayası Ankara Üniversitesi Gıda Mühendisliği Bölümü Kültür Koleksiyonundan temin edilmiştir. Asetik asit fermantasyonu için aşılama için kullanılacak olan yüksek asit içerikli alkol, elma ve üzüm sirkeleri ile deneme kapsamı dışında, kıyaslama yapabilmek amacıyla yararlanılan kara havuç suyu, kara havuç şarabı, kara havuç sirkesi Yeni Kavaklıdere (Ankara) firmasından temin edilmiştir.

3.2 Yöntem

3.2.1 Alkol fermantasyonunda kullanılan mayanın aktifleştirilmesi

Kara havuç suyunda alkol fermantasyonunun gerçekleşebilmesi için *Saccharomyces cerevisiae* Narince 3 mayası, öncelikle tüplerde sterilize edilen 10 mL sıvı YPG Broth besiyerine (YPG Bileşimi: Maya özütü 10 g/L, Pepton 20 g/L, Glikoz 20 g/L; pH: 4.5) aktarılmış, 28 °C’de inkübasyona bırakılarak aktifleştirilmiştir. Daha sonra 50 mL sıvı YPG Broth besiyerine aktarılarak aynı koşullarda geliştirilmiştir.

3.2.2 Alkol fermantasyonunda kullanılan mayanın kara havuç suyuna adaptasyonu

Mayanın kara havuç suyuna doğrudan değil, bir alışma evresinden sonra aktarımı gerçekleştirilmiştir. Bu aşama için öncelikle, yaklaşık 64 Briklik kara havuç suyu konsantresi 27-28 Brikse sulandırılmıştır. Sulandırılan kara havuç suyunun 50 mL’si mayanın geliştirildiği 50 mL YPG Broth besiyerine aktarılarak 28 °C’de inkübasyona bırakılmış ve alıştırma evresinin ilk adımı gerçekleştirilmiştir. Gelişme gözlenmesinin ardından bir sonraki adıma geçilmiş ve bunun için 250 mL YPG Broth besiyeri ve 750

mL kara havuç suyu içeren karışım kullanılmıştır. Bu karışım da aynı koşullarda maya gelişiminin gözlemlenmesi sonucu alıştırma evresi tamamlanmıştır.

3.2.3 Kara havuç suyunun alkol fermantasyonu

Alkol fermantasyonunun gerçekleştirilmesinde kullanılacak kara havuç suyu konsantresi 22 Brikse sulandırılmıştır. Sulandırılan ve toplamda 9 L olan kara havuç suyuna, 1 L adapte edilen maya ilave edilmiştir. Elde edilen karışımın 28 °C’de üç gün inkübasyona bırakılması sonucu alkol fermantasyonu aşaması tamamlanmıştır.

3.2.4 Kara havuç şarabının asetik asit fermantasyonuna hazırlanması

Asetik asit fermantasyonunun gerçekleşmesi için kara havuç şarabına 4 farklı aşılama yapılmıştır. Yapılan aşılama için miktarlar çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1 Asetik asit fermantasyonu için yapılan aşılama miktarları

| Örnek Kodu | Kara Havuç Şarabı | Aşılama Sirkesi | Toplam mL |
|------------|-------------------|--|-----------|
| A1, A2, A3 | 450 mL | 150 mL Alkol Sirkesi | 600 mL |
| E1, E2, E3 | 450 mL | 150 mL Elma Sirkesi | 600 mL |
| K1, K2, K3 | 450 mL | 75 mL Elma Sirkesi + 75 mL Üzüm Sirkesi | 600 mL |
| U1, U2, U3 | 450 mL | 150 mL Üzüm sirkesi | 600 mL |

Alkol fermantasyonu sonrasında elde edilen kara havuç şarabından 1 L’lik balona 450 mL (% 75) alınarak 150 mL (% 25) sirke ile aşılanmıştır. Aşılama 3 tekerrürlü olacak şekilde sırasıyla üzüm, elma, alkol sirkesi ve üzüm ve elma sirkesinin karışımı ile yapılmıştır. Alkol sirkesi ile aşılanan örnekler A1, A2, A3; elma sirkesi ile aşılanan örnekler E1, E2, E3; elma ve üzüm sirkesinin karışımıyla aşılanan örnekler K1, K2, K3 ve üzüm sirkesi ile aşılanan örnekler U1, U2, U3 olarak kodlanmıştır (Çizelge 3.1).

Muhtelif sirkelerle aşılana kara havuç şarapları, akvaryum pompası ile sürekli olarak havalandırılan bir inkübatör içerisinde 30 °C’de inkübasyona bırakılmıştır.

3.2.5 Asetik asit fermantasyonunun izlenmesi

Sirke ile aşılana kara havuç şarapları asetik asit fermantasyonunun gerçekleşebilmesi için akvaryum pompası ile sürekli olarak havalandırılan bir inkübatör içerisinde 30 °C’de sirkeleşmeye bırakılmıştır. Asetik asit fermantasyonu, beşer gün arayla alınan örneklerde pH ve asitliğin takibi ile izlenmiştir. 35. gün sonunda fermantasyon sonlandırılarak elde edilen sirkeler süzölmüş, analizleri yapıłana kadar + 4°C’de muhafaza edilmiştir.

3.2.6 Analizler

Hammadde olarak kullanılan kara havuç suyunda ve sonrasında elde edilen şarapta pH, toplam asitlik, kuru maddde, şeker tayini, toplam polifenol miktarı ve antioksidan aktivite analizleri yapılmıştır. Aynı şekilde 35. günün sonunda süzölen sirke örneklerinde ve kıyaslama yapabilmek amacıyla fabrikadan temin edilen kara havuç suyu, kara havuç şarabı ve kara havuç sirkesi örneklerinde analizler yapılmıştır. Ayrıca, üretilen sirkelerin son asitlik değeri, satışa sunulabilir sirkede olması gereken 4 g/100 mL’ye sulandırılmasıyla elde edilecek analiz sonuçlarına ait değeri hesaplanarak verilmiştir.

3.2.6.1 pH

Örneklerin pH değeri potansiyometrik olarak, pH-metre (Mettler Toledo, S-20K, İsviçre) ile 20 °C’de ölçölmüştür.

3.2.6.2 Toplam asitlik tayini

Örneklerde toplam asitlik; fenolftalein indikatörü ilave edilerek 1 N NaOH çözeltilisi ile pH 8.5’e ulaşana kadar beher çalkalanarak titre edilmek suretiyle belirlenmiştir.

Sonuçlar sitrik asit ve asetik asit cinsinden g/100 mL olarak verilmiştir (Aktan ve Yıldırım 2011).

3.2.6.3 Toplam kuru madde tayini

Darası alınmış dibi düz ve dip çapı yaklaşık olarak 50 mm olan porselen bir kapsüle bir pipet yardımı ile yaklaşık 10 mL sirke konularak kaynar su banyosunda 30 dakika bırakılmıştır. Sonra değişmez ağırlığa kadar 103 ± 2 °C'ye ayarlanmış bir etüvde tutulmuş ve desikatörde soğutularak hızlı bir şekilde tartımı yapılmıştır. Sonuçlar g/L olarak verilmiştir (Aktan ve Yıldırım 2011).

3.2.6.4 İndirgen şeker tayini

Tüm örneklerde indirgen şeker tayini DNS (3,5-Dinitro salisilik asit) kullanılarak, değiştirilmiş Miller yöntemine göre yapılmıştır (Forouchi ve Gunn 1983). Analizden önce örnekler santrifüj (Heraeus Sepatech Biofuge 15) edilmiş ve elde edilen süpernatanta berraklaştırma işlemi uygulanmıştır.

Berraklaştırma işlemi Carez çözeltileri yardımıyla gerçekleştirilmiştir.

Çözeltiler:

- ✓ Carez I Çözeltisi: 15 g potasyum ferrosiyaniür ($K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$) damıtık suda çözülmüş ve 100 mL'ye tamamlanmıştır.
- ✓ Carez II Çözeltisi: 30 g çinkosülfat ($ZnSO_4 \cdot 7H_2O$) damıtık suda çözülmüş 100 mL'ye tamamlanmıştır.

Santrifüj edilmiş örneğin berrak kısmından 1 mL 1.5 mL'lik Eppendorf tüpüne alınmıştır. Berraklaştırma amacıyla üzerine 0.1 mL Carez I ve 0.1 mL Carez II çözeltileri ilave edilip her aşamada dikkatlice karıştırıldıktan sonra, santrifüjde (Heraeus Sepatech Biofuge 15) 10000 rpm'de 5 dakika santrifüj edilmiştir.

Gerekli oranda seyreltilmiş örnekten 1 mL alınıp, üzerine 2 mL DNS çözeltisi ilave edilerek karıştırılmıştır. Kaynar su banyosunda 15 dakika bekletildikten sonra, oluşan sarı-kahverengi rengin stabilizasyonu için üzerine 1 mL Rachele tuzu ilave edilip tekrar karıştırılmıştır. Laboratuvar sıcaklığına kadar soğutulduktan sonra üzerine 5 mL damıtık su ilave edilip tekrar karıştırılmış ve Shimadzu UV-1208 spektrofotometrede, 575 nm dalga boyunda şahide karşı absorbans değerleri ölçülmüştür. Şahide uygulanan tüm işlemlerde örnek yerine damıtık su kullanılmıştır.

Çözeltiler:

- ✓ DNS çözeltisi: 10 g DNS, 10 g NaOH ve 1.6 g fenol bir miktar damıtık suda eritilerek litreye tamamlanmıştır. Kullanımdan önce, çözeltinin her 100 mL'si için % 10'luk sodyum sülfid çözeltisinden 1 mL eklenmiştir.
- ✓ Rachele tuzu çözeltisi: 40 g sodyum-potasyum tartarat damıtık suyla 100 mL'ye tamamlanmıştır.

Hesaplama 0.15-1.5 g/L glikoz içeren çözeltiler yardımıyla önceden çizilen standart eğri kullanılarak yapılmıştır. Okunan değerler glikoz standart eğrisini tanımlayan regresyon eşitliğinde yerine konulmuş ve bu değerlerin uygulanan seyreltme oranları ile çarpılmasıyla örneklerdeki toplam indirgen şeker miktarları saptanmıştır (EK 1).

3.2.6.5 Toplam şeker tayini

Toplam şeker tayini bölüm 3.2.6.4'te belirtilen şekilde berraklaştırılan örneklerin hidrolizinden sonra yapılmıştır.

Berraklaştırılan örneklerin hidrolizasyonu için örnekten 1 mL alınmış, üzerine 2 mL 2 N HCL eklenerek kaynar su banyosunda 2 saat tutulmuştur. Soğutulduktan sonra 2 mL 2 N NaOH ilave edilerek nötralize edilmiştir.

Toplam şeker tayini değiştirilmiş Miller yöntemine göre (Forouchi ve Gunn 1983) DNS (3,5-Dinitro salisilik asit) kullanılarak glikoz eşdeğeri indirgen şeker olarak, Shimadzu UV-1208 spektrofotometrede yapılmıştır.

Berraklaştırma ve hidrolizasyondan sonra örnek yeterli oranda seyreltilmiştir. Bu seyreltilmiş örnekten 1 mL alınıp, üzerine 2 mL DNS çözeltisi ilave edilmiş ve karıştırılmıştır. Kaynar su banyosunda 15 dakika bekletildikten sonra, oluşan sarı-kahve rengin stabilizasyonu için üzerine 1 mL Rachele tuzu çözeltisi eklenip tekrar karıştırılmıştır. Laboratuvar sıcaklığına kadar soğutulduktan sonra üzerine 5 mL damıtık su ilave edilip tekrar karıştırılmıştır. 575 nm dalga boyunda şahide karşı absorbanans değerleri okunmuştur.

Hesaplama 0.15-1.5 g/L glikoz içeren çözeltiler yardımıyla önceden çizilen standart eğri kullanılarak yapılmıştır. Okunan değerler glikoz standart eğrisini tanımlayan regresyon eşitliğinde yerine konulmuş ve bu değerlerin uygulanan seyreltme oranları ile çarpılmasıyla örneklerdeki toplam şeker miktarları saptanmıştır (EK 1).

3.2.6.6 Alkol tayini

Etil alkol tayini bölüm 3.2.6.4'te belirtilen şekilde gerçekleştirilen berraklaştırma işleminden sonra, hidrojen alev iyonizasyon dedektörü (FID, flame ionization dedector) ile donanımlı gaz kromatografisi cihazı (Shimadzu GC-2010 Plus, Kyoto, Japonya) kullanılarak yapılmıştır.

Örneklerin oto örnekleyici yardımıyla (Shimadzu AOC-20S, Kyoto, Japonya) 1 µL hacimde kolona enjeksiyonu sağlanmıştır. Kromatografik saflıktaki mutlak etil alkol kullanılarak 2, 4, 6, 8 ve 10 g/100 mL konsantrasyonlarında standart çözeltiler hazırlanmıştır. Hazırlanan standart etil alkol çözeltileri ile çizilen kalibrasyon eğrisi yardımıyla, etil alkol konsantrasyonları g/100 mL olarak hesaplanmıştır.

Kromatografi koşulları

- ✓ Kolon: TRB-WAX (uzunluk: 30 m, iç çap: 0,25 mm)
- ✓ Kolon sıcaklığı: 220 °C
- ✓ Enjeksiyon sıcaklığı: 250 °C
- ✓ Dedektör sıcaklığı: 230 °C
- ✓ Taşıyıcı gaz: Azot
- ✓ Enjeksiyon hacmi: 1 µL
- ✓ Elüsyon süresi: 10 dak.

3.2.6.7 Antioksidan aktivite tayini

Antioksidan aktivite tayininde, Molyneux (2004) tarafından kullanılmış olan yöntemden yararlanılmıştır. DPPH (2,2-difenil-1-pikril hidrazil) yöntemi ile antioksidan aktivite tayini, mor renkli stabil bir bileşik olan DPPH radikalinin, test bileşiği ile reaksiyonu sonrası indirgenmesiyle, renkte meydana gelen azalmanın spektrofotometrede 517 nm dalga boyunda ölçülmesine dayanmaktadır.

Yoğun mor renkli DPPH radikal çözeltisi, antioksidan aktiviteye sahip örnek ile karıştırılınca, yoğun mor renk kaybolmakta ve indirgenme sonucu sarı renk oluşmaktadır. Yöntemde metanolla seyreltilen örnekler DPPH çözeltisi ile muamele edilmiş, 30 dakika oda sıcaklığında, karanlıkta bekletilmiştir. Daha sonra örneklerin ve kontrol örneğinin absorbansı 517 nm dalga boyunda spektrofotometre (Shimadzu UV-1208) ile okunmuştur.

Örnek hacimlerine karşılık gelen yüzde inhibisyon değerleri aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır.

$$(\%) = [(A_K - A) / A_K] \times 100$$

A_K: Kontrol örneğinin absorbans değeri

A: Analiz örneğinin absorbans değeri

Örnek hacmine karşılık elde edilen inhibisyon yüzdesi grafiğe geçirilerek % 50 inhibisyon sağlayan miktar belirlenmiştir. IC₅₀ olarak ifade edilen bu değer, mevcut DPPH radikallerinin % 50'sini inhibe etmek için gerekli miktardır. Düşük IC₅₀ değeri yüksek antioksidan aktiviteyi göstermektedir.

3.2.6.8 Toplam fenolik madde tayini

Toplam fenolik madde tayini Singleton ve Rossi (1965) tarafından tanımlanan Folin-Ciocalteu yöntemine göre yapılmıştır. Bu yöntemin ilkesi, fenolik bileşiklerin alkali ortamda Folin-Ciocalteu ayırıcını indirgemesi ve kendilerinin oksitlenmiş forma dönüştüğü bir redoks reaksiyonuna dayanmaktadır. Folin ayırıcı ile muamelenin sonucu oluşan mavi renk, spektrofotometrede 720 nm dalga boyunda şahide karşı okunmuştur. Örnekte ölçülen absorbans değerinin gallik asit cinsinden eşdeğeri olan fenolik bileşik miktarı, gallik asit ile hazırlanmış olan standart kurvenin denkleminde hesaplanmıştır. Örnekteki toplam fenolik bileşik miktarı "mg gallik asit/ L" cinsinden ifade edilmiştir.

100 mL'lik ölçü balonuna konulan 75 mL damıtık su üzerine 1 mL yeterli oranda seyreltilmiş örnek ilave edilmiştir. Daha sonra, 5 mL Folin-Ciocalteu ayırıcı eklenerek balon iyice çalkalanmıştır. 3 dakika kendi haline bırakıldıktan sonra, üzerine 10 mL doymuş sodyum karbonat çözeltisi eklenmiş ve balon damıtık su ile çizgisine tamamlanmıştır. İyice çalkalanan balon içeriği kendi halinde 60 dakika bekletilmiştir. Daha sonra aynı şekilde hazırlanan şahide karşı spektrofotometrede (Shimadzu UV-1208) 720 nm'de absorbansı saptanmıştır.

Örneklerdeki fenolik madde içeriği gallik asit kullanılarak hazırlanan standart eğriden hesaplanmıştır. Bu amaçla 25 mg gallik asit 50 mL absolü etil alkolde çözündürülerek 500 mg/L konsantrasyonda gallik asit stok çözeltisi hazırlanmıştır. Bu stok çözeltilerden 1.0, 2.0, 4.0, 6.0 ve 8.0 mL alınarak her biri 10 mL'lik ölçü balonlarına aktarılmış, balonlar absolü alkol ile çizgisine tamamlanmıştır.

Bu şekilde sırasıyla 50, 100, 200, 300 ve 400 mg gallik asit/L konsantrasyonda çözeltiler hazırlanmıştır. Bu çözeltiler ile 500 mg/L konsantrasyonda hazırlanan stok

çözeltiye örneklere uygulanan analiz aşamaları uygulanmıştır ve yine 720 nm dalga boyunda bu 6 çözeltinin absorbans değerleri saptanmıştır. Bu absorbans değerleri gallik asit konsantrasyonlarına karşı bir grafiğe aktarılmış ve elde edilen verilere doğrusal regresyon analizi uygulanarak gallik asit standart eğrisi ve bu eğriyi tanımlayan eşitliğe ulaşılmıştır (EK 2).

Örnekler için elde edilen absorbans değerleri gallik asit standart eğrisini tanımlayan regresyon eşitliğinde yerine konularak fenolik bileşik miktarı gallik asit cinsinden hesaplanmıştır. Bu değerler, uygulanan seyreltme oranları ile çarpılarak örneklerdeki toplam fenolik madde miktarları saptanmıştır.

3.2.6.9 Renk tayini

Renk tayininde reflektans spektrofotometresi (Minolta CM-3600d, Osaka, Japonya) kullanılmıştır. Örneklerin renklerinin ölçümünde CIE L^* , a^* , b^* sistemi kullanılarak L^* , a^* ve b^* değerleri belirlenmiştir. Spektrofotometre, beyaz seramik plakaya karşı her kullanımdan önce standardize edilmiştir. Renk ölçümünde, 1 cm tabaka kalınlığı olan 10 mL hacimdeki quartz kuvet kullanılmıştır. Işık kaynağı olarak CIE tarafından belirlenen C ışıtıcısından (Illuminant C) yararlanılmıştır. Örneklerin renk ölçümü doğrudan yapılmıştır. Renk ölçümlerinde L^* , a^* , b^* , C^* ve h° değerlerine ait ortalamalar bilgisayar programı kullanılarak hesaplanmıştır.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1 Kara Havuç Suyunun Genel Özellikleri

Çalışmada hammadde olarak kullanılan, konsantreden sulandırılmış kara havuç suyunun ve kıyaslama yapabilmek amacıyla sirke üreten bir işletmeden sulandırılmış olarak temin edilen kara havuç suyunun genel özellikleri belirlenmiştir.

Çalışmada hammadde olarak konsantreden sulandırılmış kara havuç suyu kullanılmıştır. Kara havuç suyuna ait genel özellikler çizelge 4.1’de verilmiştir.

Çizelge 4.1 Çalışmada kullanılan sulandırılmış kara havuç suyuna ilişkin özellikler

| Analizler | Miktar |
|--|---------------|
| pH | 3.72 |
| Asitlik (g/100 mL)* | 2.4 |
| Kuru madde (g/L) | 217.57 |
| İndirgen şeker (g/L) | 49.73 |
| Toplam şeker (g/L) | 94.59 |
| Antioksidan aktivite (IC ₅₀) | 2.90 |
| Toplam fenolik madde (mg gallik asit/L) | 9820 |

* Sitrik asit cinsinden

Sulandırılmış kara havuç suyuna ait reflektans renk değerleri çizelge 4.2’de verilmiştir.

Çizelge 4.2 Sulandırılmış kara havuç suyuna ait reflektans renk değerleri

| | L* | a* | b* | C* | h° |
|------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Kara Havuç Suyu | 0.47 | 1.51 | 0.82 | 1.71 | 28.45 |

Yürütülen denemeye ek olarak, sirke üreten bir işletmeden sulandırılmış olarak temin edilen kara havuç suyunda da analizler yapılmıştır. Bu analizlere ait değerler çizelge 4.3'te verilmiştir.

Çizelge 4.3 İşletmeden temin edilen sulandırılmış kara havuç suyuna ait özellikler

| Analizler | Miktar |
|--|---------------|
| pH | 3.60 |
| Asitlik (g/100 mL) * | 2.4 |
| Kuru madde (g/L) | 132 |
| İndirgen şeker (g/L) | 54.85 |
| Toplam şeker (g/L) | 61.53 |
| Antioksidan aktivite (IC ₅₀) | 4.37 |
| Toplam fenolik madde (mg gallik asit/L) | 5625 |

* Sitrik asit cinsinden

İşletmeden temin edilen sulandırılmış kara havuç suyuna ait reflektans renk değerleri çizelge 4.4'te verilmiştir.

Çizelge 4.4 İşletmeden temin edilen sulandırılmış kara havuç suyuna ilişkin reflektans renk değerleri

| | L* | a* | b* | C* | h° |
|------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Kara Havuç Suyu | 0.14 | 0.62 | 0.17 | 0.74 | 76.56 |

Yapılan çalışmada kara havuç suyunun pH'sı 3.72, asitliği 2.4 g/100 mL bulunurken (Çizelge 4.1); fabrikadan temin edilen kara havuç suyunun pH'sı 3.60, asitliği denemede kullanılan havuç suyununki ile benzer olarak 2.4 g/100 mL bulunmuştur (Çizelge 4.3). Baysal vd. (2013) suda çözünür kuru maddesi 9.10 olan kara havuç suyunun pH'sını 3.85 olarak belirlemiştir. Yapılan başka çalışmalarda Kırca (2004) Briksi 10.75 olan kara havuç suyunun pH'sını 6.02 bulurken; Dereli (2010) Briksi 11.02 olan kara havuç suyunun pH'sını 4.35 olarak bulmuştur.

Yaklaşık 22 Brikse sahip olan kara havuç suyunun toplam indirgen şeker ve toplam şeker miktarları, sırasıyla, 49.73 g/L ve 94.59 g/L olarak hesaplanmıştır (Çizelge 4.1). İşletmeden temin edilen, Briksi yaklaşık 13 olan kara havuç suyunun indirgen şeker ve toplam şeker miktarları, sırasıyla, 54.85 g/L ve 61.53 g/L olarak bulunmuştur (Çizelge 4.3). İki hammadde için kuru madde (Çizelge 4.1 ve 4.3) ve Briks göz önünde bulundurulduğunda toplam şeker miktarı açısından doğrusal bir orantı görülmektedir. Ancak, işletmeden temin edilen kara havuç suyunun toplam şeker miktarı, denemede kullanılan kara havuç suyununkine oranla daha düşük bulunmuştur.

Kırca (2004) yaptığı çalışmada 10.75 brikse sahip olan kara havuç suyunun toplam indirgen şeker ve toplam şeker miktarlarını, sırasıyla, 15.54 g/L ve 49.53 g/L olarak bulmuştur. İçerdikleri kuru maddeler dikkate alındığında bu değerlerle, çalışmamız sonucu elde edilen değerlerin uyumlu olduğu görülmektedir.

Çalışmada kara havuç suyunun toplam fenolik madde içeriği 9820 mg/L, işletmeden temin edilen kara havuç suyununki ise 5625 mg/L olarak bulunmuştur (Çizelge 4.1 ve 4.3). Dereli (2010) 11.02 Brikslik pastörize edilmiş kara havuç suyunun toplam fenolik madde miktarını 3237 mg gallik asit/L olarak; Özkan (2009) suda çözünür kuru madde miktarları 10.98 ve 11.02 olan pastörize edilmemiş ve pastörize edilmiş kara havuç sularında toplam fenolik madde miktarını, sırasıyla, 3512 mg/L ve 3812 mg/L olarak bulmuşlardır. Çalışmada kullanılan kara havuç suyunun daha konsantre olduğu düşünülecek olursa, bulunan değerlerin daha yüksek olmasının beklenen bir sonuç olduğu ortaya çıkmaktadır. Kuru maddeler baz alındığında analizi yapılan iki hammaddeye ait bu değerler arasında doğrusal bir ilişki olduğu görülmektedir (Çizelge 4.1 ve 4.3).

Çalışmada kara havuç sularının L^* , a^* , b^* , C^* ve h° değerleri ölçülmüştür (Çizelge 4.2 ve 4.4). CIE L^* a^* b^* sisteminde L^* değeri aydınlık derecesi (lightness) olarak tanımlanmakta ve bu değer 0 (siyah) ile 100 (beyaz) arasında değişmektedir. Ölçülen L^* değerinin sıfıra, yani siyaha oldukça yakın olduğu görülmektedir. Pozitif a^* değerleri kırmızı renk anlamına gelse de, Özkan (2009) kara havuç suyunun farklı üretim aşamalarında reflektans renk değerlerini (L^* , a^* , b^* , C^* ve h°) ölçtüğü ve bu değerleri,

sırasıyla, 0.06, 0.12, 0.04, 0.13, 0.4 olarak bulduğu çalışmasında, yapılan ölçüm yönteminin siyah havuç suyunun reflektans renk değerlerini (L^* , a^* , b^* , C^* ve h°) belirlemek için uygun olmadığını belirtmiştir. Bu nedenle, reflektans renk değerlerinin, siyah havuç sularının pH'sının antosiyaninlerin en fazla kırmızılık gösterdiği 1.5–2 arasına getirildikten sonra ölçülmesinin daha doğru olacağını ifade etmiştir.

4.2 Kara Havuç Şarabının Genel Özellikleri

Çalışmada kara havuç suyundan alkol fermantasyonu sonucunda kara havuç şarabı elde edilmiştir. Yapılan deneme sonucunda elde edilen bu şaraba ve kıyaslama yapmak amacıyla işletmeden temin edilen kara havuç şarabına ait bazı özellikler belirlenmiştir.

Çalışmada kara havuç suyundan alkol fermantasyonu neticesinde kara havuç şarabı elde edilmiş, üretilen bu şaraba ait analiz sonuçları çizelge 4.5'te verilmiştir.

Çizelge 4.5 Çalışmada kullanılan kara havuç şarabının özellikleri

| Analizler | Miktar |
|--|---------------|
| pH | 3.85 |
| Asitlik (g/100 mL)* | 2.43 |
| Kuru madde (g/L) | 106.22 |
| İndirgen şeker (g/L) | 13.67 |
| Antioksidan aktivite (IC ₅₀) | 3.14 |
| Toplam fenolik madde (mg gallik asit/L) | 9460 |
| Alkol (g/100 mL) | 3.72 |

* Sitrik asit cinsinden

Alkol fermantasyonu sonucu elde edilen kara havuç şarabına ait reflektans renk değerleri çizelge 4.6'da verilmiştir.

Çizelge 4.6 Çalışmada kullanılan kara havuç şarabına ait reflektans renk değerleri

| | L* | a* | b* | C* | h° |
|--------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Kara Havuç Şarabı | 0.40 | 2.23 | 0.42 | 2.32 | 18.99 |

İşletmeden temin edilen kara havuç şarabında bazı analizler yapılmış ve elde edilen değerler çizelge 4.7’de verilmiştir.

Çizelge 4.7 İşletmeden temin edilen kara havuç şarabının özellikleri

| Analizler | Miktar |
|--|---------------|
| pH | 3.65 |
| Asitlik (g/100 mL)* | 2.4 |
| Kuru madde (g/L) | 73.95 |
| İndirgen şeker (g/L) | 6.69 |
| Toplam şeker (g/L) | 13.39 |
| Antioksidan aktivite (IC ₅₀) | 4.39 |
| Toplam fenolik madde (mg gallik asit/L) | 5312.5 |

* Sitrik asit cinsinden

İşletmeden temin edilen kara havuç şarabına ait reflektans renk değerleri çizelge 4.8’de verilmiştir.

Çizelge 4.8 İşletmeden temin edilen kara havuç şarabına ait reflektans renk değerleri

| | L* | a* | b* | C* | h° |
|--------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Kara Havuç Şarabı | 0.19 | 1.02 | 0.24 | 1.14 | 74.67 |

Kara havuç suyunun alkol fermantasyonuna tabi tutulmasıyla elde edilen şarapta analizler yapılmış ve bazı genel özellikleri belirlenmiştir. Alkol fermantasyonu sonucu üretilen kara havuç şarabında kuru madde miktarı 106.22 g/L bulunurken, işletmeden

temin edilen kara havuç şarabında 73.95 g/L olarak bulunmuştur (Çizelge 4.5 ve 4.7). Aynı şekilde üretilen kara havuç şarabı ve işletmeden temin edilen kara havuç şarabına ait indirgen şeker miktarları, sırasıyla, 13.67 g/L, 6.69 g/L olarak bulunmuştur (Çizelge 4.5 ve 4.7). Hem denemede kullanılan kara havuç şarabında, hem de işletmeden temin edilen kara havuç şarabında kuru madde ve indirgen şeker miktarı açısından, başlangıçtaki havuç sularına göre bir azalış gerçekleşmiştir. Kara havuç şarabının kuru madde miktarında % 51.18, toplam indirgen şeker miktarında % 72.51 oranında bir azalma gerçekleşmiştir. Aynı şekilde işletmeden temin edilen kara havuç şarabının kuru madde miktarında % 43, indirgen şeker miktarında % 87.8 oranında bir azalma gerçekleşmiştir. Benzer şekilde, Budak'ın (2012) sirke üretmek üzere üzüm suyundan elde ettiği kırmızı şaraplarda kuru maddenin 284.8 g/L'den 25.80 g/L'ye düştüğü belirtilmektedir.

Üretilen kara havuç şarabının pH değeri 3.85, işletmeden temin edilen kara havuç şarabının pH değeri 3.65 olarak ölçülmüştür (Çizelge 4.5 ve 4.7). Titrasyon asitlik değerleri birbirine çok yakın olarak, üretilen kara havuç şarabında 2.43 g/100 mL, işletmeden temin edilen kara havuç şarabında 2.4 g/100 mL bulunmuştur (Çizelge 4.5 ve 4.7). Her iki kara havuç şarabının pH değerinde kara havuç sularına göre çok az bir yükselme gözlenirken, asitlik değerlerinde kayda değer bir değişiklik gözlenmemiştir. Kelebek vd. (2010) öküzgözü üzümünden ürettikleri kırmızı şaraplarda pH artışının olduğunu belirtmişlerdir.

Alkol fermantasyonu süresince toplam fenolik madde ve antioksidan aktivitede çok küçük bir azalma söz konusudur. Kara havuç şarabının toplam fenolik madde içeriği gallik asit cinsinden 9460 mg/L bulunmuştur (Çizelge 4.5). Alkol fermantasyonunun gerçekleştiği bu aşamada, hammaddeye oranla büyük bir değişiklik görülmemektedir. Aynı durum antioksidan aktiviteyi belirlemede kullanılan IC₅₀ değeri için de geçerlidir. Düşük IC₅₀ değeri yüksek antioksidan aktiviteyi göstermektedir. Denemede kullanılan kara havuç suyu ve kara havuç şarabının IC₅₀ değerleri arasında çok küçük bir farklılık olması nedeniyle antioksidan aktivitenin azaldığı söylenebilmektedir. Ancak, işletmeden temin edilenlerde bu miktar yok denecek kadar az olduğu için antioksidan aktivitede belirgin bir değişikliğin gözlenmediği söylenebilir. Budak (2012) öküzgözü

üzümünden üretilen şaraplarda fenolik madde ve antioksidan aktiviteyi araştırdığı çalışmasında, üzüm sırasında gallik asit cinsinde 881 mg/L olan fenolik madde miktarının, pembe şarapta 783.08 mg/L'ye azaldığını belirtmiştir. Toplam fenolik madde miktarlarının şıra ve şarapta birbirine benzer ve düşük düzeyde olduğunu ifade etmiştir. Aynı şekilde, antioksidan aktivitenin de mayşe fermantasyonu uygulanmayan pembe şarapta şıra örneğine benzer bulunduğunu söylemiştir.

4.3 Asetik Asit Fermantasyonunun İzlenmesi

Yavaş yöntem kullanılarak kara havuç suyundan üretilen şarapta asetik asit fermantasyonunun takibi 5'er gün arayla yapılan pH ve titrasyon asitliğinin ölçülmesiyle belirlenmiştir. Çizelge 4.9'da pH'ya ait değerler, Çizelge 4.10'da ise asitlik takibine ait değerler verilmiştir.

Yapılan çalışmada 30 °C'de inkübasyona bırakılan örneklerde 5. günden sonra zar oluşumu gözlenmiş ve asetik asit fermantasyonu 35. günde sonlandırılmıştır. Şahin vd. (1977) kuru üzüm kullanarak yavaş yöntemle ürettikleri sirkelerde, asetik asit fermantasyonunun 7. gününde tüm örneklerde zar oluştuğunu gözlemlemişler ve sıcaklığın değişken olması nedeniyle sürecin uzun olduğunu belirtmişlerdir. Ünal (2007) Dimrit üzümünden 3 paralelli olarak sirke ürettiği çalışmasında, asetik asit fermantasyonunun 8. gününde tüm örneklerin yüzeyinde zar oluştuğunu, fermantasyonun denemelerden ikisinde 37 gün, bir tanesinde ise 47 gün sürdüğünü belirtmiştir.

Yavaş yöntem kullanılarak gerçekleştirilen asetik asit fermantasyonunda alkol miktarı % 0.5'in (v/v) altına düştüğünde fermantasyon sonlandırılmıştır. Şahin vd. (1977) kuru üzümde elde ettikleri sirkelerde hacim olarak % 0.10-0.70 arasında alkol bulunduğunu belirtmişlerdir.

4 farklı aşılama yapılan ve 3 tekerrürle yürütülen çalışmada üretilen sirke gruplarının pH değerlerinde net bir artış ya da azalıştan söz etmek mümkün değildir (Çizelge 4.9). Artış ve azalışlar gruplar arasında farklılık göstermekte ise de tekerrürler arasında bir

paralellik bulunmaktadır. Başlangıç ve bitiş olarak belirlenen 0. ve 35. güne ait pH değerleri arasında çok büyük bir farklılık kaydedilmemiştir.

Alkol, elma, üzüm ve karışık olarak aşılanan örneklerin toplam asitlik değerlerinde fermantasyonun sonlandırıldığı 35. güne kadar bir artış gözlenmektedir. Kara havuç suyunun asitliği yüksek olduğu için başlangıç asitlik değerlerinin yüksek olmasının hammadde kaynaklı olduğu söylenebilir. Başlangıç asitlikleri ortalama olarak ifade edilecek olursa; elma sirkesi aşılananlarda 2.45 g/100 mL, karışık olarak aşılama yapılan sirkelerde 2.9 g/100 mL, üzüm sirkesi aşılanalarda 3.39 g/100 mL ve alkol sirkesi aşılananlarda 3.40 g/100 mL'dir. Başlangıç asitliği en düşük olan elma sirkesi aşılanmış örnekler iken; en yüksek olan alkol sirkesi ve üzüm sirkesi aşılanmış olan örneklerdir. Asetik asit fermantasyonun sonlandırıldığı 35. gün asitlikleri de ortalama olarak ifade edilecek olursa, elma sirkesi aşılananlarda 6.28 g/100 mL, karışık olarak aşılama yapılan sirkelerde 6.53 g/100 mL, üzüm sirkesi aşılananlarda 6.78 g/100 mL ve alkol sirkesi aşılananlarda 6.91 g/100 mL'dir. Ulaşılan asitlik miktarının, aynı şekilde, en düşük elma sirkesi aşılanan örneklerde; en yüksek, alkol sirkesi aşılanan örneklerde olduğu görülmektedir (Çizelge 4.10). Asitlikte meydana gelen artış grupları arasında kıyaslanacak olursa, en fazla artışın elma sirkesi aşılanan örneklerde olduğu görülmektedir. Bunu, karışık olarak aşılanan örnekler izlerken, alkol ve üzüm sirkesi aşılanan örneklerdeki artış en sonda yer almış ve birbiriyle çok yakın olduğu görülmüştür. Asetik asit fermantasyonu boyunca tüm örneklerde asitliğin 5. ve 10. günler arasında en fazla artış gösterdiği belirlenmiştir.

Çizelge 4.9 Asetik asit fermantasyonu süresince elde edilen pH değerleri

40

| Örnek Adı | pH | | | | | | | |
|-----------|--------|--------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| | 0. Gün | 5. Gün | 10. Gün | 15. Gün | 20. Gün | 25. Gün | 30. Gün | 35. Gün |
| A1 | 3,72 | 3,69 | 3,57 | 3,59 | 3,60 | 3,66 | 3,67 | 3,68 |
| A2 | 3,73 | 3,69 | 3,59 | 3,59 | 3,62 | 3,70 | 3,71 | 3,70 |
| A3 | 3,74 | 3,70 | 3,59 | 3,61 | 3,63 | 3,69 | 3,70 | 3,71 |
| E1 | 3,70 | 3,79 | 3,70 | 3,66 | 3,64 | 3,73 | 3,76 | 3,74 |
| E2 | 3,69 | 3,80 | 3,69 | 3,66 | 3,65 | 3,74 | 3,78 | 3,76 |
| E3 | 3,71 | 3,80 | 3,71 | 3,67 | 3,65 | 3,76 | 3,78 | 3,75 |
| K1 | 3,62 | 3,71 | 3,62 | 3,65 | 3,65 | 3,72 | 3,66 | 3,71 |
| K2 | 3,64 | 3,71 | 3,64 | 3,63 | 3,66 | 3,73 | 3,74 | 3,73 |
| K3 | 3,63 | 3,71 | 3,63 | 3,65 | 3,65 | 3,73 | 3,74 | 3,73 |
| U1 | 3,78 | 3,68 | 3,61 | 3,59 | 3,58 | 3,69 | 3,66 | 3,72 |
| U2 | 3,80 | 3,69 | 3,61 | 3,59 | 3,58 | 3,70 | 3,68 | 3,70 |
| U3 | 3,79 | 3,67 | 3,61 | 3,60 | 3,59 | 3,68 | 3,67 | 3,69 |

Çizelge 4.10 Asetik asit fermantasyonu süresince elde edilen asitlik değerleri

| Örnek Adı | ASİTLİK* (g/100 mL) | | | | | | | |
|-----------|---------------------|--------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| | 0. Gün | 5. Gün | 10. Gün | 15. Gün | 20. Gün | 25. Gün | 30. Gün | 35. Gün |
| A1 | 3,38 | 3,90 | 5,40 | 6,00 | 6,38 | 6,41 | 6,79 | 7,10 |
| A2 | 3,45 | 3,75 | 5,32 | 5,74 | 5,81 | 6,00 | 6,23 | 6,53 |
| A3 | 3,38 | 3,53 | 5,29 | 5,93 | 6,15 | 6,34 | 6,71 | 7,09 |
| E1 | 2,55 | 3,00 | 4,28 | 5,18 | 5,52 | 5,89 | 5,93 | 6,60 |
| E2 | 2,40 | 3,11 | 4,20 | 5,25 | 5,59 | 5,59 | 5,74 | 6,15 |
| E3 | 2,40 | 3,11 | 4,16 | 5,36 | 5,66 | 5,66 | 6,08 | 6,08 |
| K1 | 2,96 | 3,60 | 5,06 | 5,44 | 5,78 | 5,93 | 6,08 | 6,56 |
| K2 | 2,85 | 3,56 | 4,95 | 5,51 | 5,93 | 6,0 | 6,15 | 6,23 |
| K3 | 2,89 | 3,56 | 5,06 | 5,36 | 5,55 | 6,23 | 6,38 | 6,79 |
| U1 | 3,38 | 4,05 | 5,10 | 5,78 | 6,08 | 6,34 | 6,53 | 6,53 |
| U2 | 3,38 | 3,83 | 4,95 | 5,81 | 6,15 | 6,23 | 6,64 | 6,75 |
| U3 | 3,41 | 3,83 | 5,10 | 5,81 | 6,19 | 6,41 | 6,71 | 7,05 |

* Asetik asit cinsinden

4.4 Kara Havuç Sirkesinin Genel Özellikleri

Kara havuç suyunun alkol fermantasyonu neticesinde elde edilen alkolün, asetik aside dönüşümüyle A, E, K ve U harfleriyle kodlanan, sırasıyla alkol, elma, karışık (elma ve üzüm) ve üzüm sirkelerinin aşılmasıyla 4 farklı çeşit sirke elde edilmiştir. Çizelge 4.11’de sirkelere ait pH ve asitlik (g/100 mL) değerleri verilmiştir.

Çizelge 4.11 Çalışmada üretilen sirkelere ait pH ve asitlik değerleri

| Örnek | pH | Asitlik* (g/100mL) | Örnek | pH | Asitlik* (g/100mL) |
|-------|------|-----------------------|-------|------|-----------------------|
| A1 | 3.68 | 7.10 | K1 | 3.71 | 6.56 |
| A2 | 3.70 | 6.53 | K2 | 3.73 | 6.23 |
| A3 | 3.71 | 7.09 | K3 | 3.73 | 6.79 |
| E1 | 3.74 | 6.60 | U1 | 3.72 | 6.53 |
| E2 | 3.76 | 6.15 | U2 | 3.70 | 6.75 |
| E3 | 3.75 | 6.08 | U3 | 3.69 | 7.05 |

* Asetik asit cinsinden

Elde edilen kara havuç sirkelerinin pH ve asitlik açısından aralarında büyük farklılıklar görülmemektedir. En yüksek pH elma sirkesinin aşılandığı örneklerde görülürken (ortalama 3.75), alkol ve üzüm sirkesinin aşılandığı örneklerin pH değerleri birbirine çok yakındır. Asetik asit fermantasyonu 35 günün ardından sonlandırılmış, sirkelerde asitlik 6.15-7.10 g/100 mL değerlerine ulaşmıştır. En düşük asitliğe elma sirkesi aşılanmış örneklerde (ortalama 6.28 g/100 mL) rastlanılmışken; en yüksek asitlik alkol sirkesi aşılanmış örneklerde (ortalama 6.91 g/100 mL) elde edilmiştir. (Çizelge 4.11). Sirkeleşme sonunda ulaşılan bu asitlik değerleri, başlangıç asitlikleriyle de paralellik göstermektedir. Ünal (2007) 3 paralelli yürüterek üzümünden sirke ürettiği çalışmasında, fermantasyon sonrası asitliğin, sırasıyla 5.79 g/100 mL, 5.90 g/100 mL ve 6.59 g/100 mL’ye ulaştığını belirtmiştir.

Kara havuç suyundan elde edilen sirkelere ait bazı analitik özellikler belirlenmiş ve izelge 4.12’de verilmiştir. Sirkelere ait reflektans renk değerleri ise izelge 4.13’te verilmiştir.

Çizelge 4.12 Kara havuç sirkelerinin genel özellikleri

| rnek Adı | Kuru madde (g/L) | İndirgen şeker (g/L) | Toplam fenolik madde (mg gallik asit/L) | Antioksidan aktivite (IC₅₀) |
|------------------|-------------------------|-----------------------------|--|---|
| A1 | 64.44 | 17.47 | 7490 | 3.17 |
| A2 | 69.37 | 18.33 | 7690 | 3.26 |
| A3 | 68.14 | 17.53 | 7680 | 3.19 |
| E1 | 69.64 | 22.21 | 6930 | 3.89 |
| E2 | 64.42 | 22.55 | 6540 | 3.67 |
| E3 | 61.20 | 20.44 | 6450 | 4.02 |
| K1 | 65.01 | 18.61 | 7570 | 3.33 |
| K2 | 63.65 | 19.99 | 7700 | 3.27 |
| K3 | 66.66 | 19.42 | 7480 | 3.67 |
| U1 | 58.75 | 17.74 | 7890 | 3,52 |
| U2 | 59.25 | 17.31 | 7630 | 3.36 |
| U3 | 60.29 | 16.75 | 7640 | 3.26 |

Çizelge 4.13 Kara havuç sirkelerine ait reflektans renk değerleri

| Örnek | L* | a* | b* | C* | h° |
|-------|------|------|------|------|-------|
| A1 | 0.30 | 1.67 | 0.31 | 1.74 | 95.05 |
| A2 | 0.24 | 1.34 | 0.25 | 1.39 | 77.64 |
| A3 | 0.20 | 1.11 | 0.21 | 1.16 | 64.70 |
| E1 | 0.17 | 0.96 | 0.18 | 1.00 | 55.46 |
| E2 | 0.16 | 0.82 | 0.17 | 0.89 | 64.09 |
| E3 | 0.15 | 0.72 | 0.16 | 0.81 | 74.54 |
| K1 | 0.14 | 0.62 | 0.15 | 0.75 | 84.09 |
| K2 | 0.13 | 0.57 | 0.14 | 0.68 | 76.44 |
| K3 | 0.12 | 0.52 | 0.11 | 0.64 | 92.57 |
| U1 | 0.12 | 0.49 | 0.12 | 0.62 | 90.23 |
| U2 | 0.11 | 0.47 | 0.11 | 0.58 | 83.79 |
| U3 | 0.11 | 0.44 | 0.12 | 0.56 | 82.83 |

Üretilen sirkelerin kuru madde miktarları 59.25-69.64 g/L arasında değişmektedir (Çizelge 4.12). En düşük kuru madde üzüm sirkesi ile aşılınmış örneklerde (ortalama 59.43 g/L, sonra sırasıyla, elma sirkesi ile aşılınmış örneklerde (ortalama 65.09 g/L), elma ve üzüm sirkesi ile karışık olarak aşılınmış örneklerde (ortalama 65.11 g/L), en yüksek kuru madde miktarı ise alkol sirkesi ile aşılınmış örneklerde (ortalama 67.32 g/L) elde edilmiştir. Kara havuç şarabından asetik asit fermantasyonu sonucu elde edilen sirkelerin kuru maddelerinde düşüş gözlemlenmiştir. Kara havuç şarabının kuru maddesine oranla sirkelerin kuru maddesinde % 34-44 arasında bir azalma gerçekleşmiştir.

Çalışmada sonucu elde edilen sirkelerin toplam fenolik madde miktarları gallik asit cinsinden 6450-7890 mg/L arasında değişmektedir (Çizelge 4.12). Toplam fenolik madde miktarına bakıldığında, en yüksek değer gallik asit cinsinden, ortalama 7720 mg/L ile üzüm sirkesi aşılınan örneklerde olduğu görülmektedir. Alkol sirkesi ile aşılınan örneklerde ve karışık olarak adlandırılan elma-üzüm sirkesinin karışımı ile aşılınmış örneklerin fenolik madde miktarı, birbirine yakın olmakla birlikte, sırasıyla,

ortalama 7620 mg/L ve 7583.3 mg/L olarak hesaplanmıştır. En düşük toplam fenolik madde miktarı ise ortalama 6640 mg/L ile elma sirkesi aşıl原因mış örneklerde bulunmuştur.

Yapılan çalışma sonrasında, üretilen sirkelere ait veriler incelendiğinde toplam fenolik madde miktarında ve antioksidan aktivitede, kara havuç şarabındaki değerlere kıyasla, bir azalmanın meydana geldiği görülmüştür. Toplam fenolik madde miktarlarında gerçekleşen azalma, aşıl原因anan sirke çeşitlerine göre değişmekle birlikte % 16 ile % 31 arasında meydana gelmiştir. En çok azalış % 26-31 ile elma sirkesi aşıl原因anan örneklerde gözlenirken, en az değişim % 16-19 arasında azalışın gözleendiği üzüm sirkesi aşıl原因anan örneklerde gerçekleşmiştir. Andlauer vd. (2000) asertifikasyon sürecinin toplam fenolik madde miktarında azalmaya yol açtığını belirtmişlerdir. Ürettikleri elma, kırmızı şarap ve beyaz şarap sirkelerinde yaptıkları analiz sonucu sirkelerin toplam polifenol miktarlarında azalış gerçekleştiğini ifade etmişlerdir. En fazla azalışın % 40'lık bir azalışla elma sirkesinde gerçekleştiğini, en az azalışın, sırasıyla, % 13 ve % 8 ile kırmızı şarap ve beyaz şarap sirkesinde gerçekleştiğini belirtmişlerdir.

Budak ve Güzel-Seydim (2010a) üzüm suyu, üzüm şarabı, geleneksel ve endüstriyel yöntemle ürettikleri sirkelerde toplam fenolik madde miktarlarını belirlemişlerdir. Üzüm suyu ve kırmızı şarapta toplam fenolik madde miktarı, sırasıyla, 1493.66 mg/L ve 3192.33 mg/L olarak bulunurken; kırmızı şaraptaki fenolik madde miktarının beyaz şaraba göre çok fazla olduğunu ilave etmişlerdir. Geleneksel ve endüstriyel yöntemle ürettikleri üzüm sirkelerinde toplam polifenol miktarının üzüm suyu ve şarapta buldukları değerlerden 2690 mg/L ve 2461 mg/L'ye düştüğünü belirtmişlerdir. Aynı şekilde geleneksel ve endüstriyel olmak üzere iki farklı yolla ürettikleri sirkelerde antioksidan aktivitenin de azaldığını gözlemlemişlerdir.

4.5 Satışa Sunulabilir Özellikteki Sirkelerin Özellikleri

Yapılan çalışmada üretilen sirkelerdeki toplam asitliklerin, satışa sunulabilir sirkelerde olması gereken 4 g/100 mL'ye kadar sulandırılması sonucu elde edilecek pH, kuru madde, toplam indirgen şeker ve toplam fenolik madde miktarları hesaplanmıştır. Hesaplama sonucu elde edilen veriler çizelge 4.14'te verilmiştir.

Çizelge 4.14 Satışa sunulabilir özellikteki kara havuç sirkelerine ait değerler

| Örnek Adı | pH | Kuru madde (g/L) | İndirgen şeker (g/L) | Toplam fenolik madde (mg gallik asit/L) |
|-----------|------|------------------|----------------------|---|
| A1 | 3.68 | 36.30 | 6.98 | 4219.72 |
| A2 | 3.70 | 42.49 | 11.23 | 4710.57 |
| A3 | 3.71 | 38.44 | 9.89 | 4332.86 |
| E1 | 3.74 | 42.21 | 13.46 | 4200.00 |
| E2 | 3.76 | 41.90 | 14.67 | 4253.66 |
| E3 | 3.75 | 40.26 | 13.45 | 4243.42 |
| K1 | 3.71 | 39.64 | 11.35 | 4615.85 |
| K2 | 3.73 | 40.87 | 12.83 | 4943.82 |
| K3 | 3.73 | 39.27 | 11.44 | 4406.48 |
| U1 | 3.72 | 35.99 | 10.56 | 4833.08 |
| U2 | 3.70 | 35.12 | 10.26 | 4521.78 |
| U3 | 3.69 | 34.21 | 9.50 | 4334.75 |

Kara havuçtan üretilen sirkelerin asitlik değerleri 4 g/100 mL olacak şekilde sulandırılmaları sonucu elde edilen çizelgedeki değerler ile sirke bileşimine ilişkin kaynak bilgilerinin kıyaslamaları daha kolay yapılabilecektir.

Sirke üreten bir işletmeden temin edilen satışa sunulabilir nitelikteki kara havuç sirkesinin analizi yapılmış, elde edilen değerler çizelge 4.15'te verilmiştir.

Çizelge 4.15 İşletmeden temin edilen kara havuç sirkesinin özellikleri

| Analizler | Miktar |
|--|---------------|
| pH | 3.77 |
| Asitlik (g/100 mL)* | 4 |
| Kuru madde (g/L) | 35.13 |
| İndirgen şeker (g/L) | 6.26 |
| Toplam şeker (g/L) | 10.35 |
| Antioksidan aktivite (IC ₅₀) | 6.81 |
| Toplam fenolik madde (mg gallik asit/L) | 3800 |

* Asetik asit cinsinden

Çizelge 4.16 İşletmeden temin edilen kara havuç sirkesine ait reflektans renk değerleri

| | L* | a* | b* | C* | h° |
|---------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Kara Havuç Sirkesi | 0.24 | 1.27 | 0.33 | 1.40 | 71.52 |

Yavaş yöntem uygulanarak elde edilen 4 farklı grup kara havuç sirkesinin pH değerleri 3.68-3.76 arasında değişmektedir. Fabrikadan temin edilen kara havuç sirkesinin pH'sı ise bu değerlere yakın olacak şekilde 3.77 olarak bulunmuştur (Çizelge 4.14 ve 15). Ünal (2007) üzümünden ürettiği şarap sirkelerinde pH'nın 2.68-2.85 arasında değiştiğini belirtirken; Akbaş (2008) çalışmasında üzüm sirkelerinde pH'nın 2.63 ile 3.27 arasında değiştiğini belirtmiştir. Gerbi vd. (1998) elma sirkelerinde pH'nın ortalama değerinin 3.00 olduğunu söylemişlerdir. Kara havuç sirkelerinde pH değerlerinin diğer sirkelerin pH değerlerinden belirgin bir şekilde yüksek olmasının nedeni, kara havuç sirkelerinin kuru madde oranlarının yüksek olması, dolayısıyla bu yüksek kuru madde bileşiminde daha fazla tamponlama özelliğine sahip bileşenlerin bulunması ile açıklanabilir.

Üretilen sirkelerin kuru madde miktarları 34.21 ile 42.49 g/L arasında değişmektedir (Çizelge 4.14). Fabrikadan temin edilen kara havuç sirkesinde ise kuru madde miktarının 35.13 g/L olduğu görülmektedir (Çizelge 4.15). Şahin ve Kılıç (1981) kuru üzümünden üretilen sirkelerde kuru maddenin 7.28-18.08 g/L arasında; Akbaş (2008) 11 adet üzüm sirkesinde kuru maddenin 8.75-17.5 g/L arasında; Ünal (2007) üzümünden ürettiği sirkelerin kuru madde miktarını 10.85-12.60 g/L arasında değiştiğini belirtmişlerdir. İşletmenin satışa sunduğu kara havuç sirkesiyle çalışmada üretilen sirkelerin kuru madde miktarları örtüşse de, bu değerlerin üzüm sirkesinden çok yüksek olduğu görülmektedir.

Antioksidan aktivite ve toplam polifenol içeriklerinde gözlenen azalış bakımından üretilen sirkeler ve işletmeden temin edilen sirkenin paralellik gösterdiği görülmektedir. Kara havuç şarabıyla kıyaslandığında antioksidan aktiviteyi gösteren IC₅₀ değerinin arttığı görülmektedir (Çizelge 4.14 ve 4.15). IC₅₀ değeri ile antioksidan aktivite arasında ters orantı söz konusudur. Yüksek IC₅₀ değeri düşük antioksidan aktiviteyi gösterdiği için sirkelerin antioksidan aktivitesinde bir azalma meydana gelmiştir.

Üretilen sirkelerde toplam polifenol miktarı gallik asit cinsinden 4200.00-4943.82 mg/L arasında değişirken işletmeden temin edilen kara havuç sirkesinde 3800 mg/L olarak bulunmuştur (Çizelge 4.14 ve 4.15). Denemede üretilen sirkelerdeki toplam fenolik madde miktarları işletmeden temin edilen sirkedeki değerden daha yüksek belirlenmiştir. Bu farklılık, sirkelerin üretiminde kullanılan kara havuç sularının farklı olmasından kaynaklanabilir. Dávalos vd. (2005) şarap sirkesinde üzüm suyuna oranla antioksidan aktivitenin ve toplam polifenol miktarının azaldığını belirtmişlerdir. Şarap sirkelerinde toplam polifenol içeriğinin 306-867 mg/L arasında olduğunu ifade etmişlerdir. Hallaç Türk vd. (2009) sirkelerde toplam polifenol miktarının 198.19 mg/L olduğunu söylemişlerdir. Verzelloni vd. (2007) geleneksel balsamik sirke de antioksidan aktivite ve fenolik içeriğin kırmızı şaraba göre daha düşük olduğunu ortaya koymuşlardır. Aynı zamanda şarap ve sirkelerde antioksidan kapasitenin fenolik içerikle yüksek oranda ilişkili olduğunu saptamışlardır. Budak vd. (2014) toplam polifenol miktarının elma sirkesinde 400-1000 mg/L arasında, üzüm sirkesinde 2000-3000 mg/L arasında ve Sherry sirkesinde 200-1000 mg/L arasında değiştiğini aktarmaktadır. Tüm

bu değerler göz önünde bulunduruluğunda, kara havuç sirkesinin diğer sirkelere oranla çok daha yüksek polifenol içeriğine sahip olduğu ortaya çıkmaktadır. Bu yüksek polifenol içeriği, kara havuçta toplam fenoliklerin daha yüksek olması nedeniyle kullanılan hammaddeden kaynaklanmakta olup; ayrıca, kara havuç sirkesindeki kuru maddenin yüksek olması nedeniyle, toplam fenoliklerin miktarı da daha fazla olmaktadır.

5. SONUÇ

Kara havuçtan sirke üretiminin amaçlandığı bu çalışmada, hammadde olarak kullanılan konsantreden, son ürün kara havuç sirkesine kadar üretim aşamalarında genel özellikler belirlenerek, üretim süreci değerlendirilmiştir. Bu amaçla; kara havuç konsantresi sulandırılarak alkol fermantasyonuna uğratılmış, elde edilen kara havuç şarabı 4 farklı sirke ile aşlanarak asetik asit fermantasyonuna bırakılmış; üretimin seyri belli aralıklarla alınan örneklerde pH ve toplam asitlik ölçümü ile izlenmiştir. Kara havuç suyunun, ara ürün şarabın ve üretilen sirkelerin pH, titrasyon asitliği, kuru madde, indirgen şeker, toplam şeker, antioksidan aktivite, toplam fenolik madde gibi temel analitik özellikleri ve reflektans renk değerleri belirlenerek, yeni bir ürün olan kara havuç sirkesinin genel değerlendirilmesi yapılmıştır.

Çalışmanın genel sonuçları aşağıdaki şekilde özetlenebilir:

1. Konsantrenin sulandırılması ile hazırlanan kara havuç suyunun (22 Bx) pH'sı 3.72, toplam asitliği 2.4 g/100 mL olarak belirlenmiştir. Alkol fermantasyonu sonucu elde edilen şarapta benzer pH ve asitlik değerleri ölçülmüştür.
2. Alkol fermantasyonu sonucunda kara havuç suyunun kuru maddesi % 51 (217.5 g/L' den 106.22 g/L'ye), indirgen şeker miktarı % 72.5 (49.73 g/L'den 13.67 g/L'ye) azalmış, 3.72 g/100 mL etil alkol oluştuğu gözlenmiştir.
3. Yavaş yöntemle 30 °C'de 35 gün sürdürülen asetik asit fermantasyonu sonucunda üretilen kara havuç sirkelerinin pH değerlerinde (3.68-3.76) önemli bir değişiklik gözlenmemiş; toplam asitlik değerleri, aşılandıkları farklı sirke grupları arasında benzerlik gösterecek biçimde, 6.08-7.10 g/100 mL aralığında değişmiştir.
4. Üretilen sirkelerin kuru madde miktarları, aşılama kullanılan farklı sirkelere bağlı olarak. 59.25-69.64 g/L arasında değişmektedir.

5. Üretilen sirkelerin toplam fenolik madde miktarları 6450-7890 mg/L arasında değişmekte olup; aşılama kullanılan farklı sirkeler arasında önemli bir farklılık gözlenmiştir.
6. Kara havuç şarabındaki değerlerle kıyaslandığında asetik asit fermantasyonu sonucunda üretilen sirkelerin toplam fenolik madde miktarlarında, aşılama kullanılan sirke çeşidine bağlı olarak % 16-31 arasında azalma görülmüştür. Benzer azalma, antioksidan aktivitede de görülmektedir.
7. Üretilen kara havuç sirkelerine ait genel özelliklerin, diğer sirkeler ile kıyaslanmasının daha gerçekçi yapılabilmesi amacıyla, sirkeler satışa sunulabilir sirkelerde olması gereken 4 g/100 mL asitliğe kadar sulandırılarak; pH, kuru madde, indirgen şeker ve toplam fenolik madde içerikleri yönünden değerlendirilmiştir. Bu bağlamda; % 4 asit içeren kara havuç sirkelerinde pH 3.68-3.76, toplam kuru madde 34.21-42.49 g/L, indirgen şeker 6.98-14.67 g/L, toplam fenolik madde 4200.0- 4943.8 mg gallik asit/L arasında değişmektedir.
8. Kara havuç sirkelerinin toplam fenolik madde içeriklerinin, diğer sirkelerinkine oranla çok yüksek olması dikkate değer bir bulgudur. Bu yüksek içerik, kara havuçta toplam fenoliklerin daha yüksek olması nedeniyle kullanılan hammaddeden kaynaklanmaktadır.

KAYNAKLAR

- Akbaş, M. 2008. Ülkemizde üretilen üzüm sirkelerinin bileşimleri ve gıda mevzuatına uygunlukları üzerine bir araştırma. Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, Adana, 58.
- Akbaş, M. ve Cabaroğlu, T. 2010. Ülkemizde üretilen bazı üzüm sirkelerinin bileşimleri ve gıda mevzuatına uygunlukları üzerine bir araştırma. Gıda, 35(3), 183-188.
- Aktan, N. ve Yıldırım, H.K. 2011. Sirke Teknolojisi, Güncelleştirilmiş III. Baskı. Sidaş Medya Ltd. şti., İzmir, 83.
- Alasalvar, C., Grigor, J.M., Zhang, D., Quantrick, P. C. and Shadidi, F. 2001. Comparison of volatiles, phenolics, sugars, antioxidant vitamins, and sensory quality of different colored carrot varieties. J. Agric. Food Chem, 49, 1410-1416.
- Algarra, M., Fernandes, A., Mateus, N., de Freitas, V., Esteves da Silva, J.C.G. and Casado, J. 2014. Anthocyanin profile and antioxidant capacity of black carrots (*Daucus carota* L. ssp. *Sativus* var. *atrorubens* Alef.) from Cuevas Bajas, Spain. Journal of Food Composition and Analysis, 33, 71–76.
- Andlauer, W., Stumpf, C. and Fürst, P. 2000. Influence of the acetification process on phenolic compounds. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 48(8), 3533-3536.
- Baysal, T., Demirdöven, A. ve Ergün, A.R. 2013. Kara havuç suyu üretiminde elektrol plazmoliz ve mikrodalga uygulamalarının verim ve kalite özellikleri üzerine etkileri. Gıda, 38(5), 291-298.
- Budak, N.H. 2012. Öküzgözü üzümünden üretilen pembe ve kırmızı şaraplarda mayşe fermantasyonunun bazı kimyasal özelliklerle antioksidan aktivite üzerine etkisi. Gıda, 37(1), 17-23.
- Budak, H. N. and Güzel-Seydim, Z.B. 2010a. Antioxidant activity and phenolic content of wine vinegars produced by two different techniques. Journal of the Science of Food and Agriculture, 90(12), 2021-2026.
- Budak, N. ve Güzel-Seydim, Z.B. 2010b. Sirke üretimi ve bazı fonksiyonel özellikleri. Gıda Teknolojisi, 14(11), 85-88.
- Budak, N. H., Aykin, E., Seydim, A. C., Greene, A. K. and Guzel-Seydim, Z. B. 2014. Functional properties of vinegar. Journal of Food Science, 79(5), 757-764.
- Cejudo-Bastante, M. J., Durán-Guerrero, E., Natera-Marín, R., Castro-Mejías, R. and García-Barroso, C. 2013. Characterisation of commercial aromatised

- vinegars: phenolic compounds, volatile composition and antioxidant activity. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 93(6), 1284-1302.
- Cirlini, M. 2008. Development of new analytical methods for the characterization, authentication and quality evaluation of Balsamic vinegar of Modena. Doctoral dissertation, Università degli Studi di Parma, Dipartimento di Sanità Pubblica.
- Dávalos, A., Bartolomé, B. and Gómez-Cordovés, C. 2005. Antioxidant properties of commercial grape juices and vinegars. *Food Chemistry*, 93(2), 325-330.
- Degirmenci, H., Karapinar and M., Karabiyikli, S. 2012. The survival of *E. coli* O157:H7, *S. Typhimurium* and *L. monocytogenes* in black carrot (*Daucus carota*) juice. *International Journal of Food Microbiology*, 153, 212–215.
- Dereli, U. 2010. Siyah havuç suyu konsantresi üretimi ve depolanması sürecinde fenolik maddelerdeki değişimler ve bu değişimlerin antioksidan aktivite ile ilişkisi. Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, Ankara, 69.
- Emde, F. 2014. Vinegar. Ullmann' s Encyclopedia of Industrial Chemistry.1-24.
- Ersus, S. ve Yurdagel, U. 2006. Microencapsulation of anthocyanin pigments of black carrot (*Daucus carota* L.) by spray drier. *Journal of Food Engineering*, 80, 805-812.
- Forouchi, E. and Gunn, D. J. 1983. Some effects of metal ions on the estimation of reducing sugars in biological media. *Biotechnol. Bioeng.*, 25, 1905-1911.
- Gerbi, V., Zeppa, G., Beltramo, R., Carnacini, A. and Antonelli, A. 1998. Characterisation of White vinegars of different sources with artificial neural networks. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 78(3), 417-422.
- Hallaç-Türk, F., Aşçı, Ö., Babalık, Z. ve Göktürk-Baydar, N. 2009. Kırmızı üzüm suyu ile sirkenin fenolik bileşik içerikleri ve antioksidan aktivitelerinin belirlenmesi. *Türkiye 7. Bağcılık Sempozyumu*, Manisa, Cilt 2, 247-253.
- Horiuchi, J.I., Kanno, T. and Kobayashi, M. 1999. New vinegar production from onions. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 88(1), 107-109.
- Ji-yong, S.,Xiao-bo, Z., Xiao-wei, H., Jie-wen, Z., Yanxiao, L., Limin, H. and Jianchun, Z. 2013. Rapid detecting total acid content and classifying different types of vinegar based on near infrared spectroscopy and least-squares support vector machine. *Food Chemistry*, 138(1), 192-199.
- Johnston, C. S. 2011. Medicinal Uses of Vinegar. *Complementary and Alternative Therapies and the Aging Population: An Evidence-Based Approach*, Academic Press, 433-443.

- Johnston, C.S., Quagliano, S. ve White, S. 2013. Vinegar ingestion at mealtime reduced fasting blood glucose concentrations in healthy adults at risk for type 2 diabetes. *Journal of Functional Foods*, 5(4), 2007-2011.
- Kammerer, D., Carle, R. ve Schieber, A. 2004. Characterization of phenolic acids in black carrots (*Daucus carota* ssp. *Sativus* var. *atrorubens* Alef.) by high-performance liquid chromatography/electrospray ionization mass spectrometry. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 18, 1331-1340.
- Khandare, V., Walia, S., Singh, M. and Kaur, C. 2011. Black carrot (*Daucus carota* ssp. *sativus*) juice: Processing effects on antioxidant composition and color. *Food and Bioproducts Processing*, 89, 482-486.
- Kelebek, H., Selli, S. ve Canbaş, A. 2010. Öküzgözü üzümlelerinden kırmızı şarap üretiminde soğuk maserasyon uygulamasının antosiyaninler üzerine etkisi. *Tarım Bilimleri Dergisi*, 16(4), 287-294.
- Kılıç, O. 1976. Piyasada satılan sirkelerin bileşimleri üzerinde bir araştırma. *Gıda*, 1(4), 121-125.
- Kılınç, B. ve Yavuz, A. B. 2011. Üzüm ve elma sirkelerinin buzdolabında depolanmış alabalık filetolelarının mikrobiyolojik ve duyuşal kalitesi üzerine etkileri. *Biyoloji Bilimleri Araştırma Dergisi*, 4 (1), 21-29.
- Kırca, A. 2004. Siyah havuç antosiyaninlerinin bazı meyve ürünlerinde ısıl stabilitesi. Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi, Ankara, 108.
- Kırca, A., Özkan, M. and Cemeroğlu, B. 2007. Effects of temperature, solid content and pH on the stability of black carrot anthocyanins. *Food Chemistry*, 101, 212-218.
- Lee, J.H., Cho, H.D., Jeong, J.H., Lee, M.K., Jeong, Y.K., Shim, K.H. and Seo, K.I. 2013. New vinegar produced by tomato suppresses adipocyte differentiation and fat accumulation in 3T3-L1 cells and obese rat model. *Food Chemistry*, 141(3), 3241-3249.
- Masino, F., Chinnici, F. Bendini, A. Montevercchi and Antonelli, A. 2008. A study on relationships among chemical, physical, and qualitative assessment in traditional balsamic vinegar. *Food Chemistry*, 106, 90-95.
- Molyneux, P. 2004. The use of the stable free radical diphenylpicrylhydrazyl (DPPH) for estimating antioxidant activity. *Sonklanakarın Journal of Science and Technology*, 26(2), 211-219.
- Muller, M. F. 2009. Gençlik ve Sağlık İksiri Sirke. Dharma Yayınları, İstanbul, 96.

- Nicolle, C., Simon, G., Rock, E., Amouroux, P. and Remesy, C. 2004. Genetic variability influences carotenoid, vitamin, phenolic, and mineral content in white, yellow, purple, orange, and dark-orange carrot cultivars. *J. Amer. Soc. Hort. Sci.*, 129(4), 523-529.
- Özkan, M. 2009. Siyah havuç suyu konsantresi üretimi ve depolanması sürecinde fenolik maddeler ve antosiyaninlerdeki değişimler ve bu değişimlerin antioksidan aktivite ile ilişkisi. Ankara Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi, Ankara, 107.
- Shimoji, Y., Tamura, Y., Nakamura, Y., Nanda, K., Nishidai, S., Nishikawa, Y., Ishihara, N., Uenakai, K. and Ohigashi, H. 2002. Isolation and identification of DPPH radical scavenging compounds in Kurosu (Japanese unpolished rice vinegar). *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50(22), 6501.
- Singleton, V.L., and Rossi, J.A. 1965. Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic phosphotungstic acid reagents. *American Journal of Enology and Viticulture*, 16, 144-153.
- Solieri, L. and Giudici, P. 2009. *Vinegars of the World*. Springer Milan, 293.
- Su, M. S. and Chien, P. J. 2010. Aroma impact components of rabbiteye blueberry (*Vaccinium ashei*) vinegars. *Food Chemistry*, 119, 923–928.
- Suzme, S., Boyacioglu, D., Toydemir, G. and Capanoglu, E. 2014. Effect of industrial juice concentrate processing on phenolic profile and antioxidant capacity of black carrots. *International Journal of Food Science & Technology*, 49(3), 819-829.
- Şahin, İ., Yavaş, İ. ve Kılıç, O. 1977. Kuru Üzüm Sirkesi Üretiminde Öğütme ve Çeşitli Maddelerin Fermantasyon Süresi ve Verime Etkileri. *Gıda*, 2(3), 95-105.
- Şahin, İ. ve Kılıç, O. 1981. Kuru Üzüm ve Şarap Sirkelerinin Bileşimleri ve Kontrol Yöntemleri Üzerinde Araştırma. *Gıda*, 6(6), 5-13.
- Tan, S.C. 2005. *Vinegar Fermentation*. Louisiana, Yüksek lisans tezi. Lafayette, 101.
- Türker, İ. 1963. *Sirke Teknolojisi ve Teknikte Laktik Asit Fermantasyonları*. Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yayınları, Ankara, 209.
- Türker, İ. 1973. *Fermantasyon Teknolojisi*. Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yayınları, Ankara, 231.
- Tükyılmaz, M., Yemiş, O. and Özkan, M. 2012. Clarification and pasteurisation effects on monomeric anthocyanins and percent polymeric colour of black carrot (*Daucus carota* L.) juice. *Food Chemistry*, 134, 1052–1058.

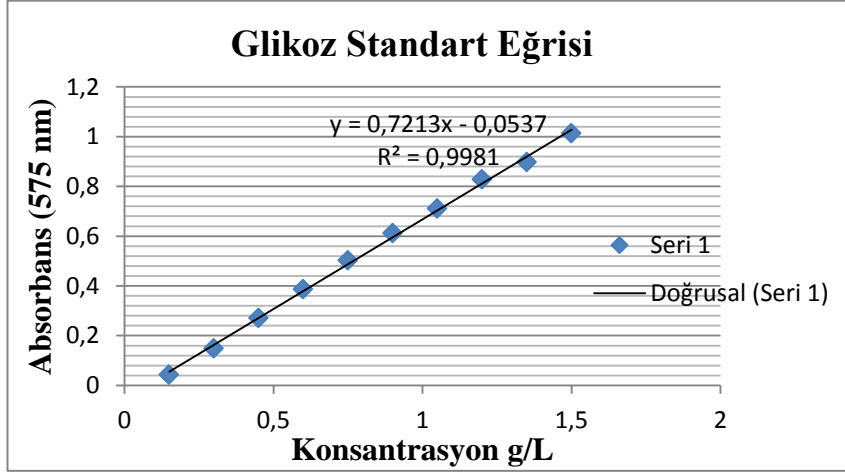
- Ubeda, C., Callej3n, R.M., Hidalgo, C., Torija, M.J., Mas, A., Troncoso, A.M. and Morales, M.L. 2011. Determination of major volatile compounds during the production of fruit vinegars by static headspace gas chromatography–mass spectrometry method. *Food Research International*, 44(1), 259-268.
- Ünal, E. 2007. Dimrit üzümlünden değişik yöntemlerle sirke üretimi üzerinde bir araştırma. Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, Adana, 60.
- Verzelloni, E., Tagliacucchi, D. and Conte, A. 2007. Relationship between the antioxidant properties and the phenolic and flavonoid content in traditional balsamic vinegar. *Food Chemistry*, 105(2), 564-571.

EKLER

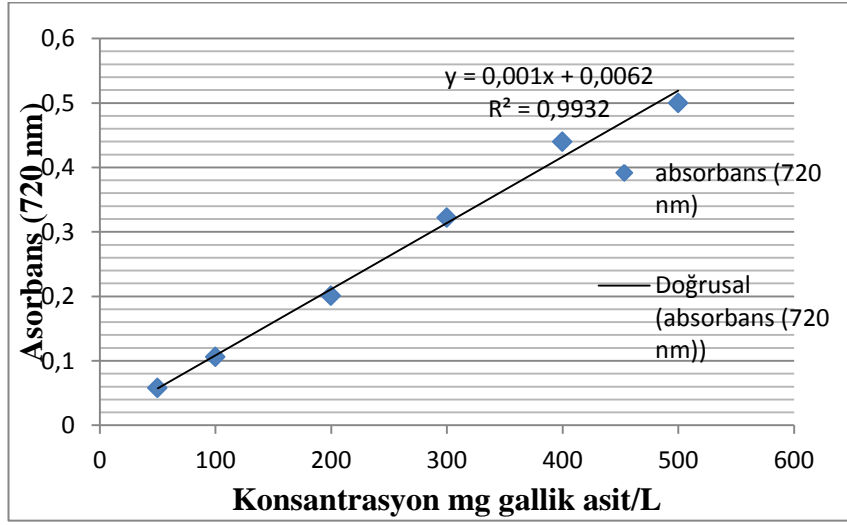
EK 1 Glikoz standart eğrisi

EK 2 Gallik asit standart eğrisi

EK 1 Glikoz Standart Eğrisi



EK 2 Gallik Asit Standart Eğrisi



ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Süeda ÖZTÜRK

Doğum Yeri : Ankara

Doğum Tarihi : 13.02.1989

Medeni Hali : Bekar

Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu

Lise : Fethiye Kemal Mumcu Anadolu Lisesi (2007)

Lisans : Ankara Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Gıda Mühendisliği
Bölümü (2012)

Yüksek Lisans : Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği
Anabilim Dalı (Eylül 2012- Şubat 2015)

Çalıştığı Kurum ve Yılı:

Gıda Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı – Yozgat İl Gıda Tarım ve Hayvancılık
Müdürlüğü (2014 -)