

**ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**SİYAH ÜZÜM SUYUNDA BİYOAKTİF BİLEŞİKLER VE ANTİOKSİDAN
AKTİVİTENİN PROSES VE DEPOLAMADA DEĞİŞİMİ**

Selin KILIÇ

GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**ANKARA
2013**

Her hakkı saklıdır

TEZ ONAYI

Selin KILIÇ tarafından hazırlanan “**Siyah Üzüm Suyunda Biyoaktif Bileşikler ve Antioksidan Aktivitenin Proses ve Depolamada Değişimi**” adlı tez çalışması 10.10.2013 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı’nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Prof. Dr. Feryal KARADENİZ
Ankara Üniversitesi Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

Jüri Üyeleri :

Başkan : Prof. Dr. Aziz Ekşi
Ankara Üniversitesi Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

Üye : Prof. Dr. Feryal KARADENİZ
Ankara Üniversitesi Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

Üye : Yard. Doç. Dr. Hande Selen Erge
Abant İzzet Baysal Üniversitesi Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. İbrahim DEMİR
Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

SİYAH ÜZÜM SUYUNDA BİYOAKTİF BİLEŞİKLER VE ANTIOKSİDAN AKTİVİTENİN PROSES VE DEPOLAMADA DEĞİŞİMİ

Selin KILIÇ

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Feryal KARADENİZ

Bu çalışmada, siyah üzüm suyu ve konsantresinde biyoaktif bileşiklerin (toplam monomerik antosiyanin, toplam fenolik madde, flavonoid) stabilitesi 5°C, 20°C, 30°C ve 40°C'de sıcaklıklarda 8 aylık depolama süresince incelenmiştir. Ayrıca, esmerleşme indikatörü olan hidroksimetil furfural (HMF)'in artışı ve antioksidan kapasitedeki değişim de araştırılmıştır. Siyah üzüm konsantresi üretim süresince oluşan değişimleri incelemek amacıyla da farklı üretim aşamalarından alınan örneklerde yukarıda belirtilen analizler yapılmıştır.

Depolama başlangıcında siyah üzüm sularındaki toplam monomerik antosiyanin miktarları 5°C, 20°C, 30°C ve 40°C sıcaklıklarda depolanan örneklerde sırasıyla 27.5 mg cy-3-gly/L, 27.6 mg cy-3-gly/L, 30.0 mg cy-3-gly/L ve 27.7 mg cy-3-gly/L olarak belirlenmiştir. Siyah üzüm konsantrelerinde depolama başlangıcındaki toplam monomerik antosiyanin miktarları ise 5°C, 20°C, 30°C ve 40°C sıcaklıklarda depolanan örneklerde sırasıyla 167.2 mg cy-3-gly/kg, 167 mg cy-3-gly/kg, 169.6 mg cy-3-gly/kg ve 167 mg cy-3-gly/kg olarak belirlenmiştir.

Monomerik antosiyanin degradasyonu birinci dereceden reaksiyon kinetiğine göre gelişmiştir ve bu reaksiyona ilişkin aktivasyon enerji değerleri siyah üzüm suyu ve konsantresinde sırasıyla 29.6 kJ mol⁻¹ ve 37.9 kJ mol⁻¹ olarak belirlenmiştir.

Farklı sıcaklıklarda depolanan örneklerde toplam fenolik madde miktarları meyve suyu ve konsantre örneklerinde sırası ile %8-26.6 ve %3.4-57.5 arasında azalırken, flavonoid madde miktarları aynı sıra ile %22.3-49.3 ve %11.66-79.4 arasında azalmıştır.

Siyah üzüm suyu ve konsantresinde depolama sıcaklığı ve süreye bağlı olarak HMF konsantrasyonu doğrusal bir artış göstermiş ve HMF oluşumu sıfırıncı dereceden reaksiyon kinetiğine göre gelişmiştir. Siyah üzüm suyu ve konsantresinde HMF oluşumuna ilişkin aktivasyon enerjisi değerleri ise sırasıyla 119.2 kJ mol⁻¹ ve 175.2 kJ mol⁻¹, olarak saptanmıştır.

Farklı sıcaklıklarda depolanan siyah üzüm suyu ve konsantresinde antioksidan aktivite kaybı sırasıyla %7-36 ve %4-31 oranında gerçekleşmiştir.

Proses sırasında toplam monomerik antosiyaninlerdeki kayıp %59.5, toplam fenoliklerdeki kayıp ise %24 düzeyinde gerçekleşmiştir. HMF konsantrasyonu ise başlangıçtakine göre %71 artmıştır.

Ekim 2013, 68 Sayfa

Anahtar Kelimeler: Siyah üzüm suyu, antosiyanin, toplam fenolik, flavonoid, antioksidan aktivite, HMF, kinetik, depolama.

ABSTRACT

Master Thesis

CHANGES OF BIOACTIVE COMPOUNDS AND ANTIOXIDANT ACTIVITY OF BLACK GRAPE JUICE DURING PROCESSING AND STORAGE

Selin KILIÇ

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

Supervisor: Prof. Dr. Feryal KARADENİZ

In this research, stability of bioactive compounds (total monomeric anthocyanins, total phenolics, flavonoids) in black grape juice and concentrates at different storage temperatures, 5°C, 20°C, 30°C and 40 °C, was determined during 8 months of storage. Moreover, HMF accumulation, which is an indicator of browning, and antioxidant activity was also investigated. In order to evaluate the changes during processing of fruit juice, the samples taken from different production stages were also analyzed.

Total monomeric anthocyanin concentration of grape juices and concentrates at the beginning of storage at 5°C, 20°C, 30°C and 40°C were found as 27.5 mg cy-3-gly/L, 27.6 mg cy-3-gly/L, 30 mg cy-3-gly/L and 27.65 mg cy-3-gly/L in juices and 167.2 mg cy-3-gly/kg, 167 mg cy-3-gly/kg , 169.6 mg cy-3-gly/kg and 167 mg cy-3-gly/kg in concentrates respectively.

The monomeric anthocyanin degradation was in accordance with the first-order reaction kinetics and the activation energies of anthocyanin degradation in black grape juice and concentrate were found as 29.63 kJ mol⁻¹ and 37.91 kJ mol⁻¹, respectively. While total phenolics of black grape juice and concentrate samples decreased in the ranges of 8-26.6% and 3.4-57.5%, in flavonoids 22.3-49.3% and 11.7-79.4% decreases were determined in same respective.

HMF formation in black grape juice and concentrate increased linearly with storage time and temperature and followed zero-order reactions. The activation energies of HMF formation in black grape juice and concentrate were found as 119.2 kJ mol⁻¹ and 175.2 kJ mol⁻¹, respectively.

The losses of antioxidant activity for black grape juice and concentrate during storage at different temperatures were in the ranges of 7-36% and 4-31% respectively.

During black grape juice processing, the loss of total monomeric anthocyanin and total phenolics was 59.5% and 24%, respectively. When compared with the first step of the process, HMF concentration was increased 71%.

October 2013, 68 pages

Key Words: Black grape juice, anthocyanin, total phenolic, flavonoid, antioxidant activity, HMF, kinetics, storage.

TEŞEKKÜR

Tez çalıőmam boyunca, yardımlarını benden esirgemeyen ve bilgilerini benimle paylaşan danışman hocam Sayın Prof. Dr. Feryal KARADENİZ'e, iş hayatımda bana olan destekleri için Genel Müdürüm Sayın Osman ASLANALI'ye, canım kız kardeşim Özge KANTAŐ'a, Gülen YEŐİLÖREN, Cansu Ekin GÜMÜŐ, Dilem TOZANLI, Emel OĞRAŐICI'ya, iş arkadaşlarıma, aileme, istatistik analizlerdeki öneri ve katkılarından dolayı Sayın Yard. Doç. Dr. Yeliz KASKO'ya, araştırma materyallerini sağlayan Koray AYBEK'e (Dimes A.Ő) ve Müdürüm Ali ASLANALI'ye sonsuz teşekkürler.

Selin KILIÇ

Ankara, Ekim 2013

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
KISALTMALAR DİZİNİ	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	viii
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ÖZETLERİ	5
2.1 Siyah Üzüm ve Bileşimi	5
2.2 Siyah Üzümdeki Başlıca Biyoaktif Bileşikler	9
2.2.1 Fenolik bileşikler	9
2.2.1.1 Flavonoidler	10
2.2.1.1.1 Antosiyaninler	11
2.3 Antioksidan Aktivite	13
2.4 Proses ve Depolama Süresince Oluşan Kimyasal Esmerleşme Reaksiyonları	14
3. MATERYAL VE YÖNTEM	18
3.1 Materyal	18
3.2 Yöntem	19
3.2.1 Çözünür kuru madde tayini.....	19
3.2.2 Toplam fenolik madde tayini	19
3.2.3 Flavonoid madde tayini	20
3.2.4 Toplam monomerik antosiyanin tayini.....	21
3.2.5 Polimerik renk oranı tayini.....	23
3.2.6 Antioksidan aktivite tayini	24
3.2.7 Hidroksimetil furfural (HMF) tayini	25
3.2.8 Tepkime kinetiğinin hesaplanması	26
3.2.9 Aktivasyon enerjisinin hesaplanması	27
3.2.10 Q ₁₀ ve t _½ değerlerinin hesaplanması	27
3.2.11 İstatistik analizleri.....	28
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	29
4.1 Siyah Üzüm Suyu ve Konsantresinin Farklı Sıcaklıklarda Depolanması Süresince Toplam Fenolik Madde İçeriğindeki Değişim	29
4.2 Siyah Üzüm Suyu ve Konsantresinin Farklı Sıcaklıklarda Depolanması Süresince Toplam Flavonoid Madde İçeriğindeki Değişim	32
4.3 Siyah Üzüm Suyu ve Konsantresinin Farklı Sıcaklıklarda Depolanması Süresince Toplam Monomerik Antosiyanin İçeriğindeki Değişimler.....	34
4.4 Siyah Üzüm Suyu ve Konsantresinin Farklı Sıcaklıklarda Depolanması Süresince Toplam Monomerik Antosiyanin Parçalanma Kinetiği	36
4.5 Siyah Üzüm Suyu ve Konsantresinin Farklı Sıcaklıklarda Depolanması Süresince Polimerik Renk Oranındaki Değişim	39
4.6 Siyah Üzüm Suyu ve Konsantresinin Farklı Sıcaklıklarda Depolanması Süresince Antioksidan Aktivite Düzeyindeki Değişim	41
4.7 Siyah Üzüm Suyu ve Konsantresinin Farklı Sıcaklıklarda Depolanması Süresince HMF Oluşumu	43

4.8 Siyah Üzüm Suyu ve Konsantresinin Farklı Sıcaklıklarda Depolanması Süresince HMF Oluşum Kinetiği	46
4.9 Siyah Üzüm Suyu Konsantresi Üretimine Üzüm Suyu Özellikleri Üzerine Etkisi.....	49
4.10 Siyah Üzüm Suyu ve Konsantresinin Üretimi ve Farklı Sıcaklıklarda Depolanması Süresince Antioksidan Aktiviteyle Biyoaktif Bileşenler Arasındaki Korelasyon.....	53
5. SONUÇ	55
KAYNAKLAR	58
EK 1 Farklı sıcaklıklarda depolanan siyah üzüm suyu ve konsantrelerinde toplam monomerik antosiyanin ve HMF değişim reaksiyonlarına ait Arrhenius grafikleri	67
ÖZGEÇMİŞ.....	68

KISALTMALAR DİZİNİ

ABTS	2,2-azinobis-(3-etilbenzotiozdin-6-sulfonik asit)
Cy-3-glu	siyanidin-3-glukozit
DPPH	1,1-Difenil 2-pikril hidrazil
FAO	Dünya gıda ve tarım organizasyonu
GAE	Gallik asit eşdeğeri
HMF	Hidroksi metilfurfural
MAP	Monomerik antosiyanin pigmenti
ME	Malvidin eşdeğeri
ROS	Reaktif oksijen türleri
QE	Kuersetin eşdeğeri
ORAC	Oksijen radikali absorban kapasitesi
TEAC	Troloks eşdeğeri antioksidan kapasite
TMA	Toplam monomerik antisiyanin
TA	Titrasyon asitliği
TE	Troloks eşdeğeri
TP	Toplam fenolik

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 Antosiyanidinlerin kimyasal yapısı	12
Şekil 3.1 Gallik asit standart eğrisi	20
Şekil 3.2 Kateşin standart eğrisi	21
Şekil 3.3 ABTS* ⁺ radikalinin Troloks standardına ait % inhibisyon eğrisi	25
Şekil 3.4 HMF standart eğrisi	26
Şekil 4.1 Siyah üzüm suyunda birinci dereceden tepkime kinetiğine göre toplam monomerik antosiyanin degradasyonu	37
Şekil 4.2 Siyah üzüm konsantrisinde birinci dereceden tepkime kinetiğine göre toplam monomerik antosiyanin degradasyonu	37
Şekil 4.3 Siyah üzüm suyunun depolanma süresince HMF değişimi	47
Şekil 4.4 Siyah üzüm konsantrisinin depolanma süresince HMF değişimi	47
Şekil 4.5 Siyah üzüm suyu proses aşamalarında toplam monomerik antosiyanin değişimi.....	50
Şekil 4.6 Siyah üzüm suyu proses aşamalarında toplam fenolik madde değişimi	50
Şekil 4.7 Siyah üzüm suyu proses aşamalarında flavonoid değişimi	51
Şekil 4.8 Siyah üzüm suyu proses aşamalarında antioksidan aktivite değişimi	51
Şekil 4.9 Siyah üzüm suyu proses aşamalarında HMF değişimi	52

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1	Dünya üzüm üretim değerleri	2
Çizelge 4.1	Siyah üzüm suyunun depolama süresince toplam fenolik madde içeriğindeki değişim	29
Çizelge 4.2	Siyah üzüm konsantresinde depolama süresince toplam fenolik madde içeriğindeki değişim	30
Çizelge 4.3	Siyah üzüm suyunda depolama süresince toplam flavonoid madde içeriğindeki değişim.....	32
Çizelge 4.4	Siyah üzüm konsantresinde depolama süresince toplam flavonoid madde içeriğindeki değişim	33
Çizelge 4.5	Siyah üzüm suyunda depolama süresince toplam monomerik antosiyanin içeriğindeki değişim	34
Çizelge 4.6	Siyah üzüm konsantresinde depolama süresince toplam monomerik antosiyanin içeriğindeki değişim	35
Çizelge 4.7	Siyah üzüm suyu ve konsantresinde depolama süresince gözlenen monomerik antosiyanin degradasyonuna ilişkin denklemler ve kinetik parametreler	38
Çizelge 4.8	Siyah üzüm suyunda depolama süresince polimerik renk oranındaki değişim.....	40
Çizelge 4.9	Siyah üzüm konsantresinde depolama süresince polimerik renk oranındaki değişim	40
Çizelge 4.10	Siyah üzüm suyunda depolama süresince antioksidan aktivite düzeyindeki değişim	42
Çizelge 4.11	Siyah üzüm konsantresinde depolama süresince antioksidan aktivite düzeyindeki değişim	43
Çizelge 4.12	Siyah üzüm suyunda depolama süresince HMF düzeyindeki değişim	45
Çizelge 4.13	Siyah üzüm konsantresinde depolama süresince HMF düzeyindeki değişim	45
Çizelge 4.14	Siyah üzüm suyu ve konsantresinde depolama süresince gözlenen HMF oluşumuna ilişkin denklemler ve kinetik parametreler	48
Çizelge 4.15	Siyah üzüm suyu ve konsantresindeki antioksidan aktiviteyle biyoaktif bileşikler arasındaki korelasyon katsayıları.....	53

1. GİRİŞ

Üzüm, küresel olarak tarımı yapılan en eski meyvelerden biridir (This vd. 2006). Vitaceae familyasının *Vitis* türüne ait olan üzümün, *Euvitis* (*V. vinifera*) ve *Muscadinia* olmak üzere iki alt türü bulunmaktadır. Bu türlere ait farklı üzüm çeşitlerinin dünyanın farklı yerlerinde yetiştiriciliği yapılmaktadır (Patil vd. 1995). Ilıman bölgeler üzüm üretimi için en uygun alanlardır. Bunun dışında bazı tropik ve subtropik bölgelerde de üzüm üretimi yapılmaktadır (Patil vd. 1995, Bhat vd. 2010).

Kuzey Amerika'nın keşfine kadar, tarımı yapılan bütün üzüm çeşitlerinin *V. vinifera* cinsi olduğu, Kuzey Amerika'nın keşfinden sonra ise dünyada yetiştirilen üzüm çeşitlerinin yaklaşık % 90'ının saf veya melez *V.vinifera* türüne ait olduğu bildirilmektedir (Winkler vd. 1974, Patil vd. 1995). Üzüm tarımı, Asya kıtasında Karadeniz'in güneyi ile Hazar Denizi arasında kalan bölgede başlamıştır. Birçok botanikçi *Vitis vinifera* cinsinin ana vatanı olarak bu bölgeyi kabul etmektedir; bu bölgeden başlayarak üzüm tarımı doğuya ve batıya yayılmıştır (Winkler vd. 1974).

Gıda ve Tarım Organizasyonu (FAO) verilerine göre 2008 yılından 2011 yılına kadar dünya üzüm ekim alanlarında %2'lik bir azalma görülmüş; ancak %4'lük verim artışı ile toplam üretim miktarı 2011 yılında 69.093.293 tona ulaşmıştır (Anonymous 2013).

FAO'nun 2013 verilerine göre; Çin %13'lük üretim payı ile üzüm üreten ülkelerin başında gelmektedir. Çin'i %10'luk üretimle İtalya, A.B.D. ve Fransa, %8'lik üretimle İspanya izlemektedir. Türkiye ise 4.296.351 ton üzüm üretimi ile (%6'luk üretim payı) bu ülkeleri 6. sırada takip etmektedir. 2008-2011 üretim verilerine bakıldığında; Türkiye'de üzüm üretiminin %10 arttığı görülmektedir (Anonymous 2013).

Çizelge 1.1 Dünya üzüm üretim değerleri (Anonymous 2013)

	Yıl				Değişim (%)
	2008	2009	2010	2011	
Ekili Alan (Hektar)	7.171.188	7.162.805	7.085.571	7.060.245	-2
Üretim (Ton)	67.451.540	67.852.451	66.920.682	69.093.293	2
Verim (Hg/Hektar)	94.059	94.729	94.446	97.862	4

Ülkemizde üretilen üzümün % 53'ü sofralık, % 36'sı kurutmalık ve % 11'i şaraplık olarak kullanılmaktadır. Üzüm suyu üretim verilerine bakıldığında 2008 yılında işlenen üzüm miktarı 16900 ton olarak bildirilmektedir (Anonim 2013a). Toplam üzüm üretiminin % 46'sı Ege Bölgesi'nde yapılmaktadır. Akdeniz Bölgesi (% 17) ve Güneydoğu Anadolu Bölgesi (% 17) üretimde ikinci büyük paya sahip bölgelerdir (Anonim 2013b). Dünyadaki çekirdeksiz kuru üzüm ihracatının % 40-45' ini gerçekleştiren Türkiye; kuru üzüm fiyatlarının belirlenmesinde önemli role sahiptir (Anonim 2011).

Üzüm, dünyada taze veya kuru olarak tüketildiği gibi şarap, meyve suyu, konsantre üretiminde, ülkemizde bunun dışında ayrıca pekmez, pestil ve sucuk üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır (Patil vd. 1995, Anonim 2011).

Meyve suyuna işlenen meyveler arasında yer alan üzümün, yüksek konsantrasyonlarda fenolik bileşikleri içerdiği ve bu bileşiklerin insan sağlığı üzerine olumlu etkiler taşıdığı aktarılmaktadır. Nitekim, fenolik bileşiklerin yüksek antioksidan aktiviteye sahip olduğu ve bu özellikleri dolayısıyla başlıca kanser ve kardiyovasküler hastalıklar olmak üzere birçok hastalığın önlenmesinde rol oynadığı bildirilmektedir (Keevil vd. 2000 ve Nychas vd. 2003).

Siyah üzüm ve siyah üzüm suyunun toplam fenolik madde konsantrasyonu ve bileşimi (Sanchez-Moreno vd. 1999, Davalos vd. 2005, Dani vd. 2007, Kevers vd. 2007), flavonoid konsantrasyonu ve bileşimi (Hertog vd. 1993, Kevers vd. 2007), antioksidan aktivitesi (Davalos vd. 2005, Kevers vd. 2007, Dani vd. 2007, Xia vd. 2010) ve

antosiyenin konsantrasyonu (Carreno vd. 1997, Kevers vd. 2007) ile ilgili birçok araştırma yapılmıştır. Ancak siyah üzüm suyunda ve konsantresinde toplam fenolik madde, flavonoid, antosiyenin ve antioksidan aktivitenin depolanma süresince değişimi üzerine yapılan araştırma sayısı oldukça kısıtlıdır (Gollücke vd. 2009) ve bu konu üzerine yapılan yerli bir çalışma bulunmamaktadır. Oysaki birçok gıdada olduğu gibi bu ürünlerde de depolama kaçınılmazdır. Siyah üzüm sularının içerdiği biyoaktif bileşiklerin hangi koşullarda kayba uğradığının belirlenmesi gerektiği; depolama süresince meydana gelen kimyasal değişimlere ilişkin kinetik parametrelerinin bilinmesinin ise herhangi bir sıcaklıkta reaksiyon hızı hakkında bilgi edinilmesine ve böylece üzüm suları için uygun depolama koşullarının belirlenmesine yardımcı olacağı düşünülmektedir.

Son yıllarda yapılan çalışmalara göre meyvelerin sağlık üzerine etkilerinin, antioksidan aktivite ile ilişkili olduğu ve bu açıdan ise en önemli bileşenlerin fenolik bileşikler (Zhishen vd 1999) ve özellikle de antosiyeninler (Gerasopoulos ve Stavorulakis 1997) olduğu aktarılmaktadır. Bu nedenle siyah üzüm suyunun ve konsantresinin antioksidan aktivitesi üzerine etkili olan söz konusu biyoaktif bileşenler ile antioksidan aktivite arasındaki ilişkinin ortaya konulması ve depolama süresince değişimin saptanması önem taşımaktadır.

Diğer taraftan proses görmüş gıdaların depolanması sırasında gelişen en önemli reaksiyon, indirgen şekerlerdeki karbonil grubu ile aminoasit ve proteinlerdeki amino grubu arasında gerçekleşen Maillard reaksiyonudur. Maillard reaksiyonu sonucunda oluşan bazı bileşiklerin antibakteriyel (Einarsson 1987) ve antioksidatif özellik gösterdiği (Lingnert ve Waller 1983) bildirilmektedir. HMF (Hidroksimetil furfural), Maillard reaksiyonunun belirlenmesinde sıklıkla yararlanılan kimyasal kriterlerden birisi olup proses sırasında sıcaklığın aşırı derecede uygulandığını ve gıdanın uzun süre depolandığını göstermektedir.

Bu nedenle bu çalışmada, farklı sıcaklıklarda depolanan siyah üzüm suyu ve konsantrelerinde toplam monomerik antosiyenin, toplam fenolik madde, toplam flavonoid gibi biyoaktif bileşiklerin depolama stabilitesinin ve depolama sırasında

kimyasal esmerleşme reaksiyonları sonucunda oluşan HMF miktarındaki değişimin saptanması ve bu kimyasal kriterler ile antioksidan aktivite arasındaki ilişkinin ortaya konulması araştırılmıştır. Ayrıca siyah üzüm suyunun işlenmesinde proses aşamalarında alınan numunelerde de bu analizler gerçekleştirilmiş ve proses koşullarının bu bileşikler üzerine etkisi incelenmiştir.

2. KAYNAK ÖZETLERİ

2.1 Siyah Üzüm ve Bileşimi

Üzüm tarımı, M.Ö. 600 yılından önce Fenikeliler tarafından Yunanistan'a, buradan da Roma ve Güney Fransa'ya taşınmıştır. M.S 2. yüzyılda ise Romalılar üzüm tarımını Almanya'ya taşımıştır. Sofra üzümü ve kuru üzüm bu dönemlerde Akdeniz'in doğusuna ve Kuzey Afrika ülkelerine kadar ulaşmış; şarap ise Akdeniz kıyılarının kuzeyinde ve güneyinde yaşayan insanların gelenek ve inançlarındaki farklılıklardan dolayı sofr üzümünden ve kuru üzümünden farklı bölgelere yayılmıştır. Fars İmparatorluğu ve Hindistan Uzak Doğu'ya üzüm tarımını götürmüş; Avrupalılar ise sömürgeleştirdikleri hemen hemen her yeni yerleşim yerine üzüm tarımını tanıtmıştır (Winkler vd. 1974).

Üzüm çeşitlerinin kimyasal bileşimi; üzümün çeşidine ve yetiştirildiği bölgenin sıcaklık, toprak yapısı, nem, güneş ışığı gibi birçok dış faktörlere bağlıdır. Belirli bir üzüm çeşidinden üretilen üzüm suyu için kesin bir kimyasal bileşim belirlenmemektedir. Bunun nedeni her yıl üzümün olgunluğuna göre bileşiminin değişmesidir; ayrıca aynı tür üzüm çeşitlerinin kimyasal bileşimi toprak yapısına, sıcaklık, nem, güneş gibi dış faktörlere ve iklim koşullarına bağlı olarak da değişmektedir. Genel olarak meyve olgunlaştıkça şeker oranı artmakta, renk kırmızı-mor olmakta, titrasyon asitliği ise düşmektedir (Patil vd. 1995, Morris ve Striegler 2005).

Üzüm tanesi kabuk, meyve eti ve çekirdekten oluşmakta, kabukta birçok aroma, renk ve tat bileşiği bulunmaktadır. Bazı kırmızı ve siyah üzüm çeşitlerinde olgun ve aşırı olgun üzümelerde özellikle kabuğa yakın meyve eti renkli haldedir. Birçok üzüm çeşidi renksiz bir suya sahipken bazı çeşitlerinde meyve suyu açık veya koyu kırmızıdır (Patil vd. 1995).

Ezilmiş bir meyve % 80-90 oranında üzüm suyu, % 12-27 karbonhidrat içermekte ve karbonhidratların % 99'unu glukoz ve fruktoz oluşturmaktadır. Glukoz ve fruktoz dışında, sukroz, maltoz, galaktoz, rafinoz gibi birçok şeker iz miktarlarda bulunmaktadır.

Başta sukroz olmak üzere rafinoz ve stakiyoz yapraktan meyveye geçen şekerlerdir. Sukroz daneye geçtiğinde invertaz enzimi ile hidrolize olmaktadır. Olgunlaşma döneminde glukoz / fruktoz oranı 1 civarındayken, olgun üzüm tanelerinde fruktoz artışı görülmektedir (Patil vd. 1995).

Üzüm tanelerinin toplam asitliğinin %90'ını tartarik ve malik asit oluşturmakta; sitrik asit ise %0.02-0.03 oranında bulunmaktadır. Bunlar dışında üzüm tanesinde yirmiden fazla farklı organik asit olduğu bildirilmektedir. Üzümün organik asit içeriğinin yetiştirildiği bölgenin iklimik özellikleri ile ilişkili olduğu, soğuk bölgelerde yetişen üzümlerde organik asit miktarlarının daha yüksek olduğu bilinmektedir (Patil vd. 1995). Türkiye'de yetişen farklı beyaz üzüm çeşitlerinden üretilen üzüm sularında toplam asitlik 6.00-7.83 g/L, tartarik asit 4.07-4.92 g/L; malik asit 1.36-3.47 g/L ve sitrik asit 31-181 mg/L olarak belirlenmiştir (Soyer vd. 2003).

Üzümün olgunlaşma devresinde, içerdiği tartarik ve malik asit miktarlarında önemli düzeyde azalma gözlenmekte, tanelerin toplam asitliği %0.4-1.2 arasında değişmektedir. pH değerlerinin ise 3.0-3.8 arasında olduğu bildirilmektedir (Patil vd. 1995).

Amonyum katyonu, amino asitler, aminler, nükleik asitler ve proteinler üzüm tanesinin yapısında bulunan başlıca azotlu bileşiklerdir. Toplam azot miktarının danede 10-200 mg/100 mL arasında olduğu; bu miktar üzerine üzüm cinsinin, yetiştirildiği bölgenin iklim koşullarının ve danenin olgunluğunun etkisi bulunduğu aktarılmaktadır (Patil vd. 1995).

Tiamin, riboflavin ve folik asit üzüm danesinde bulunan başlıca vitaminler olarak sıralanmaktadır (Patil vd. 1995). Üzüm pekmezinin demir, fosfor, kalsiyum ve potasyum minerallerince zengin olduğu belirlenmiştir (Ekşi ve Artık 1986). Kırmızı üzümlerde Fe 2.04-13.31 mg/kg, Mn 0.27-6.53 mg/kg, Ca 145.60-580, Mg 97.58-210 mg/kg ve K 1570-3600 mg/kg olarak saptanmıştır (Cozzolino vd. 2011).

Üzümün içermis olduğu karbonhidrat, protein ve mineral maddelerin yanı sıra, üzümün kabuğunda, meyve etinde ve çekirdeklerinde oldukça yüksek konsantrasyonlarda fenolik bileşikler bulunmaktadır (Singleton, 1992; Mattoo ve Kovacevic, 2003).

Üzüm polifenollerinin meyve özünden daha çok çekirdek ve kabukta bulunduğu; antioksidan aktivitesinin de meyvenin diğer bölümlerine göre fazla miktarda kateşin ve epikateşin içeren kabukta daha yüksek olduğu belirlenmiştir (Bonilla vd. 2003). Bazı siyah türlerde ise olgunlaşma ile aşırı olgun tanelerde meyve etine kabuktan pigmentler geçmekte ve meyve eti renkli hale gelmektedir. Siyanidin, peonidin, delfinidin, petunidin ve malvidin üzüm pigmentlerini oluşturan antosiyanidinlerdir. Siyah renk yoğunluğu daha fazla olan üzümlerde malvidin pigmenti yüksek miktarlarda iken, siyah üzümlerde siyanidin baskındır. Klorofil ve ksantofiller de olgunlaşmamış meyvelerde bulunan diğer pigmentler olarak bilinmektedir (Patil vd. 1995).

Üzümün ve üzüm ürünlerinin lezzetini ve buruk tadını veren tanenler, fenolik bileşiklerle şekerlerin esterleri olarak bilinmektedir (Patil vd. 1995). Meyve suyu ve şarap yapımı sırasında dane çekirdeği parçalanırsa çekirdekteki tanenlerin buruk tadı, son ürün olan üzüm suyu veya şaraba geçmektedir. Üzümlerde ortalama 3770 mg/kg toplam fenolik madde (gallik asit eşdeğeri) bulunduğu bildirilmektedir (Singleton 1966).

Üzüm meyvesinde toplam fenolik madde miktarı 247.7 ± 100.5 GAE mg/100 g taze meyve; TEAC yöntemi ile belirlenen antioksidan aktivite düzeyi 17.6 ± 7.1 μ M/g taze meyve ve toplam antosiyanin miktarı ise 55.8 ± 19.7 mg cy-3-glu /100 g taze meyve olarak bulunmuştur (Bonilla vd. 2003).

Siyah üzüm suyundaki toplam fenolik madde miktarı üzerine yapılan bir çalışmada ise siyah üzümdeki toplam fenolik madde miktarı 1407-1541 mg/L GAE arasında belirlenmiştir. Siyah üzüm sularında tanımlanan başlıca polifenolik bileşikler; benzoik asitler, hidroksi sinamik asitler, antosiyaninler, flavanoidler, flavonollerdir. (Frankel

vd. 1998). Üzüm meyvesinde kaftarik ve kutarik fenolik asitlerinin, triptofan, kuersetin ve kempferol glikozitlerinin bulunduğu aktarılmaktadır (Karadeniz vd. 2000).

Taze meyve ve sebzelerin antioksidan, fenolik, flavonoid miktarlarının karşılaştırıldığı bir çalışmada siyah üzümün 582 ± 26 mg GAE/100 g toplam fenolik madde içerdiği ve meyveler içerisinde en yüksek toplam fenolik miktarına sahip olan siyah üzümü sırası ile, muz, beyaz üzüm, limon, çilek ve eriğın takip ettiği belirlenmiştir (Kevers vd. 2007).

Üzümün içerdiği fenolik bileşiklere ve bu bileşiklerin insan sağlığı üzerine olumlu etkilerine olan ilgi artmaktadır (Xia vd. 2010). Fransa'da yağlı beslenme alışkanlıklarına rağmen dikkat çekici düzeyde az koroner kalp hastalığının olmasının sebebi, yüksek miktarda fenolik içeren kırmızı şarabın tüketiminin yaygın olmasına bağlanmaktadır, bu çelişki "Fransız Paradoksu" olarak da bilinmektedir (Renaud ve Lorgeril 1992). Bu olumlu özellikleri nedeniyle üzümün gıda ve ilaç hammaddesi olarak kullanımı artmaktadır (Xia vd. 2010).

Üzüm ve üzümün ana bileşenleri olan fenolik bileşikler, özellikle de antosiyaninler birçok biyoaktif özelliğe sahiptir; bu bileşiklerin antioksidan, kardiyoprotektif, kanser önleyici, iltihap önleyici, yaşlanma önleyici, trombosit kümelenmesi önleyici, LDL (düşük yoğunluklu lipoprotein) düşürücü, damar sertliği engelleyici, kolesterol düşürücü ve antimikrobiyal etkileri olduğu bildirilmektedir. Siyah üzüm ve şarap gibi antosiyanince zengin gıdaların ve antosiyanin pigmentlerinin kolon kanseri riskini azalttığı aktarılmaktadır (Mattivi vd. 2002, Zhao vd. 2004).

Bu özellikleri nedeniyle üzüm bir çok hastalığa karşı koruyucu etki göstermekte ve insan sağlığını olumlu yönde etkilemektedir. Yapılan çalışmalar sonucu ortaya çıkan bu olumlu özellikler nedeniyle üzümün gıda ve ilaç hammaddesi olarak kullanımı artmaktadır (Keevil vd. 2000, Shi vd. 2001, Vinson vd. 2001, Shanmuganayagam vd. 2007, Xia vd. 2010).

Üzüm suyunun sağlık üzerine etkileri dealkolize şarap ve şarap ile kıyaslandığında, kolesterol düşürücü etkisinin ve damar sertliğini engelleme özelliğinin iki kat fazla olduğu, LDL'yi 2-6 kat daha iyi düşürdüğü ve antioksidan aktivitesinin ise daha yüksek olduğu bildirilmektedir (Vinson vd. 2001).

Üzüm suyunun LDL oksidasyonunu önleyici etkisinin araştırıldığı bir başka çalışmada, üzüm suyu örneklerinin toplam fenolik madde konsantrasyonları esas alınarak LDL inhibe edici antioksidan aktiviteleri hesaplanmıştır. En yüksek antioksidan aktiviteyi gösteren siyah üzüm çeşidine ait meyve suyunun LDL antioksidan etkisi % 100 olarak alınmış ve buna göre bağıl antioksidan aktiviteler hesaplanmıştır. Buna göre LDL inhibisyon etkisi beyaz üzüm çeşitlerinden elde edilen meyve sularında ortalama %18.5, karışık üzüm sularında %28.5 ve siyah üzüm çeşitlerinden elde edilen meyve sularında ise %95.2 bulunmuştur. Siyah üzüm suyu örneklerindeki antosiyanin konsantrasyonunun 318.2–443.7 mg ME (malvidin eşdeğeri)/L arasında değiştiği ve toplam polifenollerin %53-57'sini oluşturduğu bildirilmektedir (Frankel vd. 1998).

Üzüm suyunun diğer meyve sularına göre daha yüksek ORAC (oksijen radikali tutma kapasitesi) aktivitesine sahip olduğu, üzüm suyunu sırasıyla greyfurt, domates, portakal ve elma sularının izlediği belirlenmiş ve üzüm suyundaki antioksidan aktivite yaklaşık 15 µmol TE (troloks eşdeğeri) / mL olarak saptanmıştır (Wang vd. 1996).

2.2 Siyah Üzümdeki Başlıca Biyoaktif Bileşikler

2.2.1 Fenolik bileşikler

Fenolik bileşikler, bitkiler tarafından normal gelişme süresinde sentezlenen ikincil metabolitler olarak bilinmektedir ve başlıca fenolik asitler ve flavonoidler olmak üzere iki gruba ayrılmaktadır (Naczk ve Shahidi 2004). 500 adet farklı bitki fenoliği bulunmakta ve bunların büyük çoğunluğunun antioksidan özelliğe sahip olduğu bilinmektedir (Robards vd. 1999). Fenolik asitler ve flavonoidler gıda içerisinde serbest

halde de bulunabilmektedir ancak çoğunlukla şekerlere özellikle de glukoza bağlı şekilde bulunmaktadır (Shahidi 2000).

Meyveler ve sebzeler fenolik bileşiklerin en önemli kaynaklarıdır (Shahidi 2007). Meyve ve sebzelerin içerdikleri fenolik bileşikler ise doğal antioksidanlar olup genel olarak flavonoid grubunu, bunun yanısıra fenolik asitleri de içermektedirler (Shahidi 2000, 2007). İçerdikleri redoks özelliği fenolik bileşiklere antioksidan özellik kazandırmaktadır (Rice-Evans vd. 1997).

Fenolik bileşikler, gıdaların hem duyuşal hem de beslenme özelliklerine önemli katkı sağlamaktadır. Nitekim, gıdaların acı ve buruk lezzetleri, içerdikleri fenolik maddelere bağlıdır. Proses ve depolama aşamalarında polifenollerin oksidasyonu sonucu ürün istenilen özellikleri kazanabildiği gibi (örn: siyah çay), ürün hoş olmayan özellikler de kazanabilmektedir (Bravo 1998).

2.2.1.1 Flavonoidler

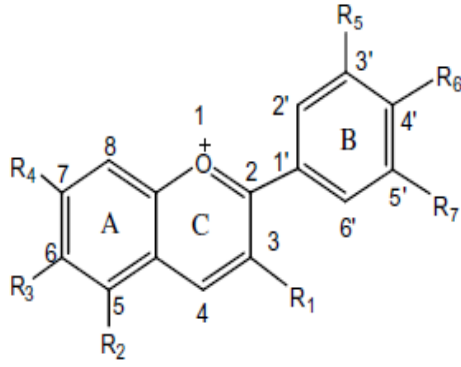
Flavonoidler insan beslenmesinde en yaygın bulunan polifenollerdir; $C_6-C_3-C_6$ difenilpropan yapısındadır ve fenil grupları arasında üçlü karbon köprüsü oksijenle halka oluşturmaktadır. Değişik gruplar arasındaki farklar, bağlanan hidroksil gruplarının sayısından, doymamışlık derecesinden ve üçlü karbon segmentinin oksidasyon düzeyinden kaynaklanmaktadır (Karadeniz 1994). Flavonoidlerin büyük çoğunluğu glikozit içermektedir; eğer OH grubu içeren bir bileşik ile bağ yapmış haldeyse O-glikozilflavonoid; karbon-karbon bağı yapmış ise C-glikozilflavonoid adını almaktadır (Naczka ve Shahidi 2004).

Bitki ve meyvelerin renginden sorumlu oldukları gibi insan sağlığı üzerine de başta antioksidatif etki olmak üzere, antiviral, antiinflamatuvar gibi birçok biyolojik ve farmakolojik aktiviteye sahiptirler (Pawlowska vd. 2008).

Flavonoidler, antioksidan aktivitelerini değişik yollarla göstermektedir. Zincir kırıcı etkileriyle bazı radikal türlerini doğrudan yakalama özellikleri vardır. Bununla birlikte, α -tokoferol gibi diğer antioksidanlara hidrojen vererek onları yeniden aktif hale getirmekte ve dolayısıyla lipid peroksidasyonunu önleyebilmektedir. Demir, bakır gibi bazı prooksidan metal iyonlarıyla çelat oluşturarak serbest radikal oluşumuna engel olmaktadır. Meyve ve sebzelerde bulunan flavonoidlerin antioksidan aktiviteleri üzerine yapılan çalışmalar her geçen gün artmaktadır. Antioksidanlar reaktif oksijen ve nitrojen türlerinin oluşumunu geciktirmekte veya engellemekte böylece DNA'yı, lipidleri, proteinleri ve diğer biyomolekülleri bu bileşiklerin zararlı etkilerinden korumaktadır (Halliwell 1996). Flavonoidlerin diyetle alınan en önemli antikarsinojen bileşikler olduğu aktarılmaktadır (Hertog vd 1993). Flavonoidlerin kanserin engellenmesinde yalnızca antioksidan özellikleriyle katkıda bulunmakla kalmayıp, farklı şekillerde de etkili olabileceği bildirilmektedir. Bunların arasında DNA'nın oksidatif zarardan korunması, mutajen genlerin oluşumunun engellenmesi, kanser oluşumunu teşvik eden enzimlerin ve karsinojenlerin aktivitesinin önlenmesi sayılabilmektedir (Kris-Etherton vd. 2002).

2.2.1.1.1 Antosiyaninler

Yunanca'da *anthos* çiçek; *kyanos* mavi anlamlarına gelmektedir. Bu kelimeden türemiş olan antosiyaninler, kimyasal olarak antosiyanidinlerin glikozitleridir; yani yapılarında şeker içermektedirler. Antosiyanidinler antosiyaninlerin temel yapısını oluşturmaktadır ve bu yapı şekil 2.1'de görülmektedir. Antosiyanidinler oksijen içeren ve ayrıca karbon-karbon bağı ile üçüncü bir aromatik halkaya (B) bağlı bir heterosiklik halka (C) ve bir aromatik halka (A) içermektedirler (Von Elbe ve Schwartz 1996, Kong vd. 2003, Castaneda-Ovando vd. 2009).



Adı	Bağlanan gruplar							Renk
	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇	
Apigenin	H	OH	H	OH	H	OH	H	Bildirilmemiştir
Siyanidin	OH	OH	H	OH	OH	OH	H	Turuncu- kırmızı
Delfinidin	OH	OH	H	OH	OH	OH	OH	Mavi-kırmızı
Malvidin	OH	OH	H	OH	OMe	OH	OMe	Mavi-kırmızı
Pelargonidin	OH	OH	H	OH	H	OH	H	Bildirilmemiştir
Peonidin	OH	OH	H	OH	OMe	OH	H	Turuncu- kırmızı
Petunidin	OH	OH	H	OH	OMe	OH	OH	Mavi-kırmızı

Şekil 2.1 Antosiyanidinlerin kimyasal yapısı (Castaneda-Ovando vd. 2009)

Flavonoid grubunun önemli bir üyesi olan antosiyaninler, suda çözünebilen, bileşiminde buldukları sebze ve meyvelere mor-kırmızı rengi veren pigmentlerdir (Rice-Evans vd. 1997). Antosiyaninler stabil olmayan bileşikler olup en yüksek stabiliteye asidik koşullar altında sahiptirler (Von Elbe ve Schwartz 1996, Kong vd. 2003).

Antosiyaninler, insan gözü ile görülen en önemli pigmentler olarak bilinmektedir. Antosiyaninlerin yapılarındaki farklılıklar; içerdiği hidroksil grubu sayısı, moleküle bağlı olan şeker çeşidi, sayısı ve bağlanma şekli, şeker moleküllerine bağlanmış olan alifatik veya aromatik asitlerin çeşit ve sayısından ileri gelmektedir (Kong vd. 2003, Castaneda-Ovando vd. 2009).

Pelargonidin (Pg), peonidin (Pn), siyanidin (Cy), malvidin (Mv), petunidin (Pt) ve delfinidin (Dp) bitkilerde yaygın olarak bulunan antosiyanidinlerdir. Bunların sırası ile

%12, 12, 50, 7, 7 ve 12 oranlarında doğada bulunduğu bildirilmektedir. Doğada en çok görülen Cy, Dp ve Pg'nin metillenmemiş glikozit formu ile 3-monozit, 3-glikozit, 3,5-diglikozit ve 3,7-diglikozitlerdir. Bu verilere göre siyanidin-3- glikozitin doğada en yaygın görülen antosiyanin çeşidi olduğu bildirilmektedir (Kong vd. 2003).

Antosiyanin stabilitesinin pH, depolama sıcaklığı, kimyasal yapı, antosiyanin konsantrasyonu, ışık, oksijen ile ilişkili olduğu bildirilmektedir (Kong vd. 2003).

Üzüm ürünleri için renk en önemli kalite parametrelerinden bir tanesidir. Siyah üzüm suyu tipik mor-kırmızı renktedir ancak proses ve depolama aşamalarında kalite kaybıyla paralel olarak renk mor-kırmızıdan kahverengine dönüşmektedir. Bu değişim siyah üzümün her çeşidi ve türü için geçerlidir. Özellikle depolama sıcaklığının bu kalite kaybında etkili olduğu bildirilmektedir (Morris ve Striegler 2005). Antosiyanin miktarı, birçok taze ve işlenmiş meyve ve sebzenin renk kalitesi üzerine önemli etkiye sahiptir. Bu nedenle siyah üzüm, siyah havuç gibi rengi oluşturan antosiyanin türevi pigment içeren gıdalarda antosiyanin miktarının ve degradasyon oranının ölçülmesinin, bu gıdaların renk kalitesinin belirlenmesinde önemli parametreler olduğu bildirilmektedir (Giusti ve Wrolstad 2000). Antosiyanin degradasyonu yalnızca bitkisel dokudan ekstraksiyon sırasında değil ayrıca gıdaların işlenmesi ve depolanması sırasında da oluşmaktadır (Von Elbe ve Schwartz 1996).

2.3 Antioksidan Aktivite

Antioksidan aktivite mekanizmalarından en önemlisi, bunların serbest lipit radikalleri ile olan reaksiyonlarıdır. Serbest radikaller, bir atom ya da molekül yörüngesinde eşleşmemiş bir elektron içeren yüksek oranda reaktif olan bileşiklerdir. Radikallerin vücutta doğal yollarla ortadan kaldırılamaması durumunda serbest radikal türleri birikmekte veya serbest radikallerin biyolojik zararlarına karşı vücut savunma mekanizmaları yeterli gelmemektedir. Bu duruma oksidatif stres adı verilmekte; bunayol açan radikaller ise reaktif oksijen türleri (ROS) olarak adlandırılmaktadır (Yen ve Wu 1999, Shi vd. 2001).

Antioksidanlar reaktif oksijen ve nitrojen türlerinin oluşumunu geciktirmekte veya engellemekte böylece DNA'yı, lipitleri, proteinler ve diğer biyomolekülleri bu moleküllerin zararlı etkilerinden korumaktadır (Halliwell 1996). Antioksidanların oksidatif stresin neden olduğu lipit peroksidasyonu, enzimlerin inaktivasyonu ve aktivasyonu, kardiyovasküler hastalıklar, sinir sistemi hastalıkları, DNA hasarı, yaşa bağlı hastalıklar, kanser ve yaşlanma üzerine olumlu etkileri olduğu bildirilmektedir (Shi vd. 2001).

Geçmiş yıllarda yapılan çalışmalarda özellikle C vitamini, E vitamini ve β -karotenin antioksidan etkileri göze çarpmakla (Wang vd. 1996, Halliwell 1996) birlikte özellikle meyve ve sebzelerde bulunan flavonoidlerin sahip olduğu yüksek antioksidan aktivite üzerine çalışmalar artmaktadır (Halliwell 1996).

Norveç diyetinde alınan bitkisel kaynaklı antioksidanların % 43.6'sının meyvelerden sağlandığı, portakal ve üzümün de bu meyveler arasında en önemli kaynaklar olduğu aktarılmaktadır (Halvorsen vd. 2002).

2.4 Proses ve Depolama Süresince Oluşan Kimyasal Esmerleşme Reaksiyonları

Gıdaların depolanması sırasında gelişen ve ürün kalitesini olumsuz yönde etkileyen kimyasal esmerleşme reaksiyonları; özellikle meyve ve sebze ürünlerinde rengin esmerleşmesine neden olmaktadır (Labuza ve Schmidl 1985).

Esmerleşme reaksiyonları enzimatik ve enzimatik olmayan reaksiyonlar olmak üzere iki gruba ayrılmaktadır. Gıdalarda görülen başlıca enzimatik olmayan esmerleşme reaksiyonları ise askorbik asit degradasyonu, karamelizasyon ve Maillard reaksiyonu olmak üzere üç gruba ayrılmaktadır (Gazzani vd. 1987 ve O'brien 1996)

Askorbik asit degradasyonu, ortamdaki ürüne ve oksijene bağlı olarak oksidatif veya oksidatif olmayan yollarla gerçekleşmekte; bu esmerleşme reaksiyonu daha çok

turunçgil sularında görülmektedir. Esmerleşmenin nedeninin askorbik asidin oksidasyonu sonucunda oluşan dehidro askorbik asidin ortamdaki aminoasitlerle reaksiyona girmesi ile oluşan kahverengi pigmentler olduğu bildirilmektedir. Bu degradasyon, renk değişiminin yanı sıra, üründe hoş gitmeyecek aroma ve besin değeri kaybına da neden olmaktadır (Lee ve Nagy 1988, Gregory 1996).

Gıdalardaki ikinci kimyasal esmerleşme reaksiyonu ise karamelizasyondur. Şekerlerin, alkali ve asidik koşullarda ergime noktalarının üzerine ısıtılmasıyla ortaya çıkmakta ve renkte koyulaşmaya neden olmaktadır. Gıdalarda bazı durumlarda bu esmerleşme arzu edilirken, yanık ve acı tat oluşumu istenmemektedir (Eskin 1990).

Kimyasal esmerleşme reaksiyonları arasında en yaygın olarak görülen ve en önemli olanı ise indirgen şekerlerdeki karbonil grubu ile aminoasit ve proteinlerdeki amino grubu arasında gerçekleşen Maillard reaksiyonudur. Bu reaksiyon başta meyve suları olmak üzere pek çok gıdada rengin esmerleşmesine neden olan kompleks bir seri reaksiyondan oluşmaktadır. Maillard reaksiyonu daha çok ısıtılma tabii tutulan ve depolanan ürünlerde oluşmakta ve reaksiyon sonucunda arzu edilmeyen acı bir tat ve koku oluşumu yanında besin değerinde kayıplar gözlenmektedir (Gazzani vd. 1987, Eskin 1990, O'Brien 1996).

Maillard reaksiyonu HMF oluşumuna neden olmakta; bu oluşum amino asitlerle reaksiyona giren indirgen şekerlerin amadori dönüşümünden sonra enolizasyona uğramalarıyla gerçekleşmektedir (Burdurlu ve Karadeniz 2003). Maillard reaksiyonu sonunda diğer furfural bileşiklerinde meydana geldiği bildirilmektedir (Yaylayan 1990). HMF, gerek gıdaların proses aşamasında maruz kaldığı ısıtılma koşulları hakkında bilgi vermesi, gerekse polimerize olarak esmer renkli pigmentlerin oluşumuna da neden olması açısından önem taşımaktadır (Lee ve Nagy 1988).

Maillard reaksiyonunun ilk aşamasında rol alan başlıca maddeler olan indirgen şekerler ve proteinlerdeki amino nitrojeni reaksiyona girmekte ve glikozilamin oluşmaktadır. İkinci aşamada ise zayıf asidik koşulların katalize ettiği Amadori dönüşümü

gerçekleşmekte ve 1-amino-1-deoksi-2-ketoz oluşmaktadır (Namiki 1988, Eskin 1990, O'brien 1996). Maillard reaksiyonunun son aşamasında ise melanoidin adı verilen çözünmeyen nitelikte kolloidal yapıda esmer renkli melanoidin'ler oluşmaktadır (Daniel ve Whistler 1985).

pH, sıcaklık, depolama süresi, ortamın su aktivitesi değeri (a_w), ortamdaki indirgen şeker, amino asit ve metal iyonları miktarlarının Maillard reaksiyonu hızı üzerine etkili olduğu bildirilmektedir (Stamp ve Labuza 1983, Toribio ve Lozano 1984, Petriella vd. 1985, Gazzani vd. 1987, Eskin 1990, Baxter 1995).

Ortamın pH değerinin reaksiyon hızını arttırdığı, pH10 da Maillard reaksiyonunun maksimum düzeyde gerçekleştiği aktarılmaktadır (Petriella vd. 1985, Baxter 1995).

Eskin'in (1990) bildirdiğine göre depolama sıcaklığındaki her 10°C artış Maillard reaksiyonu hızını 4 kat artırmaktadır. Maillard reaksiyon hızı sıcaklıkla hızlandığı gibi (Stamp ve Labuza 1983, Baxter 1995), depolama süresinin de reaksiyon hızı üzerine etkili olduğu; depolama süresi arttıkça, Maillard reaksiyonuna bağlı esmerleşmenin arttığı bildirilmektedir (Toribio ve Lozano 1984).

Ortamın su aktivitesinin Maillard reaksiyonu üzerine etkisinin araştırıldığı çalışmalarda ise düşük ve yüksek a_w değerlerindeki ortamlarda Maillard reaksiyonu hızının yavaşladığı (Toribio ve Lozano 1984, Buera vd. 1987) ve a_w değerinin 0.60-0.85 olduğu ortamda reaksiyon hızının maksimum olduğu bildirilmektedir. Bu da Maillard reaksiyonunun özellikle orta nemli gıdalarda önem taşımaya neden olmaktadır (Ayrancı ve Dalgıç 1990, Eskin 1990).

Maillard reaksiyonunda şekerlerin ve aminoasitlerin kendi içlerinde reaksiyona katılma öncelikleri birbirinden farklıdır. Aldozların ketozlara (Namiki 1988), pentozların ise heksozlara (Eskin 1990) göre daha kolay tepkimeye girdiği bildirilmektedir. Ortamın pH değerine bağlı olarak hekzozların da kendi içerisinde reaksiyona katılma

önceliklerinin değiştiği bildirilmektedir (Buera vd. 1987). Aminoasitlerde ise bazik olanların (lisin, β -alanin), asidik olanlara (glutamik asit) göre daha kolay tepkimeye girdiği aktarılmaktadır (Namiki 1988).

Metal iyonlarının Maillard reaksiyonu üzerine hızlandırıcı etkisinin olduğu (Labuza ve Baiser 1993), Mn^{2+} , Sn^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Na^{2+} ve Fe^{2+} iyonlarının etkisi ile reaksiyon hızının arttığı belirlenmiştir (Eskin 1990, Alais ve Linden 1991).

Kimyasal esmerleşme reaksiyonları sonucunda antibakteriyel (Einarsson 1987) ve antioksidatif özellik gösteren (Pokorny 1991) maddelerin de oluştuğu aktarılmaktadır

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1 Materyal

Araştırmada, 1 L karton kutularda siyah üzüm suyu ve cam kavanozlarda siyah üzüm suyu konsantresi (65 °Bx) Dimes A.Ş.'den temin edilmiş ve 5°C, 20°C, 30°C ve 40 °C sıcaklıklarda depolanmıştır. Ayrıca meyve suyu proses aşamalarından numuneler alınarak prosesdeki değişimde incelenmiştir.

Siyah üzüm suyunun üretiminde Gaziantep Islahiye'den temin edilen Horozkarası çeşidi kullanılmıştır. İşletmeye alınan meyvelerin ayıklama ve yıkama işleminden sonra sapları ayrılmış ve sonrasında dane ezme düzeni ile ezilmiştir. Elde edilen mayşeye Rapidase enzimi (8.5 mL/1000 L) ilave edilerek 50 °C'de mayşe enzimasyonu tamamlanmıştır.

Mayşenin preslenmesi ile elde edilen üzüm ham suyunun 1000 litresine depektinizasyon amacıyla 26 mL Rapidase intense (DSM Food Specialities, The Netherlands) ve 22 mL Pektinex Ultra Clear enzimi (Novozymes, Denmark) ilave edilmiş; sonrasında ise durultma yardımcı maddesi olarak 300 g bentonit, 80 g jelatin ve 220 g kizelsol ilave edilmiş ve böylece berraklaştırma sağlanmıştır. Durultmadan sonra kizelgur filtreden geçirilen (6.3 kg/ 1000 L perlit ve 1.92 kg/1000 L kizelgur) meyve suyu konsantre edilmiştir.

Yukarıda belirtilen proses aşamalarından (mayşe, mayşe enzimasyonu, presleme, durultma, filtrasyon, konsantrasyon) alınan örneklerde yapılan analiz bulguları, proses aşamalarındaki değişimleri daha rahat kıyaslamak amacıyla 16 °Bx üzerinden verilmiştir. Denemeler iki tekerrürlü ve 2 paralelli olarak yürütülmüştür.

3.2 Yöntem

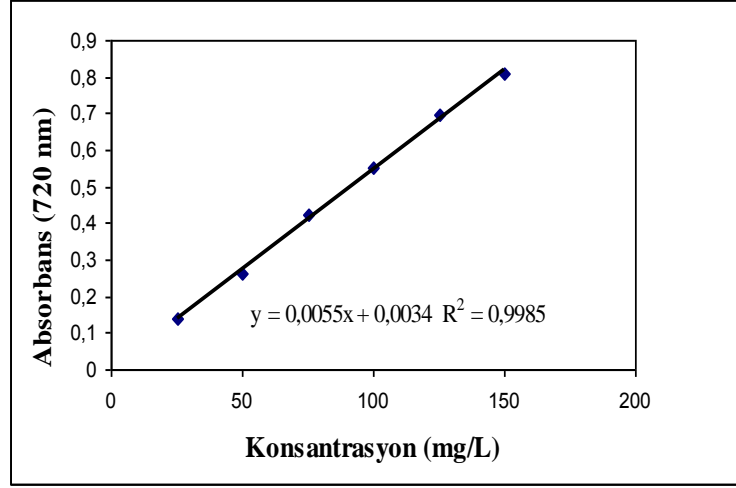
3.2.1 Çözünür kuru madde tayini

Siyah üzüm suyu ve konsantresi örneklerinin suda çözünür kuru madde miktarı Abbe refraktometresi (NOW, Nippon Optical Work, Tokyo, Japonya) ile 20°C sıcaklıkta belirlenmiş ve sonuçlar briks derecesi (°Bx) olarak ifade edilmiştir.

3.2.2 Toplam fenolik madde tayini

Siyah üzüm suyu ve konsantresi örneklerinin toplam fenolik madde miktarları, Kaur ve Kapoor (2002) tarafından önerilen spektrofotometrik yöntemle göre belirlenmiştir. Yöntemin prensibi, fenolik bileşiklerin bazik ortamda Folin-Ciocalteu çözeltisi ile mavi renk oluşturmaya dayanmaktadır (Tanner ve Brunner 1979).

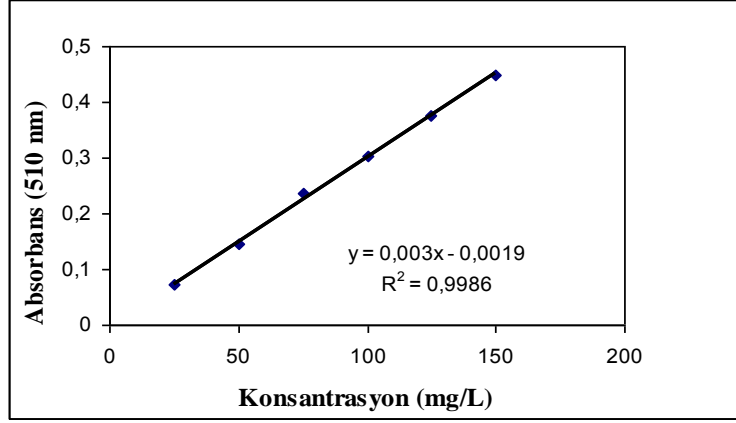
Örnekler ilk olarak belli oranlarda seyreltilmiştir. Analiz için 0.5 mL seyreltilmiş örnek üzerine 7 mL damıtık su ile 0.5 mL Folin-Ciocalteu çözeltisi ilave edilip karıştırılmış ve 3 dk bekletilmiştir. Daha sonra 2 mL % 20'lik Na₂CO₃ çözeltisi ilave edilip 25°C su banyosunda 1 saat bekletilen örneklerin absorban değerleri UV-VIS spektrofotometrede (Unicam, İngiltere) 720 nm dalga boyunda okunmuştur. Toplam fenolik madde sonuçları gallik asit üzerinden hesaplanmış ve bu amaçla 25-150 mg/L konsantrasyon aralığında hazırlanan standart çözeltilerden gallik asit standart eğrisi çizilmiştir (Şekil 3.1).



Şekil 3.1 Gallik asit standart eğrisi

3.2.3 Flavonoid madde tayini

Örneklerin flavonoid madde miktarları Zhishen vd. (1999) ve Dewanto vd. (2002) tarafından önerilen yöntemle göre spektrofotometrik olarak belirlenmiştir. Örnekler ilk olarak belli oranlarda seyreltilmiştir. Analiz için 1 mL seyreltilmiş örnek üzerine 5 mL damıtık su ve 0.3 mL %5'lik NaNO_2 çözeltisi ilave edilip karıştırıcıda karıştırılmış ve 5 dk bekletilmiştir. Süre sonunda 0.6 mL %10'luk $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ çözeltisi ilave edilip karıştırılmış ve 5 dk bekletilmiştir. Daha sonra 2 mL 1M NaOH eklenip hacmi 10 mL'ye saf suyla tamamlanmıştır. UV-VIS spektrofotometrede 510 nm dalga boyunda absorbansı belirlenmiştir. Sonuçlar, mg kateşin/L olarak ifade edilmiştir. Kateşin standart eğrisi şekil 3.2'de görülmektedir.



Şekil 3.2 Kateşin standart eğrisi

3.2.4 Toplam monomerik antosiyanin tayini

Giusti ve Wrolstad (2000) tarafından önerilen pH diferansiyel metoduna göre toplam monomerik antosiyanin içeriği belirlenmiştir. Metodun esası, antosiyanin pigmentlerinin ortamın pH değerine bağlı olarak geri dönüşümlü değişime uğraması ve bu değişimin ise absorbans spektrumunda farklılığa neden olmasına dayanmaktadır. Nitekim, pH 1’de renkli okzonyum formu baskın iken, pH 4.5’de renksiz hemiketal formu baskındır.

Çözeltiler

pH 1 Tampon çözeltisi (potasyum klorür tampon çözeltisi): 1.86 g KCl ve 980 mL destile su bir beherde karıştırılır ve HCl ile pH değeri 1’e ayarlanır. 1 litrelik ölçü balonuna aktarılır su ile çizgisine tamamlanır.

pH 4.5 Tampon çözeltisi (sodyum asetat tampon çözeltisi): 54.43 g $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ve yaklaşık 960 mL su bir beherde karıştırılır ve HCl ile pH değeri 4.5’e ayarlanır. 1 litrelik ölçü balonuna aktarılır su ile çizgisine tamamlanır.

Hazırlanan tampon çözeltileri oda sıcaklığında birkaç ay stabilitesini korumaktadır. Ancak, her kullanımdan önce pH değeri kontrol edilerek gerekli ayarlama yapılmalıdır.

İşlem

Numunelerin öncelikle maksimum absorbanstaki dalga boyu belirlenmiştir (520 nm). Daha sonra spektrofotometrenin doğrusal ölçüm bölgesine düşecek şekilde uygun bir seyreltme yapılarak seyreltme oranı belirlenmiştir.

Numune hem pH 1.0, hem de pH 4.5 tamponları ile daha önceden belirlenen seyreltme oranında seyreltilmiş ve 15 dak beletildikten sonra destile su ile sıfırlanan UV-VIS spektrofotometrede (Unicam, İngiltere) maksimum absorbanstaki 520 nm de ve ayrıca eğer bir bulanıklık varsa bunu düzeltmek için 700 nm dalga boyunda okumalar yapılmıştır.

Numunenin absorbanstaki aşağıdaki şekilde hesaplanmıştır:

$$A = (A_{520nm} - A_{700nm})_{pH1.0} - (A_{520nm} - A_{700nm})_{pH4.5}$$

Monomerik antosiyanin pigment (MAP) konsantrasyonu ise aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır:

$$MAP \text{ (mg/L)} = (A \times MA \times SF \times 1000) / (\epsilon \times l)$$

A	: Numunenin absorbanstaki
MA	: Pigmentin moleköl ağırlığı (siyanidin-3-glukozit için 449.2)
SF	: Seyreltme faktörü
ϵ	: Molar absorbanstaki (siyanidin-3-glukozit için 26900)
l	: Işık yolu (1 cm)

3.2.5 Polimerik renk oranı tayini

Meyve suyu, şarap veya sulu bir ekstraktaki antosiyaninlerin degradasyon indeksi, numunenin sodyum bisülfid ile muamele edilmesinden sonra yapılan absorbans ölçümüyle belirlenebilmektedir. Antosiyanin pigmentleri bisülfid ile birleşerek renksiz sülfonik asit kompleksi oluşturmaktayken, polimerize olan antosiyanin-tanen kompleksleri bisülfid ile rengin açılması reaksiyonuna karşı oldukça dirençlidirler. Bisülfid ile muamele edilmiş numunenin 420 nm deki absorbans değeri esmerleşme indeksi olarak ele alınmaktadır. Renk yoğunluğu ise 420 nm ve maksimum dalga boylarında elde edilmiş olan absorbans değerlerinin toplamıdır. Polimerik renk ve renk yoğunluğu arasındaki oran; polimerize materyal tarafından oluşturulan renk oranını belirlemede kullanılmaktadır (Giusti ve Wrolstad 2000).

Çözeltiler

Bisülfid çözeltisi: 1 gram potasyummetabisülfid ($K_2S_2O_5$), 5 mL destile suda çözülür. Çözelti günlük hazırlanmalıdır, aksi takdirde rengi sarıya dönmekte ve bu da absorbans okumalarını yani sonucu etkilemektedir.

pH 1 Tampon çözeltisi (potasyum klorür tampon çözeltisi): Monomerik antosiyanin analizinde hazırlanması verilmiştir.

İşlem

Bir önceki analizde olduğu gibi siyah üzüm suları su ile uygun oranda seyreltilmiş ve bu örnekten 2.8 mL lik miktarlar alınarak 2 ayrı küvete pipetlenmiştir. Bir küvete 0.2 mL bisülfid çözeltisi ilave edilirken, diğerine 0.2 mL destile su ilave edilmiş ve 15 dakika dengeye ulaşması beklenmiştir. Her iki küvetin okumaları destile su ile sıfırlanmış UV-VIS spektrofotometrede (Unicam, İngiltere) 420 nm, 520 nm ($\lambda_{viz-max}$) ve 700 nm

dalga boyunda yapılmış ve renk yoğunluğu; bisülfıt ile muamele edilen örneğın polimerik rengi ise aşağıdaki formüllere göre belirlenmiştir.

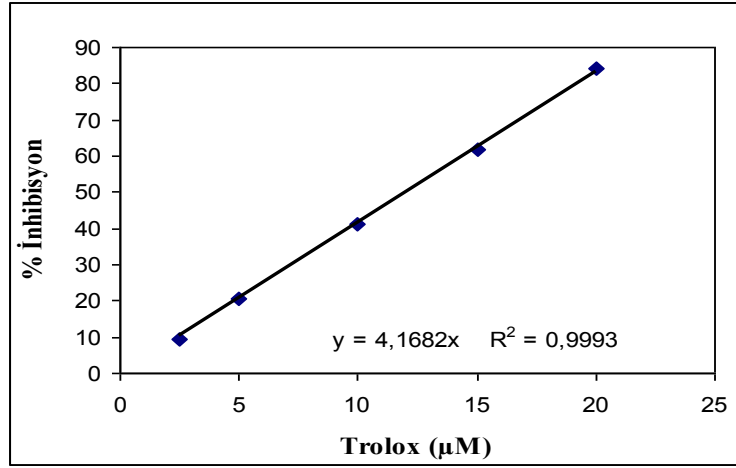
$$\begin{aligned} \text{Renk yoğunluğu} &= [(A_{420 \text{ nm}} - A_{700 \text{ nm}}) + (A_{520 \text{ nm}} - A_{700 \text{ nm}})] \times \text{SF} \\ \text{Polimerik renk} &= [(A_{420 \text{ nm}} - A_{700 \text{ nm}}) + (A_{520 \text{ nm}} - A_{700 \text{ nm}})] \times \text{SF} \\ \text{SF} &: \text{Seyreltme faktörü} \end{aligned}$$

Bu her iki bulgudan yararlanılarak polimerik renk oranı ise aşağıdaki eşitlik ile hesaplanmıştır.

$$\text{Polimerik renk oranı} = \text{Polimerik renk} / \text{renk yoğunluğu} \times 100$$

3.2.6 Antioksidan aktivite analizi

Örneklerin antioksidan aktiviteleri Re vd. (1999) tarafından önerilen Troloks eşdeğeri antioksidan kapasite (TEAC) yöntemine göre belirlenmiştir. Bu yöntemin esası; 2.2'-azinobis(3-etilbenzothiazolin-6-sülfonik asit) (ABTS) ile potasyum persülfatın ($K_2S_2O_8$) oksidasyon reaksiyonu sonucu oluşturulan ABTS radikali katyonunun ($ABTS^{*+}$) ortama ilave edilen antioksidan maddelerle inhibisyonuna dayanmaktadır. Antioksidan aktivite 734 nm dalga boyunda 6 dk boyunca mavi/yeşil renge sahip olan radikalın indirgenmesiyle oluşan absorbans değerindeki azalma ile belirlenmektedir. Farklı konsantrasyonlardaki standart Troloks (6-hydroxy-2.5.7.8-tetramethychroman-2-carboxylic acid) çözeltilerinden hazırlanan inhibisyon eğrisi şekil 3.3'de görölmektedir. Örneklerin antioksidan aktivite değerleri $\mu\text{mol Troloks}/100\text{g}$ cinsinden ifade edilmiştir.

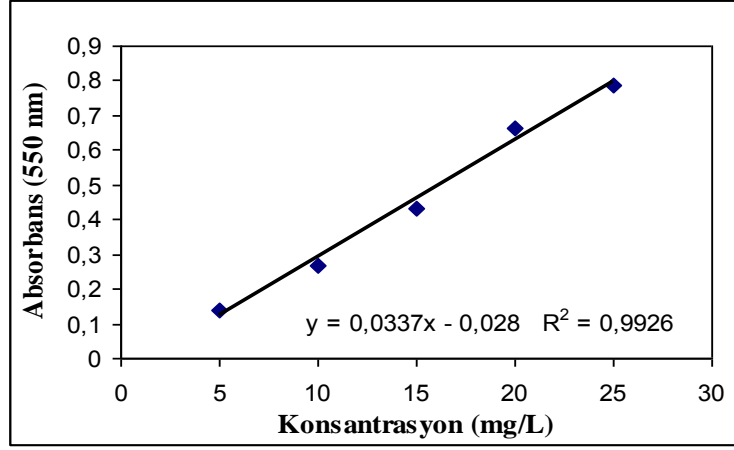


Şekil 3.3 ABTS^{*+} radikalinin Troloks standardına ait % inhibisyon eğrisi

3.2.7 Hidroksimetil furfural (HMF) tayini

Yöntem, HMF'nin barbitürik asit ve p-toluidin ile kırmızı renkli bileşikler oluşturması esasına dayanmaktadır. Zayıf alkali ortamda gerçekleşen bu analizde oluşan kırmızı rengin yoğunluğu, HMF miktarına bağlı olarak değişmektedir (Anonymous 1984).

HMF analizinde; meyve sularından 10 mL, konsantrelerden ise 1 g örnek behere alınmış ve sonra saf suyla 100 mL'ye tamamlanmış ve kaba filtre kağıdından süzülmüştür. İki ayrı tüpe 2 şer mL filtrat, 5'er mL p-toluidin ve tüplerin birincisine 1 mL saf su diğerine de 1 mL barbitürik asit ilave edilmiştir. Şahit olan birinci tüp ile örneği temsil eden ikinci tüpün absorbansları 550 nm'de okunduktan sonra aradaki fark HMF miktarlarının belirlenmesinde kullanılmıştır. Standartlara ilişkin HMF eğrisi Şekil 3.4'de görülmektedir.



Şekil 3.4 HMF standart eğrisi

3.2.8 Tepkime kinetiğinin hesaplanması

Örneklerin tümünde antosiyanin degradasyonu hızla gerçekleştiğinden 180 günlük depolama sonunda bu analize devam edilmemesine karar verilmiştir. Elde edilen bulgular bir grafiğe aktarıldığında reaksiyonun birinci dereceden kinetiğe göre gerçekleştiği saptanmıştır ve buna ilişkin denklem (Labuza ve Riboh 1982) ise aşağıda verilmiştir.

$$\ln C = \ln C_0 - kt$$

C : 180 günlük depolama sonundaki monomerik antosiyanin konsantrasyonu

C_0 : Depolama başlangıcındaki monomerik antosiyanin konsantrasyonu

k : Birinci derece reaksiyon için hız sabiti (gün^{-1})

t : Depolama süresi (gün)

Sekiz aylık depolama sonunda meyve suyu ve konsantredeki HMF oluşumunun sıfırinci dereceden tepkime kinetiğine göre geliştiği belirlenmiş ve buna ilişkin denklem (Labuza ve Riboh 1982) ise aşağıda verilmiştir.

$$C = C_0 - kt$$

- C : 8 aylık depolama sonundaki HMF konsantrasyonu
 C_o : Depolama başlangıcındaki HMF konsantrasyonu
 k : Sıfırıncı derece reaksiyon için hız sabiti (mg HMF ay⁻¹)
 t : Depolama süresi (ay)

3.2.9 Aktivasyon enerjisinin hesaplanması

Gerek HMF oluşumu gerekse monomerik antosiyanin degradasyonu reaksiyonlarında, reaksiyon hızının sıcaklığa bağlı olarak hangi düzeyde değiştiğini gösteren aktivasyon enerjisinin hesaplanması için Arrhenius eşitliği kullanılmıştır (Labuza ve Riboh 1982).

$$k = k_0 \cdot e^{-E_a/RT}$$

- k : Reaksiyon hız sabiti
 k_0 : Frekans faktörü
 E_a : Reaksiyonun aktivasyon enerjisi (J mol⁻¹)
 R : Gaz sabiti (8.314 J mol⁻¹ K⁻¹)
 T : Mutlak sıcaklık (K)

Reaksiyona ait ln k değerleri 1/T'ye karşı grafiğe aktarılmış ve elde edilen doğrunun eğimi $-E_a/R$ 'ye eşit olduğundan, eğrinin eğimi gaz sabiti değeri ile çarpılarak aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır.

3.2.10 Q_{10} ve $t_{1/2}$ değerlerinin hesaplanması

Q_{10} değeri bir reaksiyonda sıcaklığın 10°C artması halinde reaksiyon hızının kaç kat arttığını göstermektedir ve aşağıda verilen eşitlikten yararlanılarak hesaplanmıştır (Labuza ve Schmidl 1985).

$$Q_{10} = (k_2/k_1)^{10/T_2 - T_1}$$

k_1 : Reaksiyonun T_1 sıcaklığındaki hızı

k_2 : Reaksiyonun T_2 sıcaklığındaki hızı

Birinci reaksiyonda yarılanma süresi ($t_{1/2}$) de aşağıdaki denklemden yararlanılarak belirlenmiştir.

$$t_{1/2} = \ln 2/k$$

$t_{1/2}$: Yarılanma süresi

k : Hız sabiti

3.2.11 İstatistik analizleri

Tüm ölçümler 2 tekerrürlü olarak yapılmıştır ve sonuçlar aritmetik ortalamanın standard hatası olarak verilmiştir. Siyah üzüm suyu ve konsantresinde belirlenen toplam monomerik antosiyanin, polimerik renk oranı, toplam fenolik madde, flavonoid madde, antioksidan aktivite ve HMF faktöriyel düzeyde varyans analizi tekniği ile değerlendirilmiş; ortalamalar arasındaki farklılıklar ise Tukey çoklu karşılaştırma testi ile belirlenmiştir.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1 Siyah Üzüm Suyu ve Konsantresinin Farklı Sıcaklıklarda Depolanması Süresince Toplam Fenolik Madde İçeriğindeki Değişim

Sekiz ay süreyle 5 °C, 20 °C, 30 °C ve 40 °C sıcaklıklarda depolanan siyah üzüm suyu ve konsantresinde toplam fenolik madde değişimine ilişkin veriler sırasıyla çizelge 4.1 - 4.2'de verilmiştir.

Çizelge 4.1 Siyah üzüm suyunun depolama süresince toplam fenolik madde içeriğindeki değişim

Depolama Süresi (Ay)	Toplam Fenolik Madde (mg GAE/L)***			
	5 °C	20 °C	30 °C	40 °C
0	1562.0±10.3 Aa	1425.8±7.6 Aa	1490.7±11.9 Aab	1408.5±0.9 Ab
1	1471.0±9.8 ABa	1472.8±16.5 Ab	1463.6±17.7 Aa	1487.1±8.9 Aa
2	1499.2±27.6 ABa	1436.0±18.7 Aa	1428.0±28.4 Aa	1488.6±6.0 Aa
3	1466.2±6.2 ABa	1499.6±7.8 Aa	1459.4±13.3 Aa	1470.6±3.1 Aa
4	1491.7±26.9 ABa	1477.4±27.2 Aa	1466.5±12.7 Aa	1270.6±8.0 Bb
5	1471.6±16.0 ABa	1432.9±16.5 Aa	1428.5±40.5 Aa	1235.7±16.6 BCb
6	1426.8±27.9 Bb	1446.6±29.4 Aa	1394.8±5.1 ABa	1140.9±11.8 CDb
7	1396.3±5.1 Ba	1427.2±3.6 Aa	1304.7±0.41 Bb	1063.1±54.3 Dc
8	1437.2±7.1 Bb	1445.1± 39.0 Aa	1374.9±5.7 ABa	1033.5±15.4 Db
% Değişim	-8	+1	-8	-27

* : Aynı satırda yer alan farklı küçük harfler depolama sıcaklığına göre farkın önemli olduğunu göstermektedir (p<0.01).

** : Aynı sütunda yer alan farklı büyük harfler depolama süresince farkın önemli olduğunu göstermektedir (p<0.01).

Çizelge 4.2 Siyah üzüm konsantresinde depolama süresince toplam fenolik madde içeriğindeki değişim

Depolama Süresi (Ay)	Toplam Fenolik Madde (mg GAE/kg)***			
	5 °C	20 °C	30 °C	40 °C
0	7316.8±34.7 Aa	6943.9±6.4 ABa	6949.1±7.5 Bb	7054.9±73.1 ABab
1	7049.6±18.5 ABa	6829.7±4.4 BCa	6945.5±33.1Ba	6962.4±30.9 Ba
2	7216.5±11.4 Aa	7322.6±20.6 Aa	7165.4±88.3Ba	7389.6±2.7 Aa
3	6926.9±1.4 ABCa	7199.3±6.5 ABa	7031.5±316 Ba	7261.7±63.9 ABa
4	6711.6±11.1 BCb	7014.3±17.0 ABab	7089.0±25.1Ba	7132.7±41.0 ABa
5	7248.6±0.7 Aa	6829.6± 29.3BCb	7321.0±217 Ba	7281.0±32.2 ABa
6	6558.4±9.9 Cb	6882.4±4.1 BCb	7243.0±308 Ba	5552.0±43.2 Cc
7	7042.0±0.4 ABa	6863.04±113BCa	7118.5±8.5 Ba	4584.2±0.1 Db
8	7069.6±15.2 ABb	6477.1±24.4 Cc	-	2996.9±52.4 Ed
% Değişim	-3	-7	+2	-58

* : Aynı satırda yer alan farklı küçük harfler depolama sıcaklığına göre farkın önemli olduğunu göstermektedir (p<0.01).

** : Aynı sütunda yer alan farklı büyük harfler depolama süresince farkın önemli olduğunu göstermektedir (p<0.01).

Siyah üzüm sularının depolama başlangıcındaki toplam fenolik madde miktarları 5 °C, 20 °C, 30 °C ve 40 °C sıcaklıklarda sırasıyla 1562.0 mg GAE/L, 1425.8 mg GAE/L, 1490.7 mg GAE/L, 1408.5 mg GAE/L iken, depolama sonunda aynı sırayla 1437.2 mg GAE/L, 1445.1 mg GAE/L, 1374.9 mg GAE/L ve 1033.5 mg GAE/L olarak belirlenmiştir. Siyah üzüm sularında toplam fenolik madde miktarları 5°C, 30°C ve 40 °C de depolanan örneklerde sırasıyla %8, %8 ve %27 azalmaktayken, 20°C de depolanan örneklerde %1 artış göstermiş ancak bu artışın istatistik olarak önemli olmadığı (p>0.01) saptanmıştır.

Sekiz ay boyunca depolanan meyve suyu örneklerinde sıcaklık ve sürenin fenolik madde miktarı üzerine etkisi önemli bulunmuştur (p<0.01).

Siyah üzüm suyundaki toplam fenolik madde konsantrasyonunun 2.26 g GAE/L olduğu; bu miktarın greyfurt ve portakal suyundaki fenolik madde konsantrasyonunun yaklaşık üç katı olduğu, fenolik madde kompozisyonu incelendiğinde ise flavonoller, antosiyanidinler ve proantosiyanidinlerin belirlendiği aktarılmaktadır (Keevil vd. 2000). Siyah üzüm suyu üzerine yapılan diğer çalışmalarda ise üzüm suyundaki toplam fenolik

madde miktarları 1.975 g/L GAE (Frankel vd. 1998) ve 1789± 164 mg/L (Shanmuganayagam vd. 2007) olarak saptanmıştır.

Bu çalışmada siyah üzüm sularındaki toplam fenolik madde konsantrasyonunun diğer araştırmalara kıyasla biraz düşük olduğu görülmektedir. Bunun üzüm çeşidinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Konsantrelerde depolama başlangıcında toplam fenolik madde miktarları 5 °C, 20 °C, 30 °C ve 40 °C sıcaklıklarda sırasıyla 7316.8 mg GAE/kg, 6943.9 mg GAE/kg, 6949.1 mg GAE/kg, 7054.9 mg GAE/kg iken, depolama sonunda aynı sırayla 7069.6 mg GAE/kg, 6477.1 mg GAE/kg, 7118.5 mg GAE/kg (7. ay), 2996.9 mg GAE/kg olarak saptanmıştır. Depolama sonunda konsantrelerde toplam fenolik madde miktarları 5 °C, 20 °C ve 40 °C sıcaklıklarda depolanan örneklerde sırasıyla %3, %7 ve %58 azalma göstermekteyken, 30 °C de depolanan örneklerde %2 artış gözlenmiştir. 5 °C ve 30 °C'de 8 aylık depolama sonundaki değişim önemli bulunmazken ($p>0.05$), 20 °C ve 40 °C'deki azalmalar önemli bulunmuştur ($p<0.01$).

Gollücke vd. (2009) siyah üzüm konsantrelerinin 5 °C'de 8 ay depolanması sonunda, toplam fenolik maddede %10-19 düzeyinde kayıp olduğunu belirlemiştir.

Depolama sırasında diğer meyve sularında fenolik madde miktarının artması (Kalt vd. 1999, Piljac-Zegarac vd. 2009) ve azalmasına (Klimczak vd. 2007, Piljac-Zegarac vd. 2009) ilişkin bazı araştırmalar bulunmaktadır. Frenk üzümü, kızılcık, yaban mersini, nar, çilek ve vişne sularının 4 °C'de 29 gün depolanması sonucunda toplam fenolik madde miktarlarındaki değişimler incelendiğinde frenk üzümü suyunda % 6.9 azalma; kızılcık, yaban mersini, nar, çilek ve vişne sularında ise sırası ile %0.1, %15.6, %21.2, %6.65 ve %17.7 artış görülmüştür. Depolama sırasında oluşan bazı bileşiklerin bu artışa neden olabileceği belirtilmiştir (Piljac-Zegarac vd. 2009).

Portakal sularının 4 ay süreyle 18 °C, 28 °C ve 38 °C'de depolanmaları sonunda toplam fenolik madde miktarında sırasıyla % 7, % 11 ve % 20'lik bir azalma olduğu

bildirilmektedir (Klimczak vd. 2007). Depolama süresince fenolik maddelerdeki bu azalmanın; fenolik maddelerin polimerizasyonundan (Wang vd. 2000) kaynaklandığı bildirilmektedir.

4.2 Siyah Üzüm Suyu ve Konsantresinin Farklı Sıcaklıklarda Depolanması Süresince Toplam Flavonoid Madde İçeriğindeki Değişim

Depolanma süresince siyah üzüm suyu ve konsantresindeki flavonoid değişimi sırası ile çizelge 4.3- 4.4'te verilmiştir. Depolama süresiyle siyah üzüm suyu ve konsantresinin toplam flavonoid madde miktarının azaldığı saptanmıştır.

Siyah üzüm suyundaki toplam flavonoid madde miktarı depolama başlangıcında 5 °C , 20 °C, 30 °C ve 40 °C sıcaklıklarda sırasıyla 940.4 mg kateşin/L, 872.0 mg kateşin/L, 873.6 mg kateşin/L ve 848.4 mg kateşin/L olup, depolama sonunda aynı sıra ile 713.6 mg kateşin/L, 726.5 mg kateşin/L, 623.5 mg kateşin/L ve 478.4 mg kateşin/L olarak saptanmıştır. Depolama boyunca flavonoid kaybı en fazla düzeyde 40 °C'de depolanan örneklerde (% 44) belirlenmiştir (p<0.01).

Çizelge 4.3 Siyah üzüm suyunda depolama süresince toplam flavonoid madde içeriğindeki değişim

Depolama Süresi (Ay)	Flavonoid (mg kateşin eşdeğeri/L)****			
	5 °C	20 °C	30 °C	40 °C
0	940.4±40.5 Aa	872.0±14.8Aa	873.6±29.7Aa	848.4±35.3Aa
1	786.2±12.8 Ba	766.5±11.3Aa	794.3±15.6ABa	784.4±3.3 ABa
2	755.7±2.5 BCa	713.0±9.6 Aa	796.2±8.0 ABa	736.9±1.0 ABa
3	782.1±2.7 BCa	715.2±4.4 Aa	768.4±26.3ABa	774.4±15.7 ABa
4	761.8±33.9 BCab	747.0±31.9ABab	824.8±18.8ABa	711.0±71.5 Bb
5	829.5±15.8 ABa	752.6±9.7 Aa	784.6±44.6 ABa	554.7±13.2 Cb
6	818.6±8.7 BCa	724.8±36.7Aa	768.7±26.7 ABa	438.9±24.8 Db
7	708.9±28.7 Ca	725.6±7.0 Aa	738.2±17.3 BCa	534.6±20.2 CDb
8	713.6±35.9 Cab	726.5±3.5 Aa	623.5±13.1 Cb	478.4±2.9 CDc
% Değişim	-24	-17	-29	-44

* : Aynı satırda yer alan farklı küçük harfler depolama sıcaklığına göre farkın önemli olduğunu göstermektedir (p<0.01).

** : Aynı sütunda yer alan farklı büyük harfler depolama süresince farkın önemli olduğunu göstermektedir (p<0.01).

Siyah üzüm konsantresindeki toplam flavonoid madde miktarları depolama başlangıcında 5 °C, 20 °C, 30 °C ve 40 °C sıcaklarda sırasıyla 4196.6 mg kateşin/kg, 4240.2 mg kateşin/kg, 3984.1 mg kateşin/kg ve 4347.6 mg kateşin/kg; depolama sonunda ise 3707.3 mg kateşin/kg, 3610.2 mg kateşin/kg, 3962.3 (7. ay) mg kateşin/kg ve 897.5 mg kateşin/kg olarak saptanmıştır. Üzüm suyunda olduğu gibi üzüm konsantresinde de toplam flavonoid madde miktarında sekiz aylık depolama sonunda %79 ile en yüksek kayıp 40 °C’de depolanan örneklerde gözlenmiştir (p<0.01).

Kevers vd. (2007) siyah üzümün en yüksek flavonoid konsantrasyonuna 11.8±1 mg QE/100 g (taze meyve ağırlığı) sahip olduğunu bunu çilek ve portakalın izlediğini bildirmektedirler.

Çizelge 4.4 Siyah üzüm konsantresinde depolama süresince toplam flavonoid madde içeriğindeki değişim

Depolama Süresi (Ay)	Flavonoid (mg kateşin eşdeğeri/kg)***			
	5 °C	20 °C	30 °C	40 °C
0	4196.6±4.9 Aa	4240.2± 38.3Aa	3984.1± 103 ABCa	4347.6 ± 8.1 ABa
1	3856.0±6.6 ABCDa	3831.5± 40.5Aa	3746.9 ± 39.8Ca	3602.2 ± 15.5Da
2	3867.6±58.4ABCa	3988.9± 29.6Aa	4331.0 ± 249 Aa	4009.5 ± 20.6BCDa
3	4030.7±48.5ABa	4057.3± 44.4Aa	4252.9 ± 212 ABb	4174.8 ± 39.0ABCa
4	3588.9±2.3 BCDC	3946.3± 36.4Ab	3815.4 ± 31.2B	4248.7 ± 134 ABa
5	3455.7±192 CDc	3961.8± 66.0Ab	3852.0 ± 105 BCb	4607.3 ± 48.6Aa
6	3394.1±44 Db	3858.4± 95.4Aa	3561.4 ± 111 Ca	3725.1 ± 238 CDa
7	3712.0± 1.4 BCDA	3970.2± 78.7Aa	3962.3 ± 49.9 ABCa	3093.4 ± 149 Eb
8	3707.3± 38.4Ba	3610.2± 65.1Aa	-	897.5 ± 18.8 Fb
% Değişim	-12	-15	-1	-79

* : Aynı satırda yer alan farklı küçük harfler depolama sıcaklığına göre farkın önemli olduğunu göstermektedir (p<0.01).

** : Aynı sütunda yer alan farklı büyük harfler depolama süresince farkın önemli olduğunu göstermektedir (p<0.01).

Portakal ve greyfurt sularının 4 °C’de 15 gün depolanması sonucunda flavonoid madde miktarında sırasıyla %43.0 (p<0.01) ve %12.6 (p<0.05) azalma saptandığı bildirilmektedir (Del Caro vd. 2004). Greyfurt sularının başlıca toplam flavonoidlerinin 60 günlük depolamada değişimini inceleyen bir çalışmada; depolama sonunda bazı

toplam flavonoidlerin (neohesperedin, hesperidin ve naringenin) miktarının azaldığı, bazılarının ise (poncirin) % 30 artış gösterdiği bildirilmektedir (Iguar vd. 2011).

4.3 Siyah Üzüm Suyu ve Konsantresinin Farklı Sıcaklıklarda Depolanması Süresince Toplam Monomerik Antosiyanin İçeriğindeki Değişim

Siyah üzüm suyu ve konsantrelerinin 5 °C, 20 °C, 30 °C ve 40 °C sıcaklıklarda 6 ay depolanması süresince toplam monomerik madde konsantrasyonundaki değişim sırasıyla çizelge 4.5- 4.6'da verilmiştir.

Çizelge 4.5 Siyah üzüm suyunda depolama süresince toplam monomerik antosiyanin içeriğindeki değişim

Depolama Süresi (Gün)	Toplam Monomerik Antosiyanin (mg cy-3-gly/L)***			
	5 °C	20 °C	30 °C	40 °C
0	27.5±0.4ABa	27.6±0.3Aa	30.0± 0.7Aa	27.7±0.8 Aa
7	28.0±0.7Aa	26.8±0.7ABab	24.9± 1.6Bb	20.2±0.0 Bc
14	27.0±0.1ABa	24.8±0.1ABCab	22.1± 1.1BCb	17.7±0.7 BCc
21	25.2±1.3ABa	24.0±0.4ABCa	21.2± 0.0CDb	14.8±0.4 CDc
28	24.1±0.9Ba	23.5±0.2BCDa	19.9± 0.9CDb	12.1±0.2 DEc
35	24.8±0.1ABa	22.2±0.6CDa	17.7± 0.7DEb	10.3±0.1 EFc
42	24.1±0.2Ba	20.4±1.2Db	15.5± 0.5EFc	9.2±0.2 FGd
60	20.5±0.3Ca	16.3±0.2Eb	13.3± 0.2FGc	7.5±1.3 FGd
90	17.5±0.0CDa	15.5±0.7EFa	10.7± 0.0GHb	5.7±0.2 Gc
120	17.7±1.1CDa	14.1±0.9EFGb	9.5± 0.3HIc	0.0±0.0 Hd
150	15.3±1.7Da	12.4±0.6FGb	8.4± 2.3HIc	0.0±0.0 Hd
180	15.0±0.1Da	10.6±0.3Gb	6.6± 0.1Ib	0.0±0.0 Hd
% Değişim	-45	-61	-78	-80

* : Aynı satırda yer alan farklı küçük harfler depolama sıcaklığına göre farkın önemli olduğunu göstermektedir (p<0.01).

** : Aynı sütunda yer alan farklı büyük harfler depolama süresince farkın önemli olduğunu göstermektedir (p<0.01).

Depolama başlangıcında siyah üzüm sularındaki toplam monomerik antosiyanin miktarları 5 °C, 20 °C, 30 °C ve 40 °C sıcaklıklarda depolanan örneklerde sırasıyla 27.5 mg cy-3-gly/L, 27.6 mg cy-3-gly/L, 30.0 mg cy-3-gly/L ve 27.7 mg cy-3-gly/L olarak belirlenmiştir. Altı aylık depolama sonunda 5 °C, 20 °C ve 30 °C sıcaklıklarda sırasıyla %45, 61 ve 78 düzeyinde kayıp oluşmuştur. 40 °C de depolanan örneklerde ise 3 ay sonunda %80 düzeyinde bir kayıp gözlenmiş; bu süreden sonra ise örneklerde monomerik antosiyanin tespit edilememiştir.

Çizelge 4.6 Siyah üzüm konsantresinde depolama süresince toplam monomerik antosiyanin içeriğindeki değişim

Depolama Süresi (Gün)	Toplam Monomerik Antosiyanin (mg cy-3-gly/kg)***			
	5 °C	20 °C	30 °C	40 °C
0	167.2±3.7 AA	167.0±2.0Aa	169.6±0.6 Aa	167.0±6.5Aa
7	160.5±4.7 ABa	149.8±0.3Bb	124.9±3.1 Bc	91.2± 0.4Bd
14	160.8±1.5 ABa	146.4±0.9Bb	91.5±1.5 Cc	55.0± 0.4 Cd
21	154.5±3.6 ABa	126.2±1.1Cb	61.5±5.5 Dc	33.4± 0.0Dd
28	147.1±2.6 BCa	103.4±0.3Db	39.4±0.9 Ec	27.6± 0.9DEd
35	136.8±5.3 CDa	90.9±5.0 DEb	35.0±3.6 Ec	23.7± 6.0DEd
42	130.2±3.01DEa	81.7±4.6 Eb	33.3±0.2 Ec	18.6± 3.1Ed
60	117.5±71.9Ea	38.6±0.6 FGb	0.0±0.0 Ffc	0.0± 0.0 Fc
90	63.8±3.3 Fa	43.2±2.1 Fb	0.0± 0.0 Fc	0.0± 0.0 Fc
120	57.8±1.0 Fa	41.7±0.45 Fb	0.0± 0.0 Fc	0.0± 0.0 Fc
150	53.6±2.1 Fa	25.9±7.2 Gb	0.0± 0.0 Fc	0.0± 0.0 Fc
180	32.6±3.9 Gs	0.0±0.0 B Hb	0.0± 0.0 Fb	0.0± 0.0 Fb
% Değişim	-81	-85	-81	-89

* : Aynı satırda yer alan farklı küçük harfler depolama sıcaklığına göre farkın önemli olduğunu göstermektedir (p<0.01).

** : Aynı sütunda yer alan farklı büyük harfler depolama süresince farkın önemli olduğunu göstermektedir (p<0.01).

Depolama boyunca üzüm suyu örneklerinde görülen toplam monomerik antosiyanin azalması istatistik açıdan önemli bulunmuştur (p<0.01). Antosiyaninlerin depolama ve sıcaklığa çok duyarlı olması nedeniyle süre ve sıcaklığın antosiyanin miktarı üzerine önemli etkisi depolamanın hemen başlangıcında 7. günden itibaren görülmektedir.

Depolama başlangıcında siyah üzüm konsantrelerindeki toplam monomerik antosiyanin miktarları 5 °C, 20 °C, 30 °C ve 40 °C sıcaklıklarda depolanan örneklerde sırasıyla 167.2 mg cy-3-gly/kg, 167.0 mg cy-3-gly/kg, 169.6 mg cy-3-gly/kg ve 167.0 mg cy-3-gly/kg iken, 30 °C ve 40 °C de 42 günlük depolama sonunda sırasıyla %81 ve 89, 20 °C’de 5 ay sonunda %85 ve 5 °C de 6 ay sonunda %81 düzeyinde kayba uğramıştır.

Kırmızı şarapların 20 °C’de 7 ay depolanması sonunda, depolama süresinin toplam antosiyanin miktarı üzerine etkisinin önemli olduğu ($p<0.01$) ve depolama sonunda antosiyanin miktarının %88-%91 arasında azaldığı bildirilmektedir (Zafrilla vd. 2003).

Karadut suyu ve konsantresinin 8 ay depolanması sonunda toplam antosiyanin miktarının karadut suyunda 5 °C, 20 °C, 30 °C ve 40 °C sıcaklıklarda sırasıyla %1.97, %27.78, %49.09, %74.56 azaldığı, karadut konsantresinde ise aynı sıcaklıklarda sırasıyla %1.26, %64.48, %89.23, %98.12 azaldığı bildirilmektedir (Boranbayeva 2011).

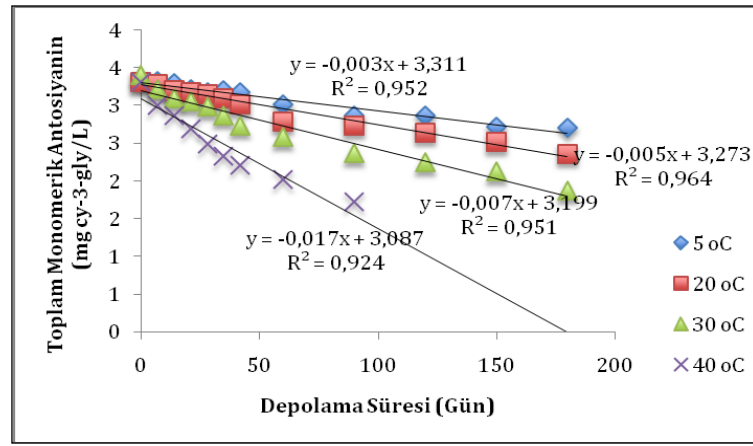
4.4 Siyah Üzüm Suyu ve Konsantresinin Farklı Sıcaklıklarda Depolanması Süresince Toplam Monomerik Antosiyanin Parçalanma Kinetiği

Depolama süresine karşı toplam monomerik antosiyaninlerindeki değişimin işlenmesiyle hazırlanan aritmetik ve logaritmik skalalı grafiklerin (Şekil 4.1- 4.2) determinasyon katsayıları (R^2) karşılaştırılmış ve siyah üzüm suyu ve konsantresindeki toplam monomerik antosiyanin parçalanma reaksiyonunun birinci dereceden reaksiyon kinetiğine göre geliştiği belirlenmiştir. Toplam monomerik antosiyaninlerin birinci dereceden (Cemeroğlu vd. 1994, Garzon ve Wrolstad 2002, Wang ve Xu 2007, Alighourchi ve Barzegar 2009, Patras vd. 2010) tepkime kinetiğine göre parçalandığına ilişkin veriler bulunmaktadır.

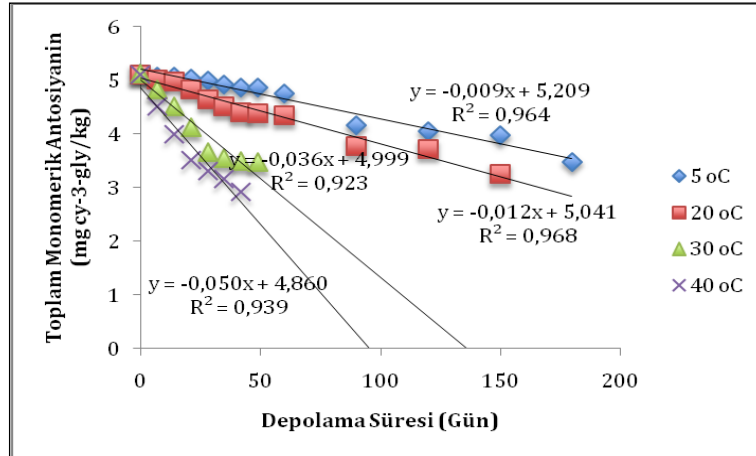
Siyah üzüm suyu ve konsantresinde toplam monomerik antosiyanin parçalanmasına ait aktivasyon enerjisi (E_a) değerleri hesaplanmış ve buna ilişkin Arrhenius grafikleri EK 1 (Şekil 1, 2)’de verilmiştir. Buna göre siyah üzüm suyu ve konsantresindeki toplam

monomerik antosiyanin parçalanmasına ilişkin E_a değerleri sırasıyla $29.63 \text{ kJ mol}^{-1}$ ve $37.91 \text{ kJ mol}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır.

Alighourchi ve Barzegar (2009) yaptıkları çalışmada $4 \text{ }^\circ\text{C}$, $20 \text{ }^\circ\text{C}$ ve $30 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de 210 gün süreyle depolanan nar sularının antosiyanin içeriğinin ve renk parametrelerinin sıcaklık ve depolama süresinin artması ile önemli ölçüde değiştiğini ($p < 0.05$) ve pigmentlerin bozulmasının birinci dereceden reaksiyon kinetiğine göre gerçekleştiğini bildirmektedir.



Şekil 4.1 Siyah üzüm suyunda birinci dereceden tepkime kinetiğine göre toplam monomerik antosiyanin degradasyonu



Şekil 4.2 Siyah üzüm konsantresinde birinci dereceden tepkime kinetiğine göre toplam monomerik antosiyanin degradasyonu

Wang ve Xu (2007) tarafından yapılan bir çalışmada böğürtlen (*Rubus fruticosus* L.) suyu ve konsantresindeki antosiyaninlerin sıcaklık ve depolama stabiliteleri 60-90 °C ve 5-37 °C’de çalışılmış ve antosiyaninlerin termal parçalanma kinetiğinin birinci dereceden reaksiyon kinetiğine göre gerçekleştiği ve 65 °Brix’lik örneklerde antosiyaninlerin daha hızlı degradasyona uğradığı belirlenmiştir.

Siyah üzüm suyu ve konsantresindeki toplam monomerik antosiyanin parçalanmasına ait Q_{10} ve $t_{1/2}$ değerleri ise Çizelge 4.7’de verilmiştir. Siyah üzüm suyunda 5°-20 °C, 20°-30 °C, 30°-40 °C, 5-30 °C, 5-40° C, 20°-40 °C’ler için Q_{10} değerleri sırasıyla 1.25, 1.47, 2.21, 1.33, 1.54 ve 1.80 olarak bulunmuştur. Siyah üzüm suyunda sıcaklığın 30°C’den 40°C’ye artmasıyla reaksiyon hızının 2.21 kat arttığı görülmektedir.

Çizelge 4.7 Siyah üzüm suyu ve konsantresinde depolama süresince gözlenen monomerik antosiyanin degradasyonuna ilişkin denklemler ve kinetik parametreler

Ürün	Sıcaklık (°C)	Denklem	Determinasyon Katsayısı (R^2)	Aktivasyon Enerjisi (E_a) (kJ/mol)	Yarılanma Süresi ($t_{1/2}$)	Q_{10} °C
Meyve Suyu	5	$y = -0.0038x + 3.312$	0.952	29.63	182	5-20 1.25
	20	$y = -0.0053x + 3.273$	0.964		131	20-30 1.47
	30	$y = -0.0078x + 3.200$	0.951		89	30-40 2.21
	40	$y = -0.0172x + 3.088$	0.925		40	5-30 1.33
						5-40 1.54
						20-40 1.80
Konsantre	5	$y = -0.0092x + 5.210$	0.965	37.91	75	5-20 1.21
	20	$y = -0.0122x + 5.041$	0.968		57	20-30 3.01
	30	$y = -0.0367x +$	0.924		19	30-40 1.38

	4.999				
40	$y = -0.0508x +$	0.940	14	5-30	1.74
	4.861			5-40	1.63
				20-40	2.04

Karadut suyu ve konsantresi örneklerinin 8 ay depolanması sonucu antosiyaninlerin birinci derecen reaksiyon kinetiğine göre parçalandığı ve bu reaksiyona ait aktivasyon enerjisinin sırasıyla 57.62 kJ mol⁻¹ ve 49.75 kJ mol⁻¹ olduğu belirlenmiştir (Boranbayeva 2011). Böğürtlen suyu ve konsantresinin 5°, 25° ve 35 °C’de 2 ay süreyle depolanmasında antosiyanin degradasyonunun birinci dereceden reaksiyon kinetiğine göre geliştiği ve aktivasyon enerjisinin sırasıyla 65.06 kJ mol⁻¹ ve 75.5 kJ mol⁻¹ olduğu belirlenmiştir (Wang ve Xu 2007).

Siyah üzüm sularında antosiyanin parçalanmasına ilişkin yarılanma süreleri ise 5°, 20°, 30° ve 40 °C’lerde sırasıyla 182, 131, 89 ve 40 gün, konsantrelerde ise 75, 57, 19 ve 14 gün olarak belirlenmiştir. Buna göre antosiyaninlerin konsantrelerde daha hızlı parçalandıkları görülmektedir. Cemeroğlu vd. (1994) vişne sularının 60°, 70° ve 80 °C’deki antosiyanin parçalanmasına ait yarılanma sürelerini sırasıyla 54.3, 22.5 ve 8.1 saat olarak belirlemişlerdir.

4.5 Siyah Üzüm Suyu ve Konsantresinin Farklı Sıcaklıklarda Depolanması Süresince Polimerik Renk Oranındaki Değişim

Siyah üzüm suyu ve konsantresinde depolama süresince belirlenen polimerik renk değişimine ilişkin bulgular sırasıyla çizelge 4.8- 4.9’da verilmiştir. Siyah üzüm sularında 180 günlük depolama sonunda 5 °C’de bulunan örneklerde %1 lik bir artış varken, 20 °C, 30 °C ve 40 °C’deki sıcaklıklarda sırasıyla %5, %24 ve %27 lik artışlar gözlenmiştir (p<0.01).

Çizelge 4.8 Siyah üzüm suyunda depolama süresince polimerik renk oranındaki değişim

Depolama Süresi (Gün)	Polimerik Renk Oranı (%)***			
	5 °C	20 °C	30 °C	40 °C
0	73.9±5.1 Aa	75.6± 0.2 Aa	74.3± 1.1 CDa	75.0± 1.0 Da
7	78.5±5.2 Aa	75.6± 3.1 Aa	70.8± 1.7 Da	75.8± 3.4 Da
14	68.9±1.7 Ab	72.4± 1.2 Ab	82.3± 10.3ABCDa	77.0± 3.3 Dab
21	71.0±2.2 Aa	72.2± 0.0 Aa	70.7± 0.7 Da	80.9± 1.0 CDa
28	71.0±0.2 Ab	78.0± 2.1 Aab	77.4± 0.3 BCDBab	83.3± 0.7 BCDA
35	73.5±1.5 Ab	75.5± 1.7 Aab	77.0± 2.5 BCDA	85.0± 0.5 ABCDA
42	74.0±1.0 Ab	74.5± 2.3 Ab	75.6± 0.8 CDb	86.5± 1.8 ABCDA
60	81.0±0.8 Aa	79.2± 0.9 Aa	81.6± 0.9 ABCDA	85.0± 0.3 ABCDA
90	76.0±2.5 Ac	80.1± 1.1 Abc	86.1± 0.3 ABCab	90.4± 0.1 ABCa
120	76.1±2.4 Ac	79.5± 0.3 Abc	87.9± 1.2 ABab	93.0± 1.0 ABCa
150	76.0±0.8 Ac	79.9± 1.3 Abc	88.7± 4.8 ABab	96.6± 1.3 Aa
180	75.3±0.5 Ab	80.2± 1.2 Ab	91.6±4.3 Aa	94.5± 1.5 ABa
% Değişim	1	5	24	27

* : Aynı satırda yer alan farklı küçük harfler depolama sıcaklığına göre farkın önemli olduğunu göstermektedir (p<0.01).

** : Aynı sütunda yer alan farklı büyük harfler depolama süresince farkın önemli olduğunu göstermektedir (p<0.01).

Çizelge 4.9 Siyah üzüm konsantresinde depolama süresince polimerik renk oranındaki değişim

Depolama Süresi (Gün)	Polimerik Renk Oranı (%)			
	5 °C	20 °C	30 °C	40 °C
0	68.0± 1.0	68.3± 0.4	65.0± 1.0	65.6± 6.5
7	67.7± 0.2	68.9± 0.9	72.1± 1.3	79.4± 5.8
14	68.7± 4.8	68.7± 1.9	74.0± 4.0	80.3± 1.8
21	70.0± 2.0	73.2± 3.2	74.9± 1.2	85.2± 4.1
28	64.8± 3.6	71.6± 0.7	78.0± 0.5	91.5± 3.6
35	68.0± 2.0	78.0± 1.0	81.3± 4.6	89.5 ± 3.6
42	58.2± 6.9	77.0± 1.0	80.2 ± 1.7	91.9± 0.6
60	76.5± 0.5	80.0± 1.0	-	-

90	80.6± 0.4	79.1± 0.9	-	-
120	80.7± 3.7	85.0± 2.1	-	-
150	80.4± 0.7	42.3± 42.3	-	-
180	86.1± 1.6	89.0± 1.0	-	-
% Değişim	27	30	23	40

Konsantrelerdeki polimerik renk oranlarındaki artış meyve sularına kıyasla daha fazla olmuştur. Nitekim, 180 günlük depolama sonunda 5 °C ve 20 °C lerde sırasıyla % 27 ve %30 luk bir artış belirlenmiştir. 30°C ve 40 °C sıcaklıklarda depolanan örneklerde ise 42 gün sonunda sırasıyla % 23 ve % 40 lık bir artış saptanmıştır. Üzüm suyu konsantrelerinin depolanması süresince polimerik renk oranlarındaki farklılıklar istatistik olarak önemli bulunmamıştır ($p>0.05$).

Choi vd. (2002) 4.5 °C’de 7 hafta süreyle depolanan kan portakalı sularında polimerik rengin arttığını bildirmektedirler. Polimerik renkte gözlenen bu artışın antosiyaninlerin diğer fenolik bileşiklerle kondensasyonundan kaynaklandığı aktarılmaktadır (Monagas vd. 2005).

4.6 Siyah Üzüm Suyu ve Konsantresinin Farklı Sıcaklıklarda Depolanması Süresince Antioksidan Aktivite Düzeyindeki Değişim

Siyah üzüm suyu ve konsantresinin antioksidan aktivite düzeyinin depolama süresince değişimi sırasıyla çizelge 4.10- 4.11’de verilmiştir.

Siyah üzüm suyunun depolama başlangıcındaki antioksidan aktivite düzeyleri 5°C, 20°C, 30°C ve 40 °C’de sırasıyla 1077.8 µmol TE/100 mL, 1062.6 µmol TE/100 mL, 1036.6 µmol TE/100 mL ve 1017.9 µmol TE/100 mL olarak saptanmış olup, 8 aylık depolama sonunda antioksidan aktivite değerleri 5°C, 20°C, 30 °C ve 40 °C sıcaklıklarda sırasıyla 1005.9 µmol TE/100 mL, 921.3 µmol TE/100 mL, 857.7 µmol TE/100 mL ve 649.3 µmol TE/100 mL olarak belirlenmiştir.

Çizelge 4.10 Siyah üzüm suyunda depolama süresince antioksidan aktivite düzeyindeki değişim

Depolama Süresi (Ay)	Antioksidan Aktivite ($\mu\text{mol TE}/100 \text{ mL}$)***			
	5 °C	20 °C	30 °C	40 °C
0	1077.8 \pm 76.6 Aa	1062.6 \pm 11.8 Aa	1036.6 \pm 11.8 Aa	1017.9 \pm 23.7 Aa
1	989.2 \pm 7.8 Aa	1046.8 \pm 19.0 ABa	1015.6 \pm 5.3 Aa	1018.7 \pm 12.3 Aa
2	1050.3 \pm 5.5 Aa	1046.5 \pm 0.8 ABa	1033.2 \pm 20.5 Aa	929.4 \pm 32.9 ABb
3	1025.0 \pm 16.0 Aa	1024.1 \pm 32.2 ABCa	980.3 \pm 3.5 ABCab	916.9 \pm 26.0 ABb
4	1062.3 \pm 24.5 Aa	1020.5 \pm 18.4 ABCa	994.3 \pm 10.1 ABa	876.0 \pm 58.2 Bb
5	1015.6 \pm 34.1 Aa	1018.3 \pm 4.4 ABCa	968.5 \pm 33.7 ABCDa	736.1 \pm 14.1 Cb
6	1003.4 \pm 38.0 Aa	943.7 \pm 6.9 BCab	893.8 \pm 3.7 BCDBb	659.4 \pm 3.01 Cc
7	1010.4 \pm 2.9 Aa	942.1 \pm 4.2 BCab	869.7 \pm 22.0 CDBb	720.2 \pm 34.6 Cc
8	1005.9 \pm 5.9 Aa	921.3 \pm 6.3 Cab	857.7 \pm 11.1 Db	649.3 \pm 5.2 Cc
% Değişim	-7	-13	-17	-36

* : Aynı satırda yer alan farklı küçük harfler depolama sıcaklığına göre farkın önemli olduğunu göstermektedir ($p<0.01$).

** : Aynı sütunda yer alan farklı büyük harfler depolama süresince farkın önemli olduğunu göstermektedir ($p<0.01$).

Siyah üzüm suyunda 8 aylık depolama sonunda antioksidan aktivitenin 5°C, 20°C, 30°C ve 40 °C’de sırasıyla %7, %13, %17 ve %36 düzeyinde azaldığı belirlenmiştir ve bu azalma istatistik olarak önemli bulunmuştur ($p<0.01$).

Siyah üzüm konsantresinde ise depolama başlangıcındaki antioksidan aktivite düzeyleri 5 °C, 20 °C, 30 °C ve 40 °C sıcaklıklarda sırası ile 4701.2 $\mu\text{mol TE}/100 \text{ g}$, 4368.6 $\mu\text{mol TE}/100 \text{ g}$, 4709.0 $\mu\text{mol TE}/100 \text{ g}$ ve 4571.2 $\mu\text{mol TE}/100 \text{ g}$ olarak saptanmış olup, depolama sonundaki antioksidan aktiviteleri aynı sıra ile 4505.8 $\mu\text{mol TE}/100 \text{ g}$, 4275.0 $\mu\text{mol TE}/100 \text{ g}$, 4206.0 $\mu\text{mol TE}/100 \text{ g}$ ve 3133.4 $\mu\text{mol TE}/100 \text{ g}$ olarak belirlenmiştir. Depolama sonunda 5 °C, 20 °C, 30 °C ve 40 °C sırası ile %4, %2, %11 ve %31

düzeylerinde antioksidan aktivite azalması görülmüş ve bu azalma istatistik açıdan önemli bulunmuştur ($p<0.01$).

Çizelge 4.11 Siyah üzüm konsantrisinde depolama süresince antioksidan aktivite düzeyindeki değişim

Depolama Süresi (Ay)	Antioksidan Aktivite ($\mu\text{mol TE}/100 \text{ g}$)***							
	5 °C		20 °C		30 °C		40 °C	
0	4701.2±52.0	ABa	4368.6±9.2	Ab	4709.0±7.9	Aa	4571.2±69.1	Aa
1	4851.0±21.6	Aa	4873.2±22.8	Aa	4873.7±9.7	Ba	4600.6±25.3	Cb
2	4839.9±17.8	Aa	4381.8±32.9	Cb	4394.0±179	Ab	3828.6±59.8	Bc
3	4874.7±1.3	Aa	4716.3±12.2	ABa	4781.1±5.9	Ca	4279.9±26.8	Cb
4	4473.7±15.5	BCa	4353.3±40.9	Ca	4037.0±123	BCb	3733.8±13.5	Cc
5	4751.8±62.6	Aa	4487.8±37.8	BCb	4181.7±25.3	BCc	3836.7±22.4	Cd
6	4442.4±92.2	Ca	4279.6±37.4	Cab	4213.3±60.2	BCb	3877.0±13.0	Cc
7	4814.4±54.8	Aa	4304.4±6.5	Cb	4208.3±1.0	BCb	3856.3±11.8	Cc
8	4505.8±3.0	BCa	4275.0±36.3	Cb	4206.0±31.5	BCb	3133.4±30.6	Dc
% Değişim	-4		-2		-11		-31	

* : Aynı satırda yer alan farklı küçük harfler depolama sıcaklığına göre farkın önemli olduğunu göstermektedir ($p<0.01$).

** : Aynı sütunda yer alan farklı büyük harfler depolama süresince farkın önemli olduğunu göstermektedir ($p<0.01$).

Gollücke vd. (2009), siyah üzüm konsantrilerinin 5 °C’de 8 ay depolanması sonunda antioksidan aktivitelerini %77-86 koruduğunu bildirmektedir.

Kırmızı şarapların 20 °C’de karanlık ortamda 7 ay depolanması sonucunda antioksidan aktivitelerinde önemli bir değişim olmadığı belirlenmiştir (Zafrilla vd. 2003).

Frenk üzümü, kıvılcık, yaban mersini, nar, çilek ve vişne sularının 4 °C’de 29 gün depolanması sonucunda antioksidan aktivite düzeylerinde önemli bir azalma olduğu bildirilmektedir. Kıvılcık suyunun depolama süresince antioksidan stabilitesinin en

yüksek olduğu ve 29 gün depolama sonunda antioksidan aktivitesinin %20'sini kaybettiği belirtilmiştir (Piljac-Zegarac vd. 2009).

4.7 Siyah Üzüm Suyu ve Konsantresinin Farklı Sıcaklıklarda Depolanması Süresince HMF Oluşumu

Siyah üzüm suyu ve konsantresinin depolama süresince HMF değişimi sırası ile çizelge 4.12- 4.13'te verilmiştir. Depolama süresince siyah üzüm suyu ve konsantresinde HMF miktarında artış gözlenmiş ve bu değişim 40 °C'de depolanan meyve suyu ve konsantrelerde, 30 °C'de depolanan konsantrelerde istatistik olarak önemli bulunmuştur (p<0.01).

Siyah üzüm suyunda depolama başlangıcında 5 °C, 20 °C, 30 °C ve 40 °C'de sırasıyla 9.3 mg/L, 8.8 mg/L, 9.0 mg/L ve 8.7 mg/L düzeyinde olan HMF miktarları 8 aylık depolama sonunda aynı sırayla %13, %27, %108 ve %595 düzeyinde artış göstermiştir.

Siyah üzüm konsantrelerinde depolama başlangıcında 5 °C, 20 °C, 30 °C ve 40 °C'de sırasıyla 41.9 mg/kg, 39.6 mg/kg, 40.3 mg/kg ve 41.9 mg/kg olan HMF miktarları 8 ay depolama sonunda aynı sırayla %17, %34, %352 ve %2507 düzeyinde artmıştır.

Bir litrelik Al-kompozitli ambalajda paketlenen 20° ve 30 °C'de depolanan siyah üzüm sularında 1 yıllık depolama sonunda HMF konsantrasyonu sırasıyla 40 mg/L ve 60 mg/L olarak belirlenmiştir (Brachmann 2008).

65 °C, 70 °C ve 75 °C brix elma konsantresi örneklerinin 4 ay boyunca 5 °C, 20 °C ve 37 °C'de depolanmasında, süre, sıcaklık ve brix yükselişinin HMF oluşumu üzerine önemli etkisi olduğu belirlenmiş (p<0.05) ve HMF oluşumu en çok 75 °C Brix elma konsantrelerinin 37 °C'de 4 ay depolanması sonucunda görülmüştür (Burdurlu ve Karadeniz 2003).

Çizelge 4.12 Siyah üzüm suyunda depolama süresince HMF düzeyindeki değişim

Depolama Süresi (Ay)	HMF (mg/L)****			
	5 °C	20 °C	30 °C	40 °C
0	9.3±0.6 Aa	8.8±0.0 Aa	9.0±0.8 Aa	8.7±1.2 Fa
1	8.9±0.3Aa	8.8±0.1Aa	10.9±0.3Aa	13.1±0.1EFa
2	9.1±0.1Ab	8.8±0.1Ab	11.4±0.2Ab	19.5±0.3DEa
3	9.5±0.3Ab	9.7±0.1Ab	12.2±0.2Ab	26.4± 0.5CDa
4	9.6±0.3Ab	10.0±0.1Ab	13.7±0.0Ab	33.1±2.6Ca
5	9.3±0.0Ab	9.9±0.2Ab	15.1±0.6Ab	43.5±0.8Ba
6	9.7±0.2Ab	10.6±0.0Ab	16.6±0.3Ab	47.0±0.6Ba
7	9.0±0.1Ab	10.4±0.5Ab	16.2±.2Ab	59.3±5.6Aa
8	10.5±0.9Ab	11.1±0.6Ab	18.7±0.5Ab	60.5±8.3Aa
% Değişim	13	27	108	595

* : Aynı satırda yer alan farklı küçük harfler depolama sıcaklığına göre farkın önemli olduğunu göstermektedir (p<0.01).

** : Aynı sütunda yer alan farklı büyük harfler depolama süresince farkın önemli olduğunu göstermektedir (p<0.01).

Çizelge 4.13 Siyah üzüm konsantresinde depolama süresince HMF düzeyindeki değişim

Depolama Süresi (Ay)	HMF (mg/kg)****			
	5 °C	20 °C	30 °C	40 °C
0	41.9±0.4 Aa	39.6±1.1 Aa	40.3±0.6 Ca	41.9±0.7 Ha
1	40.8±0.8 Aa	40.7±1.2 Aa	47.8±0.1 Ca	64.8±3.0 GHa
2	44.8±0.1 Ab	44.7±0.2 Ab	45.8±1.6 Cb	109.0±1.5 Ga
3	43.0±3.0 Ab	44.8±0.1 Ab	56.2±0.4 Cb	251.9±6.1 Fa
4	42.5±1.6 Ab	45.6±0.9 Ab	71.4±0.8 BCb	427.1±4.3 Ea
5	44.4±0.7 Ab	47.6±0.8 Ab	87.8±0.0 BCb	695.0±65.2 Da
6	45.7±0.7 Ac	48.7±1.1 Ac	122.3±1.6 ABb	796.2±21.8 Ca
7	47.3±1.5 Ac	48.8±1.7 Ac	125.4±0.3 ABb	961.7±9.8 Ba

8	49.2±0.3 Ac	52.8±0.2 Ac	169.5±0.6 Ab	1092.6±4.7 Aa
% Değişim	17	34	352	2507

* : Aynı satırda yer alan farklı küçük harfler depolama sıcaklığına göre farkın önemli olduğunu göstermektedir (p<0.01).

** : Aynı sütunda yer alan farklı büyük harfler depolama süresince farkın önemli olduğunu göstermektedir (p<0.01).

Portakal, limon, greyfurt ve mandalina konsantrelerinin 8 hafta depolanması sonucunda HMF miktarları 28 °C, 37 °C ve 45 °C’de depolanan örneklerde sırası ile 3.01-28.32 mg/kg, 521.52-1141.99 mg/kg ve 1401.1-3252.3 mg/kg aralığında belirlemiştir. 45 °C’de depolanan örneklerdeki HMF miktarı artışı 37 °C’de depolanan örneklerle kıyasla 2.7 kat fazla bulunmuştur (Burdurlu vd. 2006).

4.8 Siyah Üzüm Suyu ve Konsantresinin Farklı Sıcaklıklarda Depolanması Süresince HMF Oluşum Kinetiği

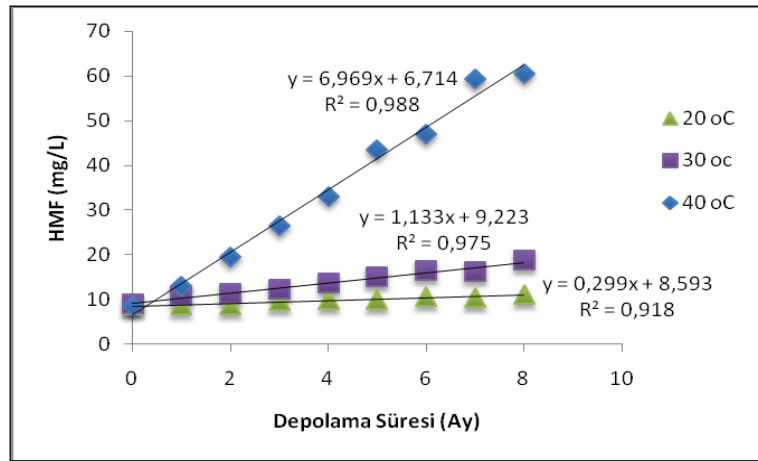
Farklı sıcaklıklarda depolanan siyah üzüm suyu ve konsantrelerinde belirlenen HMF miktarları depolama süresine karşı grafiğe aktarılmıştır (Şekil 4.3- 4.4). Aritmetik ve logaritmik skalalı grafiklerin determinasyon katsayıları karşılaştırılmış ve HMF oluşum kinetiğinin siyah üzüm suyu ve konsantresinde sıfırıncı dereceden reaksiyon kinetiğine göre geliştiği belirlenmiştir.

5 °C’de depolanan örneklerle ait denklemlere ilişkin determinasyon katsayısı düşük olduğundan (meyve suyu için 0.309, konsantre için 0.772) kinetik hesaplamalarda değerlendirmeye alınmamıştır.

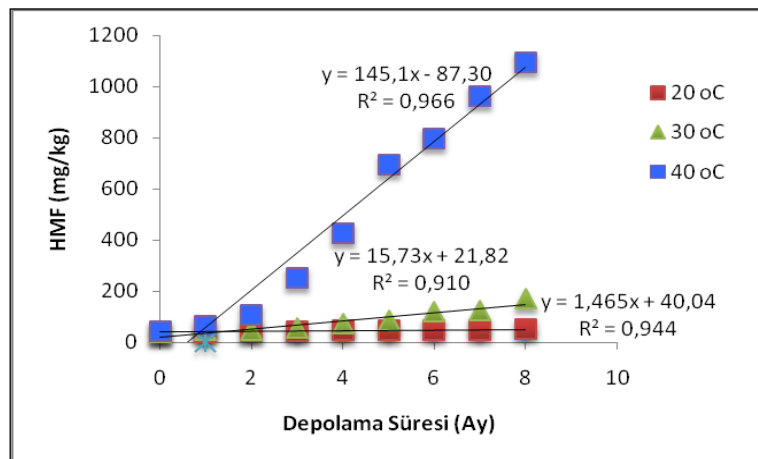
Siyah üzüm suyu ve konsantresinde HMF oluşumuna ait aktivasyon enerjisi (E_a) değerleri hesaplanmış ve buna ilişkin Arrhenius grafikleri (EK 1, Şekil 2) verilmiştir. Buna göre siyah üzüm suyu ve konsantresindeki HMF oluşumuna ilişkin E_a değeri sırasıyla 119.23 kJ mol⁻¹ ve 175.22 kJ mol⁻¹ olarak hesaplanmıştır.

Siyah üzüm suyu ve konsantresindeki HMF oluşumuna ait Q_{10} değerleri çizelge 4.14'te verilmiştir. Siyah üzüm suyunda 20°-30°C ve 30°-40 °C'ler için Q_{10} değerleri sırasıyla 3.78 ve 6.15 olarak bulunmuştur. Konsantrelerde ise bu değerler aynı sıra ile 10.74 ve 9.22 olarak belirlenmiştir.

Siyah üzüm suyu ve konsantrelerinde depolama sırasında HMF oluşumunun başlıca Maillard reaksiyonundan kaynaklandığı düşünülmektedir. Depolama süresince HMF oluşumunun Maillard reaksiyonundan kaynaklandığı birçok çalışmada da bildirilmektedir (Benjakul vd. 2005, Gerrard 2006, Capuano ve Fogliano 2011).



Şekil 4.3 Siyah üzüm suyunun depolanma süresince HMF değişimi



Şekil 4.4 Siyah üzüm konsantresinin depolanma süresince HMF değişimi

Çizelge 4.14 Siyah üzüm suyu ve konsantresinde depolama süresince gözlenen HMF oluşumuna ilişkin denklemler ve kinetik parametreler

Ürün	Sıcaklık (°C)	Denklem	Determinasyon Katsayısı (R ²)	Aktivasyon Enerjisi (E _a) (kJ/mol)	°C	Q ₁₀
Meyve Suyu	5	y = 0.0988x + 9.019	0.952	119.23	20-30	3.78
	20	y = 0.2996x + 8.594	0.964		30-40	6.15
	30	y = 1.1331x + 9.223	0.951		20-40	4.83
	40	y = 6.9690x + 6.715	0.925			
Konsantre	5	y = 0.8601x + 40.953	0.965	175.22	20-30	10.74
	20	y = 1.4653x + 40.042	0.968		30-40	9.22
	30	y = 15.738x + 21.829	0.924		20-40	9.95
	40	y = 145.16x + 87.306	0.940			

Portakal, limon, greyfurt ve mandalina konsantrelerinin 8 hafta boyunca 28°, 37° ve 45°C’de depolanmasında HMF oluşumunun sıfırıncı dereceden reaksiyon kinetiğine göre gerçekleştiği belirlenmiş, bu meyve konsantrelerinin aktivasyon enerjilerinin 43.41±0.67 ile 80.02±0.07 kcal mol⁻¹ arasında olduğu hesaplanmıştır (Burdurlu vd. 2006).

65° Brix Elma konsantrelerinin 5°C, 20 °C ve 37 °C’da depolanmasında HMF oluşumunun sıfırıncı dereceden reaksiyon kinetiğine göre gerçekleştiği belirlenmiş ve aktivasyon enerjileri ise 21.3-33.7 kcal/mol olarak hesaplanmıştır (Burdurlu ve Karadeniz 2003).

Şeker degradasyonunun da (Lee and Nagy 1988, Ibarz vd. 1999) HMF oluşumunda etkili olacağı bildirilmektedir. HMF oluşum reaksiyonlarının sıfıncı dereceden (Hidalgo ve Pompei 2000, Jousse vd. 2002), birinci dereceden (Ibarz vd. 1999) ve ikinci dereceden (Shalenberger ve Mattick 1983) tepkime kinetiğine göre geliştiğine ilişkin birçok bulguya rastlanmaktadır.

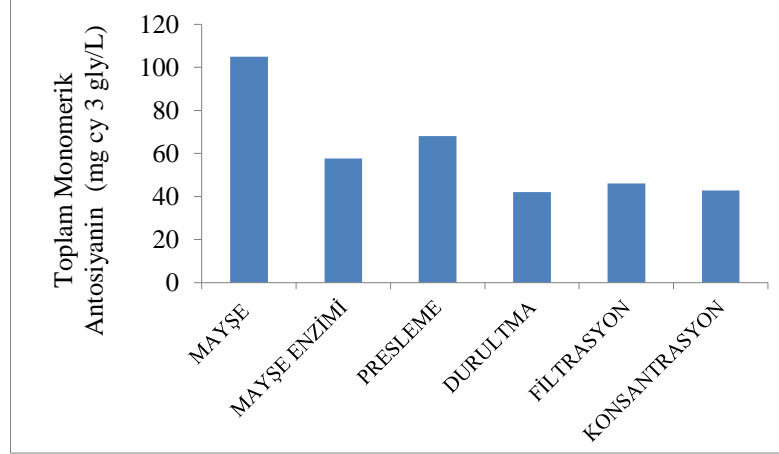
4.9 Siyah Üzüm Suyu Konsantresi Üretiminin Üzüm Suyu Özellikleri Üzerine Etkisi

Siyah üzüm suyu proses aşamalarından (mayşe, mayşe enzimasyonu, presleme, durultma, filtrasyon, konsantrasyon) alınan örneklerde yapılan analizlere ilişkin değerlendirmeler aşağıda verilmiştir. Analiz bulguları 16 °Bx üzerinden hesaplanmıştır.

Prosesin toplam monomerik antosiyanin içeriğine etkisi şekil 4.5'te görülmektedir. En yüksek kayıp (%45) meyvenin parçalandığı aşamadan sonra uygulanan mayşe enzimasyonu işleminde gözlenmiştir. Bu durum, meyvede doğal olarak bulunan enzimlerin oksidatif faaliyetleri sonucunda antosiyaninlerin parçalanması ile olabileceği gibi, bu bileşiklerin ısı, ışık vb etkilere karşı son derece duyarlı olmasından da kaynaklanabilmektedir. Mayşede 153 mg cy 3-glu/L olan toplam monomerik antosiyanin miktarı konsantrasyon aşamasından sonra 62 mg cy 3-glu/L olarak belirlenmiştir. Yani prosesin başından sonuna kadar olan süreçte %59.5 düzeyinde bir kayıp görülmektedir. Buradaki azalmada ise yukarıdaki etkenlere ilaveten durultma aşamasında fenolik bileşiklerin flok oluşturarak uzaklaştırılmasının da etkili olduğu düşünülmektedir. Mayşe enzimasyonu sonu, presleme, durultma, filtrasyon ve konsantrasyon işlemlerinin üzüm suyu toplam antosiyanin miktarları üzerine etkisi istatistik açıdan önemli bulunmuştur ($p < 0.01$).

Kızılılık suyu üretiminde en yüksek düzeyde antosiyanin madde kaybının presleme aşamasında olduğu bildirilmektedir. Mayşe enzimasyonu öncesi parçalama ve ön ısıtma, sadece parçalama ve sadece ön ısıtma yapılan örneklerde preslemeden sonra sırası ile

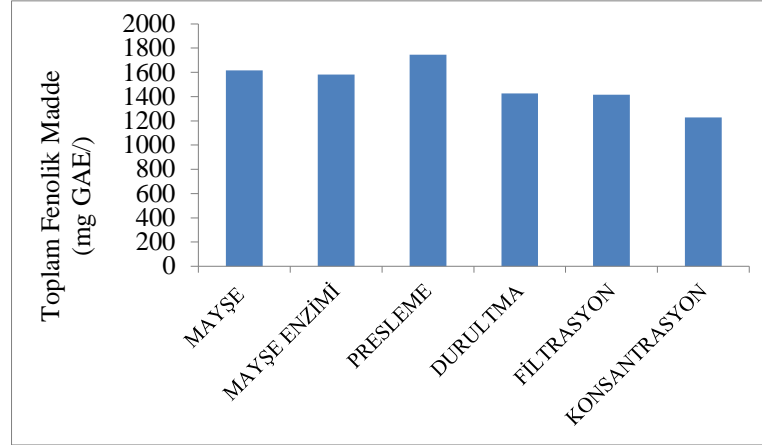
toplam antosiyanin miktarının %39, %53.1 ve %42.4 düzeyinde korunduğu belirlenmiştir (White vd. 2011).



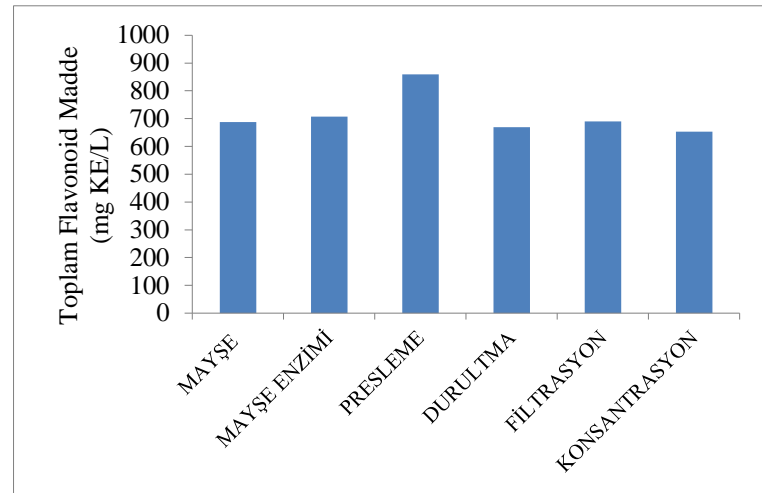
Şekil 4.5 Siyah üzüm suyu proses aşamalarında toplam monomerik antosiyanin değişimi

Proses sırasında toplam fenolik madde ve flavonoid değişimleri ise sırasıyla şekil 4.6-4.7’te görülmektedir. Toplam fenolik madde miktarında proses sonunda % 24 lük bir kayıp belirlenmiştir. Nitekim mayşede 1617 mg GAE/L olan toplam fenolik madde miktarı konsantrasyondan sonra 1228 mg GAE/L olarak saptanmıştır. Flavonoid miktarında ise proses aşamalarında önemli bir değişim belirlenmemiştir.

Durultma ve filtrasyon basamaklarının üzüm suyu toplam fenolik madde miktarı üzerine etkisi istatistik olarak önemli bulunurken ($p < 0.01$), flavonoid madde içeriğine önemli bir etkisi olmadığı görülmüştür ($p > 0.05$).

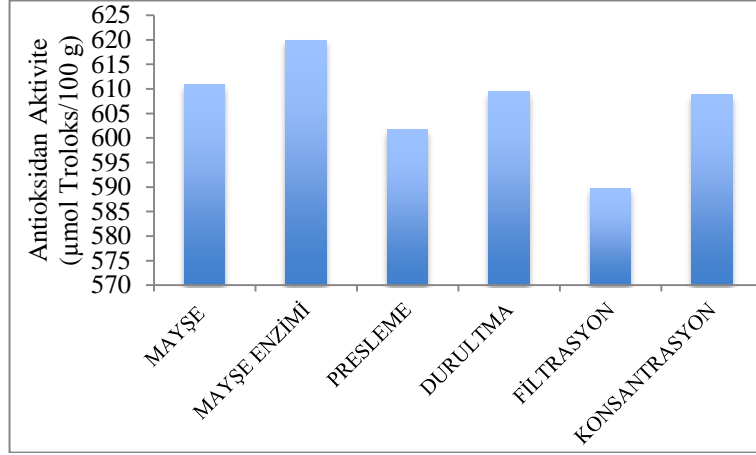


Şekil 4.6 Siyah üzüm suyu proses aşamalarında toplam fenolik madde değişimi



Şekil 4.7 Siyah üzüm suyu proses aşamalarında flavonoid değişimi

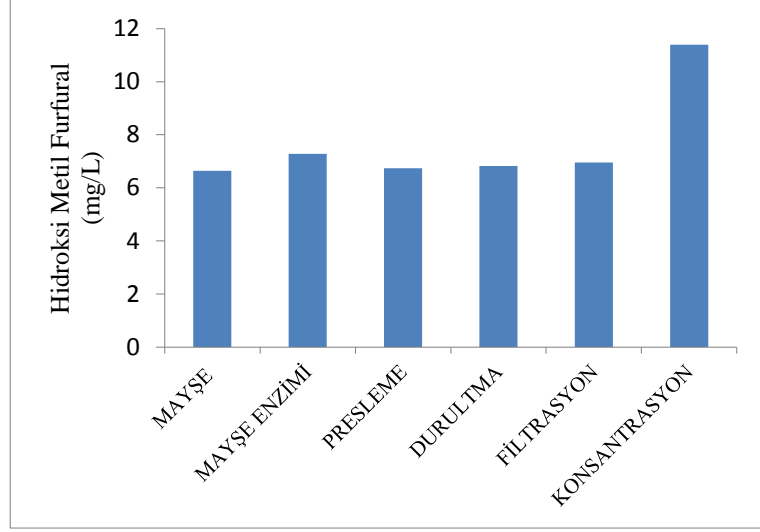
Antioksidan aktivite değerlerinde proses aşamalarında izlenen değişim şekil 4.8’de verilmiştir. Konsantrasyon aşamasına kadar olan aşamalarda bir azalma gözlenirken, konsantrasyon aşamasında bir artış görülmektedir. Bu azalmanın proses aşamalarında uzaklaştırılan ve antioksidan aktiviteye sahip olan biyoaktif fenolik bileşiklerden kaynaklandığı düşünülmektedir. Konsantrasyon aşamasında saptanan artışın ise, ya Maillard reaksiyonu sonucunda oluşan bileşiklerin antioksidan aktiviteye sahip olmasından ya da bu reaksiyon sonucunda oluşan bazı radikallerin antioksidan aktivite analizini etkilemesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Proses aşamalarındaki üzüm sularının antioksidan aktivite değişimleri istatistik olarak önemli bulunmamıştır ($p>0.05$).



Şekil 4.8 Siyah üzüm suyu proses aşamalarında antioksidan aktivite değişimi
Yapılan bir çalışmada triptofan ve glukoz/fruktoz arasındaki reaksiyon sonucu oluşan Maillard reaksiyonu ürünlerinin lipid oksidasyonuna etkisi ile aktif oksijen yakalama etkisi incelenmiş ve bu ürünlerin antioksidan etkiyi artırdığı belirlenmiştir (Richardson 2001).

Siyah üzüm suyu konsantresi üretiminde siyah üzüm suyunun antioksidan aktivitesi ile biyoaktif bileşikler arasındaki ilişki istatistik olarak değerlendirilmiş olup, aralarındaki ilişki istatistik olarak önemli bulunmamıştır ($p>0.05$).

Proses aşamalarında HMF içeriğindeki değişim şekil 4.9’da görülmektedir. Mayşe, enzimasyon, presleme, durultma ve filtrasyon aşamalarında önemli bir artış görülmezken, konsantrasyondan sonra başlangıç değerine göre %71 düzeyinde ve konsantrasyon basamağında görülen artış istatistik olarak önemli bulunmuştur ($p<0.01$). Isıl işlem uygulamasına bağlı olarak enzimatik olmayan esmerleşme reaksiyonlarının ve özellikle de Maillard reaksiyonunun teşvik edilmesi dolayısıyla HMF artışının olağan olduğu düşünülmektedir.



Şekil 4.9 Siyah üzüm suyu proses aşamalarında HMF değişim

4.10 Siyah üzüm suyu ve konsantresinin üretimi ve farklı sıcaklıklarda depolanması süresince antioksidan aktiviteyle biyoaktif bileşenler arasındaki korelasyon

Bu çalışmada incelenmiş olan toplam fenolikler, flavonoidler ve toplam monomerik antosiyaninler ile antioksidan aktivite arasındaki ilişki değerlendirilmiş ve korelasyon katsayıları çizelge 4.15'te verilmiştir.

Siyah üzüm suyunda antioksidan aktivite ile monomerik antosiyanin arasında ($r=0.698$), toplam fenolik madde arasında ($r=0.874$) ve flavonoid madde arasında ($r=0.843$) önemli pozitif korelasyon saptanmıştır ($p<0.01$).

Üzüm konsantresinde de antioksidan aktivite ile monomerik antosiyanin arasında ($r=0.815$), toplam fenolik madde arasında ($r=0.540$) ve flavonoid madde arasında ($r=0.431$) önemli pozitif korelasyon saptanmıştır ($p<0.01$).

Çizelge 4.15 Siyah üzüm suyu ve konsantresindeki antioksidan aktiviteyle biyoaktif bileşikler arasındaki korelasyon katsayıları

Materyal	Özellik	Monomerik Antosiyanin	Toplam Fenolik Madde	Flavonoid
Siyah üzüm suyu	Antioksidan aktivite	-0.698**	-0.874**	-0.843**
Siyah üzüm konsantresi	Antioksidan aktivite	-0.815**	-0.540**	-0.431**

** : $p < 0.01$ ' e göre karşılaştırılan özellikler arasındaki korelasyon önemlidir.

Antioksidan aktivite ile biyoaktif bileşenler arasındaki korelasyon ile ilgili olarak birçok bilimsel çalışma bulunmaktadır. Farklı çeşit meyve ve sebzelerin antioksidan aktivitelerinin belirlendiği bir çalışmada, meyvelerin toplam fenolik madde içerikleri ile antioksidan aktiviteleri arasında ($r=0.9307$, $p < 0.01$) yüksek ve önemli düzeyde bir korelasyon olduğu bildirilmektedir (Karadeniz vd. 2005).

Kevers vd. (2007) meyvelerin fenolik madde içerikleri ile antioksidan aktiviteleri arasındaki ilişkiyi önemli bulmuştur ($r=0.8919$, $p < 0.01$).

Gollücke vd. (2009) farklı çeşit siyah üzüm sularının toplam fenolik maddeleri ve antioksidan aktiviteleri arasında önemli ve pozitif ilişki olduğunu aktarmaktadır ($r=0.078$, $p=0.005$ ve $r=0.88$, $p < 0.001$).

5. SONUÇ

1. Depolama başlangıcında siyah üzüm sularındaki toplam monomerik antosiyanin miktarları 5 °C, 20 °C, 30 °C ve 40 °C sıcaklıklarda depolanan örneklerde sırasıyla 27.5 mg cy-3-gly/, 27.6 mg cy-3-gly/, 30.0 mg cy-3-gly/ ve 27.7 mg cy-3-gly/L olarak belirlenmiştir. 6 aylık depolama sonunda 5 °C, 20 °C, 30 °C ve 40 °C sıcaklıklarda sırasıyla % 45, 61, 78 ve 80 düzeyinde kayıp saptanmıştır.
2. Depolama başlangıcında siyah üzüm konsantrelerindeki toplam monomerik antosiyanin miktarları 5 °C, 20 °C, 30 °C ve 40 °C sıcaklıklarda depolanan örneklerde sırasıyla 167.2 mg cy-3-gly/kg, 167.0 mg cy-3-gly/kg, 169.6 mg cy-3-gly/kg ve 167 mg cy-3-gly/kg iken, 40 °C de 42 günlük depolama sonunda % 89, 30 °C de 42 gün depolama sonunda % 81, 20 °C de 5 ay sonunda % 85 ve 5 °C de 6 ay sonunda % 81 düzeyinde kayba uğramıştır.
3. Siyah üzüm suyu ve konsantresindeki toplam monomerik antosiyanin parçalanmasına ilişkin aktivasyon enerjisi değerleri sırasıyla 29.63 kJ mol⁻¹ ve 37.91kJ mol⁻¹ olarak hesaplanmıştır.
4. Siyah üzüm sularında polimerik renk oranlarında 180 günlük depolama sonunda 5 °C'de bulunan örneklerde %1 lik bir artış varken, 20°C, 30 °C ve 40°C'deki sıcaklıklarda sırasıyla % 5, % 24 ve % 27 lik artışlar gözlenmiştir. Konsantrelerdeki polimerik renk oranlarındaki artış meyve sularına kıyasla daha fazla olmuştur. Nitekim, 180 günlük depolama sonunda 5 °C ve 20 °C lerde sırasıyla %27 ve %30 lik bir artış belirlenmiştir.
5. Siyah üzüm sularının depolama başlangıcındaki toplam fenolik madde miktarları 5 °C, 20 °C, 30 °C ve 40 °C sıcaklıklarda sırasıyla 1562 mg GAE /L, 1425.8 mg GAE /L, 1490.7 mg GAE /L, 1408.5 mg GAE /L iken, depolama sonunda aynı sırayla 1437.2 mg GAE /L, 1445.1 mg GAE /L, 1374.9 mg GAE /L ve 1033.5 mg GAE /L olarak belirlenmiştir. Konsantrelerde depolama başlangıcında bu değerler

7316.8 mg GAE/kg, 6943.9 mg GAE/kg, 6949.1 mg GAE/kg, 7054.6 mg GAE/kg iken, depolama sonunda 7069.6 mg GAE/kg, 6477.1 mg GAE/kg, 7118.5 (7.ay) mg GAE/kg , 2996.9 mg GAE/kg olarak saptanmıştır.

6. Siyah üzüm sularının depolama başlangıcındaki flavonoid miktarları 5 °C, 20 °C, 30 °C ve 40 °C sıcaklıklarda sırasıyla 940.4 mg GAE/L, 872.0 mg GAE/L, 873.6 mg GAE/L, 848.4 mg GAE/L iken, depolama sonunda aynı sırayla 713.6 mg GAE/L, 726.5 mg GAE/L, 623.5 mg GAE/L ve 478.4 mg GAE/L olarak belirlenmiştir. Konsantrelerde depolama başlangıcında bu değerler 4196.6 mg GAE/kg, 4240.2 mg GAE/kg, 3984.1 mg GAE/kg, 4347.6 mg GAE/kg iken, depolama sonunda 3707.3 mg GAE/kg, 3610.2 mg GAE/kg, 3962.3 (7.ay) mg GAE/kg, 897.5 mg GAE/kg olarak saptanmıştır. Konsantrelerde flavonoid kaybı meyve sularında olduğu gibi (% 44) en fazla düzeyde 40 °C'de depolanan örneklerde (% 79) belirlenmiştir.
7. Siyah üzüm suyunun depolama başlangıcındaki antioksidan aktivite düzeyleri 5 °C, 20 °C, 30 °C ve 40 °C'de sırasıyla 1077.8 µmol TE/100 mL, 1062.6 µmol TE/100 mL, 1036.6 µmol TE/100 mL ve 1017.9 µmol TE/100 mL olarak saptanmış olup, 8 aylık depolama sonunda antioksidan aktivite değerleri 5 °C, 20 °C, 30 °C ve 40 °C sıcaklıklarda sırasıyla 1005.9 µmol TE/100 mL, 921.3 µmol TE/100 mL ve 857.7 µmol TE/100 mL ve 649.3 µmol TE/100 mL olarak belirlenmiştir. Siyah üzüm konsantrelerindeki antioksidan aktivite değerleri ise 8 aylık depolama sonunda 5 °C, 20 °C, 30 °C ve 40 °C'deki örneklerde sırasıyla %4, %2, %11 ve %31 düzeyinde azalma göstermiştir.
8. Depolama başlangıcında 5 °C, 20 °C, 30 °C ve 40 °C'de sırasıyla 9.3 mg/L, 8.8 mg/L, 9.0 mg/L ve 8.7 mg/L düzeyinde olan HMF miktarları 8 aylık depolama sonunda siyah üzüm sularında %13, %27, %108 ve %595 düzeyinde artış göstermiştir. Siyah üzüm konsantrelerinde depolama başlangıcında 5 °C, 20 °C, 30 °C ve 40 °C'de sırasıyla 41.9 mg/kg, 39.6 mg/kg, 40.3 mg/kg ve 41.9 mg/kg düzeyinde olan HMF miktarları 8 aylık depolama sonunda aynı sırayla %17, %34,

%352 ve %2507 düzeyinde artış göstermiştir. Siyah üzüm suyu ve konsantresindeki HMF oluşumuna ilişkin E_a değerleri ise sırasıyla $119.23 \text{ kJ mol}^{-1}$ ve $175.22 \text{ kJ mol}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır.

9. Prosesin toplam monomerik antosiyaninlere etkisi incelendiğinde, en fazla kayıp meyvenin parçalandığı aşamadan sonra uygulanan mayşe enzimasyonu işleminde gözlenmiştir. Bu durum, meyvede doğal olarak bulunan enzimlerin oksidatif faaliyetleri sonucunda antosiyaninlerin parçalanması ile olabileceği gibi, bu bileşiklerin ısı, ışık vb etkilere karşıda son derece duyarlı olmasından da kaynaklanabilmektedir.
10. Proses aşamalarında HMF içeriğindeki değişime bakıldığında; mayşe, enzimasyon, presleme, durultma ve filtrasyon aşamalarında önemli bir artış görülmezken, konsantrasyondan sonra başlangıç değerine göre %71 lik bir artış belirlenmiştir. Isıl işlem uygulamasına bağlı olarak enzimatik olmayan esmerleşme reaksiyonlarının ve özellikle de Maillard reaksiyonunun teşvik edilmesi dolayısıyla HMF artışının olağan olduğu düşünülmektedir.
11. Toplam fenolik madde miktarında proses sonunda %24 lük bir kayıp belirlenmiştir ($p < 0.01$). Nitekim mayşede 1617 mg GAE/kg olan toplam fenolik madde miktarı konsantrasyondan sonra 1228 mg GAE/kg olarak saptanmıştır. Toplam flavonoid miktarında ise proses aşamalarında önemli bir değişim belirlenmemiştir ($p > 0.05$).
12. Konsantrasyon aşamasına kadar olan proses aşamalarında antioksidan aktivitede bir azalma gözlenirken, konsantrasyon aşamasında bir artış görülmektedir. Bu azalma proses aşamalarında uzaklaştırılan ve antioksidan aktiviteye sahip olan biyoaktif fenolik bileşiklerden kaynaklanmaktadır. Konsantrasyon aşamasında saptanan artış ise, ya Maillard reaksiyonu sonucunda oluşan bileşiklerin antioksidan aktiviteye sahip olmasından ya da bu reaksiyon sonucunda oluşan bazı radikallerin antioksidan aktivite analizini etkilemesinden kaynaklanmaktadır.

KAYNAKLAR

- Anonim. 2011. 2010 Yılı Üzüm Raporu. T.C Sanayi ve Ticaret Bakanlığı Teşkilatlandırma Genel Müdürlüğü, Ankara.
- Anonim. 2013a. Web sitesi, <http://meyed.org.tr>. Erişim tarihi: 14.07.2013.
- Anonim. 2013b. Web sitesi, <http://www.tuik.gov.tr>. Erişim tarihi: 02.07.2013.
- Anonymous. 1984. International Federation of Fruit Juice Producer Methods. Analysen-Analyses, 1962-1974, 12,1-2, Switzerland.
- Anonymous. 2013.<http://faostat.fao.org>. Erişim tarihi: 10.06.2013.
- Alais, C. and Linden, G. 1991. Non-enzymatic browning-the Maillard reaction. In: Food Biochemistry. I. D. Morton Ellis Horwood Limited, pp. 86-90, England.
- Alighourchi, H. and Barzegar, M. 2009. Some physicochemical characteristics and degradation kinetic of anthocyanin of reconstituted pomegranate juice during storage. Journal of Food Engineering, 90, 179-185.
- Ayrancı, G. and Dalgıç, A. C. 1990. Kinetics of the Maillard reaction between lysine and some reducing sugars. Gıda, 15(3), 131-135.
- Baxter, J. H. 1995. Free amino acid stability in reducing sugar systems. J. of Food Sci., 60(2), 405-408.
- Benjakul, S., Lertitukul, W. and Bauer, F. 2005. Antioxidant activity of Maillard reaction products from a porcine plasma protein-sugar model system. Food Chem., 93, 189-196.
- Bhat, N.R., Desai, B.B. and Suleiman, M.K. 2010. Flavor in grapes: its characterization and commercial applications. In: Handbook of Fruit and Vegetable Flavors. Hui, Y.H., (ed.), John Wiley and Sons Inc. Publication, pp. 279-302, New Jersey.
- Bonilla, E.P., Akoh, C.C., Sellappan, S.S. and Krewers, G. 2003. Phenolic content and antioxidant capacity of muscadine Grapes. J. Agric. Food Chem., 51, 5497-5503.
- Boranbayeva, T. 2011. Karadut suyunda biyoaktif bileşikler ve antioksidan aktivitenin depolamada değişimi. Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Yayınlanmamış Yüksek Lisans Tezi. 76 s. Ankara.

- Brachmann, S. 2008. Analysis of the storage stability of grape and apple juices in terms of antioxidative capacity and their polyphenols, hydroxymethylfurfural and ascorbic acid content. Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn. Doktora Tezi.174, p., Dortmund.
- Bravo, L. 1998. Polyphenols: chemistry, dietary sources, metabolism, and nutritional significance. *Nutrition Reviews*, 56(10), 317-333.
- Buera, M. D. P., Chirife, J., Resnik, S. L. and Wetzler, G. 1987. Nonenzymatic browning in liquid model systems of high water activity: Kinetics of color changes due to Maillard's reaction between single sugars and glycine and comparison with caramelization browning. *J. of Food Sci.*, 52(4), 1063- 1067.
- Burdurlu, H.S and Karadeniz, F. 2003. Effect of storage on nonenzymatic browning of apple juice concentrates. *Food Chem.*, 80, 91-97.
- Burdurlu H.S, Koca, N. and Karadeniz, F. 2006. Degradation of vitamin C in citrus juice concentrates during storage. *Journal of Food Engineering*, 74, 211-216.
- Capuano, E. and Fogliano, V. 2011. Acrylamide and 5-hydroxymethylfurfural (HMF): A review on metabolism, toxicity, occurrence in food and mitigation strategies. *Food Sci. and Technol.*, 44, 793-810.
- Carreno, J. Martinez, A., Almela, L. and Fernandez-Lopez, J.A. 1997. Chemotaxonomical classification of red table grapes based on anthocyanin profile and external colour. *U.-Technol.*, 30, 259-265.
- Castaneda-Ovando, A., Pacheco-Hernandez, Ma. De L., Paez-Hernandez, Ma. E., Rodriguez, J.A. and Galan-Vidal, C.A. 2009. Chemical studies of anthocyanins: A review. *Food Chem.*, 113, 859-871.
- Cemeroğlu, B., Velioglu, S. and Işık, S. 1994. Degradation kinetics of anthocyanins in sour cherry juice and concentrate. *J. of Food Sci.*, 59(6), 1216-1218.
- Choi, M. H., Kim, G.H. and Lee, H.S. 2002. Effects of ascorbic acid retention on juice color and pigment stability in blood orange (*Citrus sinensis*) juice during refrigerated storage. *Food Res. Internat.*, 35, 753–759.
- Cozzolino, D., Cynkar, W., Shah, N. and Smith, P. 2011. Quantitative analysis of minerals and electric conductivity of red grape homogenates by near infrared reflectance spectroscopy. *Computers and Electronics in Agriculture* 77,81–85
- Daniel, J. R. and Whistler, R. L. 1985. Carbonhydrates. In: *Food Chemistry*, Fennema, O.R. (ed.), second edition, Marcel Dekker, pp. 70-137, New York.
- Davalos, A., Bartolome, B. and Gomez-Cordoves, C. 2005 Antioxidant properties of commercial grape juices and vinegars. *Food Chem.*, 93, 325-330.

- Del Caro, A., Piga, A., Vacca, V. and Agabbio, M. 2004. Changes of flavonoids, vitamin C and antioxidant capacity in minimally processed citrus segments and juices during storage. *Food Chem.* 84, 99–105.
- Dewanto, V., Wu, X., Adom K.K. and Liu, R.H. 2002. Thermal processing enhances the nutritional value of tomatoes by increasing total antioxidant activity. *J. Agric. Food Chem.* 50, 3010-3014.
- Einarson, H. 1987. The effect of pH and temperature on antibacterial effect of Maillard reaction products. *Lebensm-Wiss. U.-Technol.*, 20, 56-58.
- Eksi, A. ve Artık, N. 1986. Meyve Sularında Hidroksimetilfurfural Miktarı Üzerine Pastörizasyon Sonrası Soğutma İşleminin Etkisi. *Gıda Teknolojisi Derneği Yayın Organı.* 11, 3, 139-143.
- Eskin, N.A.M. 1990. Biochemistry of food processing: Browning reactions in the foods. In: *Biochemistry of Foods*. Second edition, Academic Press, pp. 240-296, London.
- Frankel, E.N., Bosanek, C.A., Meyer, A.S., Silliman, K. and Kirk, L.L. 1998. Commercial grape juices inhibit the in vitro oxidation of human low-density lipoproteins. *J. Agric. Food Chem.*, 46, 834-838.
- Garzon, G. A. and Wrolstad, R. E. 2002. Comparison of the stability of pelargonidin-based anthocyanins in strawberry juice and concentrate. *J. of Food Sci.*, 67(5), 1288–1299.
- Gazzani, G., Vagnarelli, P., Cuzzoni, M. T. and Mazza, P. G. 1987. Mutagenic activity of the Maillard reaction products of ribose with different aminoacids. *J. of Food Sci.*, 52(3), 757-760.
- Gerasopoulos, D. and Stavorulakis, G. 1997. Quality characteristics of four mulberry (*Morus* sp) cultivars in the area of Chania, Greece. *J. Sci. Food Agric.*, 73, 261-264.
- Gerrard, J.A. 2006. The Maillard reaction in food: progress made, challenges ahead - conference report from the 8th International Symposium on the Maillard reaction. *Trends in Food Sci. and Technol.*, 17, 324–330.
- Giusti, M.M. and Wrolstad, R.E. 2000. Characterization and Measurement of Anthocyanins by UV-Visible Spectroscopy. In: *Handbook of Food Analytical Chemistry*. Wrolstad, R.E, Acree, T.E., Decker, E.A., Penner, M.H., Reid, D.S., Schwartz, S.J., Shoemaker, C.F., Smith, D.M., Sporns, P. (eds.) Wiley-Interscience, pp. 19-31, New Jersey.

- Gollücke, A.P.B., Catharino, R.R., Souza, J. C., Eberlin, M.N., and Tavares, D.Q. 2009. Evolution of major phenolic components and radical scavenging activity of grape juices through concentration process and storage. *Food Chem.*, 112, 868-873.
- Gregory, J.F. 1996. Vitamins. In: *Food Chemistry*. Fennema, O.R. (ed.), Marcel Dekker Inc., pp. 531–616, New York.
- Halliwell, H. 1996. Antioxidants in human health and disease. *Annual Reviews*, 16, 33-50.
- Halvorsen, B.L., Holte, K., Myhrstad, M.C., Barikmo, I., Hvattum, E., Remberg, S.F., Wold, A.B., Haffner, K., Baugerød, H., Andersen, L.F., Moskaug, Ø., Jacobs, D.R. Jr., and Blomhoff, R. 2002. A systematic screening of total antioxidants in dietary plants. *Journal of Nutrition*, 132(3), 461-71.
- Hertog, M.G.L., Hollman, P.C.H. and van De Putte, B. 1993. Content of potentially anticarcinogenic flavonoids of tea infusions, wines and fruit juices. *J. Agric. Food Chem.*, 41,1242-1246.
- Hidalgo, A. and Pompei, C. 2000. Hydroxymethylfurfural and furosine reaction kinetics in tomato products. *J. Agric. Food Chem.*, 48(1),78-82.
- Ibarz, A., Pagan, J. and Garza, S. 1999. Kinetic models for colour changes in pear puree during heating at relatively high temperatures. *Journal of Food Engineering*, 39, 415-422.
- Igual, M., Garcia-Martinez, E., Camacho, M. M. and Martinez-Navarrete, N. 2011. Changes in flavonoid content of grapefruit juice caused by thermal treatment and storage. *Innov. Food Sci. and Emerg. Technol.*, 12(2), 153-162.
- Jousse, E., Jongen, T., Agterof, W., Russel, S. and Braat, P. 2002. Simplified kinetic scheme of flavor formation by the Maillard reaction. *J. Food Sci.*, 67(7), 2534–2542.
- Kalt W., Forney, C.F., Martin, A. and Prior, R.L. 1999. Antioxidant capacity, vitamin C, phenolics, and anthocyanins after fresh storage of small fruits. *J. Agric. Food Chem.*, 47, 4638-4644.
- Karadeniz, F. 1994. Elma suyunda fenolik madde dağılımı konsantreye işleme sonunda değişimi. Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Doktora Tezi, 80 s., Ankara.
- Karadeniz, F., Durst, R.W. and Wrolstad, R.E. 2000. Polyphenolic composition of raisins. *J. Agric. Food. Chem.*, 48, 5343-5350.
- Karadeniz, F., Burdurlu, H.S., Koca, N. and Soyer, Y. 2005. Antioxidant activity of selected fruits and vegetables grown in Turkey. *J. Agric. Forestry*, 29, 297-303.

- Kaur, C. and Kapoor, H. C. 2002. Anti-oxidant activity and total phenolic content of some Asian vegetables. *Inter. J. Food Sci. and Tech.*, 37, 153-161.
- Keevil, J.G., Osman, H.E., Reed, J.D. and Folts, J.D. 2000. Grape juice, but not orange juice or grapefruit juice, inhibits human platelet aggregation. *Journal of Nutrition*, 130(1), 53-56.
- Kevers, C., Falkowski, M., Tabart, J., Defraigne, J.O., Dommès, J. and Pincemail, J. 2007. Evolution of antioxidant capacity during storage of selected fruits and vegetables. *J. Agric. Food Chem.*, 55, 8596-8603.
- Klimczak, I., Malecka, M., Szlachta, M. and Gliszczynska-Swiglo A. 2007. Effect of storage on the content of polyphenols, vitamin C and the antioxidant activity of orange juices. *J. of Food Comp. and Anal.*, 20, 313–322.
- Kong, J.M., Chia, L.S., Goh, N.K, Chia, T.F. and Brouillard, R. 2003. Analysis and biological activities of anthocyanins. *Pytochemistry*, 64, 923-933.
- Kris-Etherton, P., Hecker, K.D., Bonanomi, E. A., Coval, S.M., Binkoski, A.E., Hilpert, K.F., Griel, A.E. and Etherton, T.D. 2002. Bioactive compounds in foods: their role in the prevention of cardiovascular disease and cancer. *The American Journal of Medicine*, 9B, 71-88.
- Labuza, T. P. and Schmidl, M. K. 1985. Accelerated shelf-life testing of foods. *Food Technol.*, 39(9), 57-64.
- Labuza, T.P. and Riboh, D. 1982. Theory and application of Arrhenius kinetics to the prediction of nutrient losses in foods. *Food Sci*, 66-74.
- Lee, H.S. and Nagy, S. 1988. Relationship of sugar degradation to detrimental changes in citrus juice quality. *Food Technol.*, 91-97.
- Lingnert, H. and Waller, G.R. 1983. Antioxidants formed from histidine and glucose by the Maillard reaction. *J. Agric. Food Chem.*, 31, 27-30.
- Mattivi, F., Zulian, C., Nicolini, G. and Valenti, L. 2002. Wine, biodiversity, technology, and antioxidants. *Annals of the New York Academy of Sciences*, 957, 37–56.
- Mattoo, T.K and Kovacevic L. 2003. Effect of grape seed extract on puromycin-aminonucleoside- induced nephrosis in rats. *Pediatr Nephrol.* 18, 872–877.
- Monagas, M., Bartolome, B. and Gomes-Gordoves, C. 2005. Updated knowledge about the presence of phenolic compounds in wine. *Crit. Reviews in Food Sci. and Nutr.*, 45(2), 85–118.

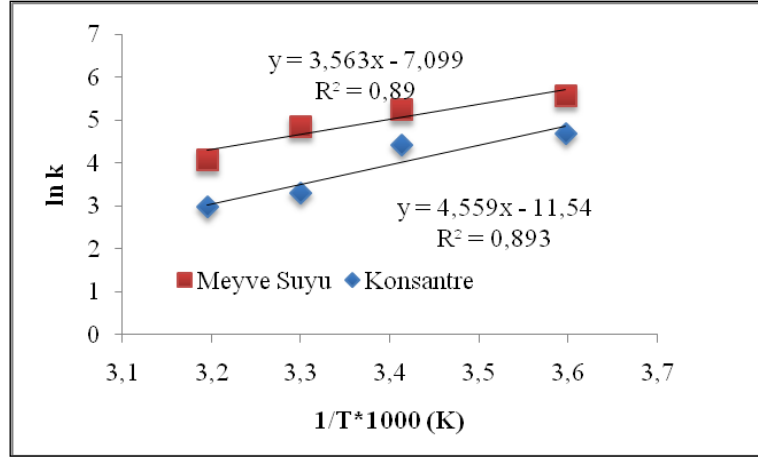
- Morris, J.R. and Striegler, R.K. 2005. Grape juice: factors that influence quality, processing technology, and economics. In: Processing Fruits, Second Edition. Barrett, D. M., Somogyi L., and Ramaswamy H. (eds.), CRC Press, pp. 585-616, Florida.
- Naczk, M and Shahidi, F. 2004. Extraction and analysis of phenolics in food. J. Chromatography A., 1054, 95-111.
- Namiki, M. 1988. Chemistry of Maillard reactions: Recent studies on the browning reaction mechanism and the development of antioxidants and mutagens. In: Advances Food Research, Chishester C. O. and Schweigert B. S. (eds.), Academic Press. pp. 116-184, London.
- Nychas, G.-J. E., Tassou, C. C and Skandamis, P. 2003. Antimicro-bials from herbs and spices. In: Natural Antimicrobials for the Minimal Processing of Foods Roller, S. (ed.), Woodhead Publishing, pp. 176-200, England.
- O'brien, J. 1996. Stability of trehalose, sucrose and glucose to nonenzymatic browning in model systems. J. of Food Sci., 61(4), 679-682.
- Patil, V. K., Chakrawar, V. R., Narwadkar, P. R. and Shinde, G. S. 1995. Grape. In: Handbook of Fruit Science and Technology: Production, Composition, Storage, and Processing Food Science and Technology. Salunkhe, D. K. and Kadam S.S., (eds.), CRC Press, pp. 7-38, New York.
- Patras, A., Brunton, N.P., O'Donnel, C. and Tiwari, B.K. 2010. Effect of thermal processing on anthocyanin stability in foods; mechanisms and kinetics of degradation. Trends in Food Sci. and Tech., 21, 3-11.
- Pawlowska, A.M., Oleszek, W. and Braca, A. 2008. Quali-quantitative analyses of flavonoids of *Morus nigra* L. and *Morus alba* L. (Moraceae) fruits. J. Agric. Food Chem., 56, 3377-3380.
- Petriella, C., Resnik, S. L., Lozano, R. D. and Chirife, J. 1985. Kinetics of deteriorative reactions in model food systems of high water activity: Color changes due to nonenzymatic browning. J. of Food Sci., 50, 622-626.
- Piljac-Zegarac, J., Valek, L., Martinez, S. and Belscak, A. 2009. Fluctuations in the phenolic content and antioxidant capacity of dark fruit juices in refrigerated storage. Food Chem., 113, 394-400.
- Pokorny, J. 1991. Natural antioxidants for food use. Trends in Food Sci. and Tech., 2, 223-227.
- Re, R., Pellegrini, N., Proteggente, A., Pannala, A., Yang, M. and Rice-Evans, C. 1999. Antioxidant activity applying an improved ABTS radical cation decolorization assay. Free Radical Biol. Med., 26, 1231-1237.

- Renaud, S. and de Lorgeril, M. 1992. Wine, alcohol, platelets, and the French paradox for coronary heart disease. *Lancet*, 339, 1523 -1526.
- Rice- Evans, C.A., Miller, N.J. and Paganga, G. 1997. Antioxidant properties of phenolic compounds. *Trends in Plant Science Reviews*, 2 (4), 152-161.
- Richardson, P. 2001. *Thermal technologies in food processing*. Woodhead Publish., 294 p., England.
- Robards, K., Prenzler, P.D., Tucker, G., Swatsitang, P and Glover, W. 1999. Phenolic compounds and their role in oxidative processes in fruits. *Food Chem.*, 66, 401-436.
- Sanchez-Moreno, C., Larrauri, J.A. and Saura-Calixto, F. 1999. Free radical scavenging capacity and inhibition of lipid oxidation of wines, grape juices and related polyphenolic constituents. *Food Res. Int.*, 32, 407-412.
- Shahidi, F. 2000. Antioxidants in food and food antioxidants. *Nahrung*, 44, 158-163.
- Shahidi, F. 2007. Nutraceuticals and functional foods in health promotion and disease risk reduction. *The International Union of Food Science and Technology Newslines*, 65.
- Shallenberger, R.S. and Mattick, L.R. 1983. Relative stability of glucose and fructose at different acid pH. *Food Chem.*, 12, 159-165.
- Shanmuganayagam, D., Warner, T.F., Krueger, C.G., Reed, J.D. and Folts, J.D. 2007. Concord grape juice attenuates platelet aggregation, serum cholesterol and development of atheroma in hypercholesterolemic rabbits. *Atherosclerosis*, 190 (1), 135-142.
- Shi, H., Noguchi, N. and Niki, E. 2001. Introducing natural antioxidants. In: *Antioxidants in Food: Practical Applications*. Pokorny J., Yanishlieva N. and Gordon M. (eds.), CRC Press, pp. 147-164, Florida.
- Singleton, V. L. 1966. The total phenolic content of grape berries during the maturation of several varieties, *Am. J. Enol. Vitic.*, 17(2), 110-126.
- Singleton, V.L. 1992. Tannins and the qualities of wines. In: *Plant Polyphenols: Synthesis, Properties, Significance*. Hemingway, R.W. (ed.), Plenum Press, 859-880, New York.
- Soyer, Y., Koca, N. and Karadeniz, F. 2003. Organic acid profile of Turkish white grapes and grape juices. *Journal of Food Composition and Analysis*, 16, 629-636.

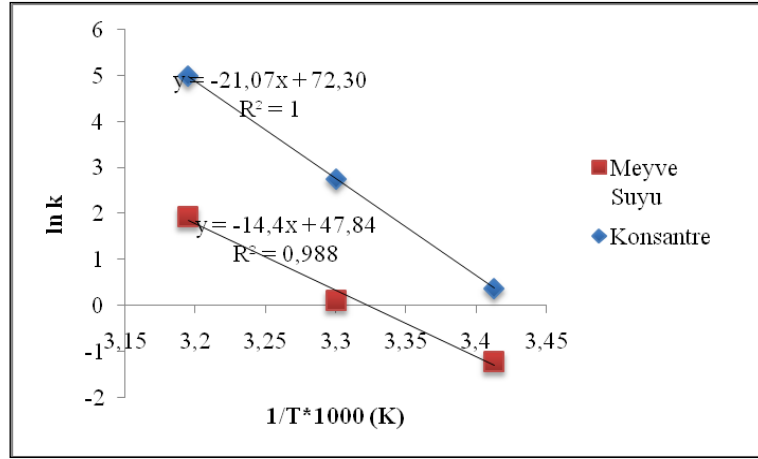
- Stamp, J. A. and Labuza, T. P. 1983. Kinetics of the Maillard reaction between aspartame and glucose in solution at high temperatures. *J. of Food Sci.*, 48, 543-547.
- Tanner, H. and Brunner, H.R. 1979. *Gentranke-Analytik*. Germany: Verlag Heler Chemie und Verwaltungsgesellschaft mbH, p.206.
- This, P., Lacombe, T. and Thomas, M.R. 2006. Historical origins and genetic diversity of wine grapes. *Trends in Genetics*, 22(9), 511-519.
- Toribio, J.L. and Lozano, J.E. 1984. Nonenzymatic browning of apple juice concentrate during storage. *J. of Food Sci.*, 49, 889-892.
- Vinson, J.A., Teufel, K., and Wu, N. 2001. Red wine, dealcoholized red wine, and especially grape juice, inhibit atherosclerosis in a hamster model. *Atherosclerosis*, 156, 67-72.
- von Elbe, J. H. and Schwartz, S. J. 1996. In *Colorants in Food Chemistry*. Owen R and E. Fennema, E. (Eds.), Marcel Dekker, Inc., pp. 685–691, New York.
- Wang, H., Cao, G. and Prior, R.L. 1996. Total antioxidant capacity of fruits. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 44, 701-705.
- Wang, L., Kim, D. and Lee, C. Y. 2000. Effect of heat processing and storage on flavanols and sensory qualities of green tea beverage. *J. Agric. Food Sci. Technol.*, 48, 4227–4232.
- Wang, W.D., and Xu, S.Y. 2007. Degradation kinetics of anthocyanins in blackberry juice and concentrate. *Journal of Food Engineering*, 82, 271-275.
- White, B. L., Howard, L.R. and Prior, R.L. 2011. Impact of different stages of juice processing on the anthocyanin, flavonol, and procyanidin contents of cranberries. *J. Agric. Food Chem.*, 59, 4692-4698.
- Winkler, A.J., Cook, J.A., Kliewer, W.M. and Lider, L.A. 1974. History. In: *General Viticulture*. University of California Press, pp. 1-14.
- Xia, E.Q., Deng, G.F., Guo, Y.J., and Li, H.B. 2010. Biological activities of polyphenols from grapes. *International Journal of Molecular Sciences*, 11, 622-646.
- Yaylayan, V. 1990. In search of alternative mechanism for the Maillard reaction. *Trends in Food Science and Technology*, 20-22.
- Yen, G.C and Wu, J. Y. 1999. Antioxidant and radical scavenging properties of extracts from *Ganoderma tsugae*. *Food Chem.*, 65, 375-379.

- Zafrilla, P., Morillas, J., Mulero, J. Cayuela, J.M, Martianez-Cachaa, A., Pardo, F. and Nicolaa, J.M.L. 2003. Changes during storage in conventional and ecological wine: phenolic content and antioxidant activity. *J. Agric. Food Chem.*, 51, 4694-4700.
- Zhao, C., Giusti, M.M., Malik, M. Moyer, M.P. and Magnuson, B.A. 2004. Effects of commercial anthocyanin-rich extracts on colonic cell growth. *J. Agric. Food Chem.* 52, 6122-6128.
- Zhishen, J., Mengcheng, T. and Jianming, W. 1999. The determination of flavonoid contents in mulberry and their scavenging effects on superoxide radicals. *Food Chem.*, 64, 555-559.

EK 1 FARKLI SICAKLIKLARDA DEPOLANAN SİYAH ÜZÜM SUYU VE KONSANTRELERİNDE TOPLAM MONOMERİK ANTOSİYANİN VE HMF DEĞİŞİM REAKSİYONLARINA AİT ARRHENIUS GRAFİKLERİ



Şekil 1 Siyah üzüm suyu ve konsantresinde depolama süresince toplam monomerik antosiyenin degradasyonuna ilişkin Arrhenius grafiği



Şekil 2 Siyah üzüm suyu ve konsantresinde HMF değişimine ilişkin Arrhenius grafiği

ÖZGEÇMİŞ

Adı ve Soyadı : Selin KILIÇ
Doğum Yeri : Türkiye
Doğum Tarihi : 11.03.1988
Medeni Hali : Bekar
Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu

Lise : Hacı Ömer Tarman Anadolu Listesi
Lisans : Ankara Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi,
Gıda Mühendisliği Bölümü (2005-2010)
Yüksek Lisans: Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Gıda Mühendisliği
Anabilim Dalı (Eylül 2010-Kasım 2013)

Çalıştığı Kurum veya Kurumlar

Göknur A.Ş (2011-...)

Yayımları

Kılıç, S., Karadeniz, F. 2012. Siyah Üzüm Suyunun Depolanması Süresince Renk Stabilitesinin Belirlenmesi. III. Geleneksel Gıdalar Sempozyumu. 10-12 Mayıs 2012, Konya. s. 516.