

**AHUDUDU (*RUBUS IDAEUS* L.) PULPUNUN FARKLI SICAKLIKLARDA
ISITILMASI SIRASINDA BİYOAKTİF BİLEŞİKLER, ANTİOKSİDAN VE
ANTİMİKROBİYEL AKTİVİTELERDEKİ DEĞİŞİMLER**

MEHMET ABDULLAH SÜMMEN

EYLÜL 2011

**CHANGES IN BIOACTIVE COMPOUNDS, ANTIOXIDANT AND
ANTIMICROBIAL ACTIVITIES OF RASPBERRY (*RUBUS IDAEUS* L.)
PULP DURING DIFFERENT HEATING TEMPERATURES**

MEHMET ABDULLAH SÜMMEN

SEPTEMBER 2011

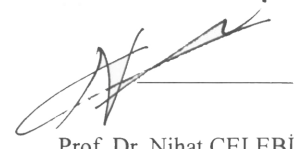
**AHUDUDU (*RUBUS IDAEUS* L.) PULPUNUN FARKLI SICAKLIKLARDA
ISITILMASI SIRASINDA BİYOAKTİF BİLEŞİKLER, ANTİOKSİDAN VE
ANTİMİKROBİYEL AKTİVİTELERDEKİ DEĞİŞİMLER**

MEHMET ABDULLAH SÜMMEN

**ABANT İZZET BAYSAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALINDA
YÜKSEK LİSANS
DERECESİ İÇİN GEREKLİ ÇALIŞMALARI YERİNE GETİREREK
ONAYA SUNULAN TEZ**

EYLÜL 2011

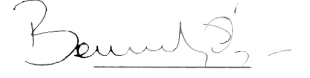
Fen Bilimleri Enstitüsü'nün Onayı



Prof. Dr. Nihat ÇELEBİ

Enstitü Müdürü

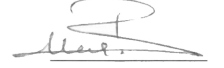
Bu tezin Yüksek Lisans derecesinde bir tez olarak gerekli çalışmaları yerine getirdiğini onaylarım.



Prof. Dr. H. Barbaros ÖZER

Bölüm Başkanı

Okuduğumuz bu tezin Yüksek Lisans derecesinde bir tez olarak onaylanması, düşüncemize göre, amaç ve kalite olarak tamamen uygundur.



Yrd. Doç. Dr. H. Selen ERGE

Tez Danışmanı

Jüri Üyeleri

1- Prof. Dr. Feryal KARADENİZ

2- Yrd. Doç. Dr. Hande Selen ERGE

3- Yrd. Doç. Dr. İbrahim ÇAKIR



ÖZET

AHUDUDU (*RUBUS IDAEUS* L.) PULPUNUN FARKLI SICAKLIKLARDA ISITILMASI SIRASINDA BİYOAKTİF BİLEŞİKLER, ANTİOKSİDAN VE ANTİMİKROBİYEL AKTİVİTELERDEKİ DEĞİŞİMLER

Mehmet Abdullah Sümme
Yüksek Lisans, Gıda Mühendisliği Bölümü
Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Hande Selen Erge
Eylül 2011, 73 sayfa

Bu çalışmada, farklı sıcaklıklarda ısıtmanın ahududu pulpunun biyoaktif bileşenlerine (toplam monomerik antosiyanin, toplam fenolik ve L-askorbik asit) ve görsel rengine etkisi araştırılmış, ayrıca 60–90 °C sıcaklık aralığında ve 7 saat boyunca uygulanan ısıtma sonucunda antimikrobiyel ve antioksidan aktivitedeki değişimler değerlendirilmiştir. Toplam monomerik antosiyanin, toplam fenolik madde ve L-askorbik asit, artan ısıtma sıcaklığı ve süresi ile parçalanmaya uğramıştır. Toplam monomerik antosiyanin ve L-askorbik asit degradasyonu için 1. derece reaksiyon modeli tespit edilmiştir. Toplam fenolik madde kaybı için ise 0. derece reaksiyon modeli tespit edilmiştir. Toplam monomerik antosiyanin, toplam fenolik madde ve L-askorbik asidin degradasyonuna ilişkin aktivasyon enerjileri sırasıyla 49.3 kJ mol⁻¹, 32.2 kJ mol⁻¹ ve 15.7 kJ mol⁻¹ bulunmuştur. Ahududu pulpunun görsel renk değişimi Hunter renk parametreleri kullanılarak tespit edilmiştir. Renk parametrelerindeki (+a, +b ve *chroma*) kaybın da 1. dereceden reaksiyon kinetiğine uyduğu belirlenmiştir. Renk kaybı için aktivasyon enerjisi 49.0-75.5 kJ mol⁻¹ aralığında bulunmuştur. Ahududu pulpunun 60-90 °C sıcaklık aralığındaki başlangıç antioksidan aktiviteleri 13.8-15.9 µmol TE g⁻¹ tespit edilmiştir. Bu değerler 7 saat sonunda aynı sıcaklık aralığında 13.3-17.2 µmol TE g⁻¹ bulunmuştur. Ahududu pulpunun metanolik ekstraktlarının *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli*, *Leuconostoc mesenteroides* ve *Salmonella enteritidis*'e karşı antimikrobiyel aktivitelerinin ısıtma sonunda artma eğilimi gösterdiği saptanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Antosiyaninler, toplam fenolikler, ahududu, L-askorbik asit, antioksidan aktivite, antimikrobiyal aktivite, renk

ABSTRACT

CHANGES IN BIOACTIVE COMPOUNDS, ANTIOXIDANT AND ANTIMICROBIAL ACTIVITIES OF RASPBERRY (*RUBUS IDAEUS* L.) PULP DURING DIFFERENT HEATING TEMPERATURES

Mehmet Abdullah Sümme

M.Sc., Department of Food Engineering

Supervisor: Assist. Prof. Dr. Hande Selen Erge

September 2011, 73 pages

In this study, effect of heating at different temperatures on bioactive compounds (total anthocyanins, total phenolics, L-ascorbic acid) and visual colour of raspberry pulp was studied. The change in antimicrobial and antioxidant activities were also evaluated over the temperature range 60–90°C during 7 hours. Total monomeric anthocyanins, total phenolics and L-ascorbic acid degraded with increasing heating temperature and time. First-order reaction models were determined for the degradation of total monomeric anthocyanins and L-ascorbic acid. Zero-order reaction model was determined for the degradation of total phenolics. The activation energies for the degradation of total monomeric anthocyanins, total phenolics and L-ascorbic acid were found as 49.3 kJ mol⁻¹, 32.2 kJ mol⁻¹ and 15.7 kJ mol⁻¹, respectively. The change in visual colour (*a*, *b* and *chroma*) of raspberry pulp was determined using Hunter colour parameters. The loss of colour parameters also followed first-order reaction kinetics. Activation energy for colour loss was found in the range of 49.0-75.5 kJ mol⁻¹. Antioxidant activities of heat treated raspberry pulp were determined as 13.8-15.9 µmol TE g⁻¹ at the beginning of heating in the temperature range 60-90°C. These values were found as 13.3-17.2 µmol TE g⁻¹ after 7 hours heating at the same temperature range. The antimicrobial activity of raspberry pulp extracts which possess against *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli*, *Leuconostoc mesenteroides* and *Salmonella enteritidis* tended to increase after heating.

Key words: Anthocyanins, total phenolics, raspberry, L-ascorbic acid, antioxidant activity, antimicrobial activity, colour

TEŞEKKÜR

Tez çalışmamın her aşamasında bilgi, öneri ve desteğini esirgemeyen ve bana yol gösteren danışman hocam Sayın Yrd. Doç Dr. Hande Selen ERGE'ye teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmam boyunca desteklerini gördüğüm Sayın Yrd. Doç. Dr. İbrahim ÇAKIR'a, çalışmam süresince yardımlarını gördüğüm Uzman M. Fatih İŞLEYEN ve Uzman Hülya YAMAN'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans tezim süresince bana hoşgörü ve desteklerini esirgemeyen aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

Sayfa

ÖZET	iii
ABSTRACT	iv
TEŞEKKÜR	v
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
1. GİRİŞ.....	1
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	3
2.1. Üzümsü Meyvelerdeki Biyoaktif Bileşikler	3
2.2. Üzümsü Meyvelerdeki Fenolik Bileşiklerin Kimyasal Yapıları.....	7
2.2.1. Fenolik Asitler.....	9
2.2.2. Flavonoidler	12
2.2.2.1. Flavonoller	13
2.2.2.2. Flavonlar ve Flavanonlar	15
2.2.2.3. Flavanoller	17
2.2.2.4. Tanenler	17
2.2.2.5. İzoflavon	18
2.2.2.6. Antosiyaninler.....	19
2.3. Fenolik Bileşiklerin Sağlık Üzerine Etkileri.....	24
2.2.3. Üzümsü Meyvelerdeki Askorbik Asit İçeriği ve Antioksidan Özelliği	26

2.4. Üzümsü Meyvelerin Antimikrobiyel Aktivitesi	29
3. MATERYAL VE YÖNTEM	32
3.1. Materyal	32
3.2. Yöntem.....	32
3.2.1. Ekstraksiyon	32
3.2.2. Isıtma İşlemi	33
3.2.3. Toplam Monomerik Antosiyanin Analizi	33
3.2.4. L-askorbik Asit Analizi	34
3.2.5. Toplam Fenolik Madde Analizi	35
3.2.6. Antimikrobiyel Aktivite Analizi	35
3.2.7. Antioksidan Aktivite (TEAC yöntemi)	36
3.2.8. Görsel Rengin Ölçümü.....	38
3.2.9. Kinetik Parametrelerinin Hesaplanması	38
3.2.9.1. Aktivasyon Enerjisinin Hesaplanması	39
3.2.9.2. Q ₁₀ değerinin Hesaplanması	39
3.2.9.3. Yarılanma Süresinin (t _{1/2}) Hesaplanması.....	40
3.2.10. İstatistiksel Analiz	40
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	41
4.1. Toplam Monomerik Antosiyanin Miktarındaki Değişim	42
4.2. Polimerik Renkteki (%) Değişim.....	47
4.3. Görsel Renkteki Değişim.....	48
4.4. L-askorbik Asit Miktarındaki Değişim.....	52
4.5. Toplam Fenolik Madde Miktarındaki Değişim	55
4.6. Antimikrobiyel Aktivitedeki Değişim	57
4.7. Antioksidan Aktivitedeki Değişim	60

5. SONUÇLAR

62

KAYNAKLAR

64

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 2.1. Bazı üzüksü meyvelerin toplam fenolik madde içerikleri	8
Çizelge 2.2. Bazı Üzümsü meyvelerin antioksidan aktiviteleri ...	10
Çizelge 2.3. Gıdalarda en fazla rastlanan flavonoidler	14
Çizelge 2.4. Bazı üzüksü meyvelerin antosiyanin içeriği	23
Çizelge 2.5. Bazı üzüksü meyvelerin C vitamini içeriği	29
Çizelge 4.1. Ahududu pulpunun bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri	41
Çizelge.4.2. Farklı sıcaklıklarda ısıtılan ahududu pulpunda toplam monomerik antosiyanin miktarının ısıtma süresine göre değişimi	42
Çizelge 4.3. Farklı sıcaklıklarda ısıtılan ahududu pupundaki toplam monomerik antosiyanin, L-askorbik asit, toplam fenolik madde ve renk kaybına ilişkin bazı kinetik parametreler	44
Çizelge 4.4. Farklı sıcaklıklarda ısıtılan ahududu pulpunda polimerik renkteki (%) değişim	47
Çizelge 4.5. Farklı sıcaklıklarda ısıtılan ahududu pulpunun görsel renk değerlerindeki değişim	51
Çizelge 4.6. Farklı sıcaklıklarda ısıtılan ahududu pulpunda L-askorbik asit miktarının ısıtma süresine göre değişimi	52
Çizelge 4.7. Farklı sıcaklıklarda ısıtılan ahududu pulpunda toplam fenolik madde miktarının ısıtma süresine göre değişimi	55

Çizelge 4.8. Farklı sıcaklıklarda ısıtılan ahududu pulpunda antimikrobiyal aktivite (mm) değişimi	59
Çizelge 4.9. Farklı sıcaklıklarda ısıtılan ahududu pulpunda antioksidan aktivitenin ısıtma süresine göre değişimi	61

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil. 2.1. Hidroksibenzoik asit ve türevlerinin kimyasal yapıları.....	11
Şekil. 2.2. Hidroksisinamik asit ve türevlerinin kimyasal yapıları.....	12
Şekil. 2.3. Flavonoidlerin genel yapısı	13
Şekil. 2.4. Flavonollerin bazı türevleri ve kimyasal yapıları	15
Şekil. 2.5. Flavonların bazı türevleri ve kimyasal yapıları	16
Şekil. 2.6. Flavanonların bazı türevleri ve kimyasal yapıları	16
Şekil. 2.7. Flavonollerin bazı türevleri ve kimyasal yapıları	17
Şekil. 2.8. İzoflavonların bazı türevleri ve kimyasal yapıları.....	18
Şekil. 2.9. Antosiyanidinlerin bazı türevleri ve kimyasal yapıları.....	20
Şekil. 2.10. L-askorbik asidin yapısı.....	27
Şekil. 2.11. L-askorbik asit oluşumu	27
Şekil. 3.1. L-askorbik asit standart kurvesi.....	34
Şekil. 3.2. Gallik asit standart kurvesi	35
Şekil. 3.3. Farklı konsantrasyonlardaki Troloks çözeltilerinin ABTS*+ radikalini inhibisyon kurvesi	37
Şekil. 3.4. Ahududu pulpu örneğinin 60 °c'de ısıtma başlangıcındaki ABTS*+ radikalini inhibisyon kurvesi	37
Şekil. 4.1. Farklı sıcaklıklarda ısıtılan ahududu pulpunda toplam monomerik antosiyenin miktarındaki değişim.....	45

Şekil. 4.2. Farklı sıcaklıklarda ısıtılan ahududu pulpunda toplam monomerik antosiyanin kaybına ilişkin Arrhenius grafiği.....	46
Şekil. 4.3. Farklı sıcaklıklarda ısıtılan ahududu pulpunun +a değerindeki değişim	49
Şekil. 4.4. Farklı sıcaklıklarda ısıtılan ahududu pulpunun +b değerindeki değişim.....	49
Şekil. 4.5. Farklı sıcaklıklarda ısıtılan ahududu pulpunun <i>Chroma</i> değerindeki değişim.....	50
Şekil.4.6. Farklı sıcaklıklarda ısıtılan ahududu pulpunda görsel renk kaybına ilişkin Arrhenius grafiği.....	50
Şekil. 4.7. Farklı sıcaklıklarda ısıtılan ahududu pulpunda L-askorbik asit miktarındaki değişim	53
Şekil. 4.8. Farklı sıcaklıklarda ısıtılan ahududu pulpunda L-askorbik asit kaybına ilişkin Arrhenius grafiği.....	54
Şekil. 4.9. Farklı sıcaklıklarda ısıtılan ahududu pulpunda toplam fenolik madde miktarındaki değişim	56
Şekil. 4.10. Farklı sıcaklıklarda ısıtılan ahududu pulpunda toplam fenolik madde kaybına ilişkin Arrhenius grafiği	57

1. GİRİŞ

Bitkisel gıdalar, yaşam için gerekli olan maddeler yanında sağlığın korunması ve geliştirilmesine katkı sağlayan fitokimyasal bileşikler de içermektedir (Craig, 1997). Bitkilerde ikincil metabolit olarak adlandırılan ve günümüzde binlercesi tanımlanan bu kimyasalların en yaygını fenolik bileşiklerdir (Kafkas et al., 2008). Fenolik bileşiklerin diğer bir ifadeyle polifenollerin meyve, sebze ve bitkilerin yenen veya yenmeyen tüm bölümlerinde bulunduğu bildirilmektedir (Karakaya et al., 2001; Prior, 2003; Coşkun, 2006). Polifenoller, sağlık üzerine olumlu etkilerinden dolayı biyoaktif bileşikler olarak adlandırılmaktadır (Erbaş, 2006). Fenolik bileşikler, bitkilerde enfeksiyon ve yaralanmaya karşı savunma ve UV ışınlarından koruma gibi fonksiyonlarının yanında normal büyüme ve gelişme için önemli bileşiklerdir (Karakaya et al., 2001; Karaaltın ve ark., 2005; Szajdek and Borowska, 2008).

Yaygın olarak tüketilen üzüksü meyveler de fenolik bileşikler bakımından zengin kaynaklar arasında sayılmaktadır (Seeram et al., 2006). Diyetle alınan üzüksü meyvelerin sağlık üzerine olumlu ve önemli etkilerinin olduğu hakkında kesin bir bağlantı kurulmaktadır. Bu etkinin üzüksü meyvelerde bulunan başta fenolik bileşikler olmak üzere fitokimyasal bileşiklerin antioksidan etkilerinden kaynaklandığı düşünülmektedir (Seeram, 2008^a). Doğal kaynaklardan antioksidan üretimi ve kullanımı önem kazandığından, antioksidan bileşikler bakımından zengin gıdalara ilgi giderek armaktadır. Üzüksü meyvelerden böğürtlen, ahududu, yaban mersini ve çilek bilinen doğal antioksidan kaynaklar arasında yer almaktadır (Heiononen, 1998; Wang

and Lin, 2000). Ancak bu meyveler tazesinin yanında işlem sonrası da tüketilmektedir. Gıdalardaki fenolik bileşiklerin ve gıdaların antioksidan aktivitelerinin pişirme, soyma ve kaynatma gibi işlemlerden etkilendiği bildirilmektedir (Wu et al., 2004). Bu nedenle, son yıllarda bu konu üzerine yapılan çalışmalar da hız kazanmıştır.

Bu araştırmada da; 60, 70, 80 ve 90°C sıcaklıklarda ısıtılan ahududu pulpunun biyoaktif bileşenlerindeki değişimin belirlenmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla, ahududu pulpunda ısıtma süresince toplam monomerik antosiyanin, toplam fenolik madde ve L-askorbik asit miktarları belirlenmiştir. Ayrıca, görsel renkteki değişiminin saptanması için Hunter renk ölçüm sistemindeki parametreler de ölçülmüştür. Bunun yanında, antioksidan ve antimikrobiyel aktivitelerdeki değişim de belirlenmiştir.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Üzümsü Meyvelerdeki Biyoaktif Bileşikler

Son zamanlarda meyve ve sebzelerin oksidatif stres sonucu oluşan hastalıklara karşı koruyucu özelliği üzerine yapılan araştırmalar dikkat çekmektedir (Kaur and Kapoor, 2001; Manach et al., 2004). Araştırmalar kalp hastalıklarından ölüm oranlarının azalması, sık görülen kanser türlerinin ve yaşlanmanın yanı sıra dejeneratif hastalık oranının azalması ile meyve sebze tüketimi arasında belirgin anlamlı bir ilişki olduğunu göstermektedir (Kalt et al., 1999; Kaur and Kapoor, 2001; Yıldız and Eydur, 2009). Bu durumun meyve ve sebzelerdeki fitokimyasal bileşiklerden kaynaklandığı ileri sürülmektedir (Manach, 2004). Meyve ve sebzeler başta olmak üzere bitkilerde bulunan fitokimyasallar fenolik bileşikler, karotenoidler, vitaminler, glutatyon ve bazı metabolitleri içermektedir (Kähkönen et al., 1999; Wang and Lin, 2000). Soğan ve patatesten başlıca fitokimyasal allilsülfid iken; üzüm, çilek, ahududu, fındık gibi gıdalarda elajik asit, flavonoidler, karotenoidler ve terpenoidlerdir (Craig, 1997). Bu bileşiklerin antioksidan özelliğinin bulunduğu; ancak bu etkinin çoğunlukla fenolikler, antosiyaninler ve diğer flavonoid bileşiklerden kaynaklandığı düşünülmektedir (Wang and Lin, 2000). Fitokimyasal bileşiklerin antioksidan gibi rol oynayarak peroksit radikali gibi serbest radikallerle ve oksijenle reaksiyona girdiği belirtilmektedir (Wang and Lin, 2000; Kaur and Kapoor, 2001). Antioksidanlar oksitleyici zincir reaksiyonların yayılmasını veya başlamasını engelleyerek oksidasyonu önleyen veya geciktiren bileşikler olarak tanımlanmaktadır (Velioğlu et

al., 1998; Kalt et al., 1999). Antioksidan etkide en yaygın iki tepkime, hidrojen verilmesi ve elektron transferidir. Yani bir bileşik yapısındaki hidrojeni ya da elektronu serbest radikale vererek antioksidan etki sağlamaktadır. Böylece ortamdaki radikal reaktif hale geçmektedir (Shahidi and Ho, 2005). Antioksidanlar gıdalarda doğal olarak bulunabildiği gibi gıdaya sonradan da katılabilmektedir (Shahidi, 2000; Shahidi and Ho, 2005). İşlenmiş besinleri oksidatif etkiden korumak amacıyla bütillenmiş hidroksi anisol (BHA), tersiyer-bütillhidrokinon (TBHQ) ve bütillenmiş hidroksitoluen (BHT) gibi sentetik antioksidanlar gıda muhafazasında eskiden beri kullanılmaktadır (Wang and Lin, 2000; Seeram and Nair, 2002; Shahidi and Ho, 2005). Bu sentetik antioksidanlar gıdalarda stabilite sağlamaları yanında, düşük maliyetli kullanımları önemli bir avantaj sağlamaktadır. Ancak bu bileşiklerin karaciğere zarar verdiği ve kansere neden olduğuna ilişkin şüpheler bulunmaktadır. Bu nedenle; sentetik antioksidanların kullanımında bir azalma olduğu ve doğal antioksidanlara ilginin arttığı bildirilmektedir (Ho, 1992; Wang and Lin, 2000). Üzümsü meyve grubuna dahil olan böğürtlen, yaban mersini, frenk üzümü, ahududu, çilek ve üzüm doğal antioksidanların iyi birer kaynaklarıdır ve çoğu kez fonksiyonel gıda olarak adlandırılmaktadır (Heionen et al., 1998; Wang and Lin, 2000; Szajdek and Borowska, 2008). Bununla birlikte böğürtlen, siyah ve kırmızı kuş üzümü, yaban mersini, kırmızı ve siyah ahududu meyve ekstraktlarının kimyasal olarak oluşturulan süper oksit radikallere karşı son derece etkili olduğu bildirilmektedir (Heionen et al., 1998). Çeşitli böğürtlen, ahududu ve bektaşı üzüm kültürlerinin meyve ekstraktlarının serbest radikalleri inhibe ettiği saptanmıştır (Pantelidis et al., 2007). Üzümsü meyveler fenolik bileşiklerin ve askorbik asidin önemli bir kaynağıdır. Üzümsü meyvelerin antioksidan aktivitesinin, yüksek fenolik madde içerikleri ile ilişkili olduğu belirtilmektedir (Pantelidis et al., 2007). Üzümsü meyvelerde bulunan polifenoliklerin kimyasal yapısının vücuttaki

biyolojik etkiye, metabolizma ve biyoyararlılık üzerine doğrudan etkili olduğu düşünülmektedir (Seeram, 2008^b).

Fenolik bileşikler diğer bir ifadeyle polifenoller bitkilerin ikincil metabolitleri sırasında ortaya çıkan, bitkilerin hemen hemen her yerinde bulunan ve değişik bölümlerinde depolanabilen biyoaktif bileşiklerdir (Ho, 1992; Wang and Jiao, 2000; Karakaya and Taş, 2001; Prior, 2003; Erbaş, 2006). Doğada polifenol yapısına sahip binlerce molekül bulunmakla birlikte bunların ancak birkaç yüzü yenebilen bitkilerde bulunabilmektedir (Manach et al., 2004). Ayçiçeği tohumu, keten tohumu, buğday özü, buğday, yaban mersini, çeşitli meyve ve tıbbi bitkiler dahil olmak üzere 28 adet bitkide toplam fenolik madde bulunduğu ve bu bitkilerin antioksidan aktivite gösterdiği belirlenmiştir (Velioğlu et al., 1998).

Fenolik bileşiklerin, genellikle patojenlere karşı bitki savunmasında rol oynadığı, kuraklık, UV, radyasyon, enfeksiyon veya fiziksel hasar gibi durumlarda bitkiyi koruduğu bilinmektedir (Manach et al., 2004; Szajdek and Borowska, 2008). Ayrıca, yaralanan bitkilerde fenolik bileşiklerin oksidatif kararlılık üzerinde etkili olduğu ileri sürülmektedir (Karakaya et al., 2001).

Fenolik bileşiklerin özellikle de antosiyaninlerin, bitkiyi koruyucu özelliği dışında meyve, çiçek ve yaprakların pigmentasyonundan sorumlu olduğu bilinmektedir (Szajdek and Borowska, 2008). Antosiyaninler fenolik bileşiklerin en geniş kısmını oluşturmaktadır. Antosiyanin içeriği yüksek bitkilerin çok güçlü antioksidan aktivite gösterdiği saptanmıştır. Antosiyaninler kuvvetli antioksidan aktiviteleri ile sağlığın korunmasında oldukça önemlidir (Velioğlu et al., 1998).

Birçok ülkede yapılan epidemiyolojik çalışmalarda flavonoidler ve diğer bitkisel fenolik içerikli meyve ve sebzelerin antioksidan, antimikrobiyal ve antitümör aktivite gösterdiği, damarlarda trombosit oluşumunu önlediği; kanser, alzheimer hastalığı, katarakt, kardiyovasküler ve sindirim sistemi rahatsızlıkları ile çeşitli iltihabi hastalık oluşumunu engellediği belirlenmiştir (Prior, 2003; Manach et al., 2004; Shibamoto et al., 2008; Szajdek and Borowska, 2008). Yaşlanmayı geciktirme etkisinden dolayı gençlik pınarı olarak adlandırılan meyve ve sebzeler sağlığı iyileştirici, hastalıkları önleyici özellikleri nedeniyle fonksiyonel gıda kategorisinde yer almaktadır (Kaur and Kapoor, 2001).

Günümüzde fonksiyonel gıdalar ile ilgili çalışmaların yaklaşık % 70'ini antioksidanlar oluşturmaktadır. Bu çalışmaların çoğu, meyve, sebze gibi doğal ürünler, tam tahıllar, bitkiler (zencefil, meyan kökü, zerdeçal) ve bazı deniz ürünleri üzerinedir (Craig, 1997; Pham-Huy et al., 2008; Shibamoto et al., 2008). Eskiden gıdalarda bulunan antioksidanlar denildiğinde vitaminler ve mineraller akla gelmekteydi. Ancak son yıllarda gıdalarda bu bileşikler dışında güçlü antioksidan kimyasal bileşiklerin varlığı dikkat çekmektedir (Shibamoto et al., 2008). Böğürtlen, ahududu ve çilek başta olmak üzere üzüksü meyveler; doğal antioksidan maddeler için iyi bir kaynak oluşturmaktadır (Heinonen et al., 1998; Pantelidis et al., 2007). Diyetle yaygın olarak tüketilen üzüksü meyveler; sağlığa yararları nedeniyle giderek dikkat çekmektedir. Üzümsü meyveler; antioksidan, anti-inflamatuvar gibi biyolojik özelliklere sahip fitokimyasalları içermektedir (Seeram et al., 2006). Diyetle alınan üzüksü meyvelerin olumlu ve önemli etkilerinin olduğu bir gerçektir. Bu meyvelerde bulunan çok sayıda fitokimyasal, biyoaktiviteye katkı ve/veya tamamlayıcı sinerjik etki sağlamaktadır (Seeram, 2008^a).

2.2. Üzümsü Meyvelerdeki Fenolik Bileşiklerin Kimyasal Yapıları

Fenolik bileşikler, bitkilerde pentoz fosfat, şikimat ve fenil propanoid yolunun ikincil metabolitleridir. Fitokimyasalların en yaygın görülen gruplarından biri olan bu bileşikler, bitkilerde fizyolojik ve morfolojik öneme sahiptirler (Aberoumand and Deokule, 2008). Diğer bir ifadeyle fenolik bileşikler, yapısal olarak bir veya daha çok hidroksil grubu taşıyan bir aromatik halkadan oluşmaktadır (Aberoumand and Deokule, 2008). Halen gıdalarımızda yaklaşık 8000'den fazla polifenolik bileşik bulunduğu tahmin edilmektedir (Bravo, 1998). Polifenolik bileşikler, fenolik asitler gibi basit moleküller ya da tanen gibi yüksek polimerize bileşikler yani flavonoidler halinde bulunabilirler (Bravo, 1998). Flavonoidlere genellikle bir şeker molekülü bağlanmaktadır. Moleküle bağlanan şekerler monosakkarit, disakkarit ve oligosakkarit olabilmektedir. Glukoz; fenolik bileşiklerde bulunan en yaygın şekerdir. Ayrıca; glukuronik ve galaktronik asit, galaktoz, ramnoz, ksiloz ve arabinoz bulunabilmektedir (Bravo, 1998). Başlıca üzümsü meyve fenolikleri fenolik asitler ve flavonoidlerden (flavonoller, flavon ve flavanonlar, flavanoller, tanenler, izoflavon, antosiyaninler), oluşmaktadır (Hertog et al., 1992; Seeram et al., 2006; Seeram, 2008^{a,b}).

Üzümsü meyveler, fenolik madde içeriği bakımından oldukça zengin kaynaklar arasında sayılmaktadır. Bazı üzümsü meyvelerde bulunan toplam fenolik madde içerikleri Çizelge 2.1'de yer almaktadır. Üzümsü meyvelerin fenolik madde içerikleri cins, tür ve çeşit gibi faktörler ile tarım, çevre, taşıma ve depolama koşullarına göre değişkenlik göstermektedir. Örneğin; organik olarak yetiştirilen çileklerin, geleneksel yöntemle yetiştirilen çileklerden daha yüksek fenolik içeriğe sahip olduğu saptanmıştır (Häkkinen et al., 2000).

Çizelge 2.1. Bazı üzüksü meyvelerin toplam fenolik madde içerikleri

Meyve	Toplam Fenolik Madde (mg/100 g taze ağırlık)	Kaynak
Böğürtlen	204 – 248	Wang and Lin, 2000.
(<i>Rubus fruticosus</i>)	361 – 435	Heinonen et al., 1998.
	361 – 555	Szajdek and Borowska, 2008.
Ahududu	208 – 267	Wang and Lin, 2000.
(<i>Rubus idaeus</i>)	192 – 353	Anttonena and Karjalainen, 2005.
	265 – 303	Heinonen et al., 1998.
	341	Kim and Padilla-Zakour, 2004.
	167 – 185	Özgen ve Scheerens, 2006.
	37 – 429	Bravo, 1998.
Çilek	95 – 152	Wang and Lin, 2000.
(<i>Fragaria ananassa</i>)	161 – 294	Heinonen et al., 1998.
	38 – 218	Bravo, 1998.
	102 – 443.4	Szajdek and Borowska, 2008.
Yaban mersini	270 – 348	Heinonen et al., 1998.
(<i>Vaccinium corymbosum</i>)	135 – 280	Bravo, 1998.
	351	Kalt, 2000.
	181.1 – 585	Szajdek and Borowska, 2008.
Frenk üzümü	318.15 – 1342	Szajdek and Borowska, 2008.
(<i>Ribes nigrum</i>)	140 – 1200	Bravo, 1998.

Meyve işlemenin farklı fenolikler üzerine farklı etkileri olabileceği de belirtilmektedir. Üzüksü meyvelerin işlenmesinde ve depolanmasında, kuersetinin mirisetin ve kamferole kıyasla daha fazla kayba uğradığı saptanmıştır (Häkkinen et al., 2000). Üzüksü meyvelerin fenolik madde içeriklerindeki farklılığın ekstraksiyon ve analiz yöntemlerinden de kaynaklandığı ileri sürülmektedir (Bravo, 1998; Kalt et al., 2001). Örneğin meyvelerde bulunan fenolik bileşikler serbest ve bağlı formda bulunmaktadır.

Ancak bağılı formda bulunanlar çoğunlukla analizlerde belirlenememekte ve meyvelerin fenolik içerikleri olduğundan daha az hesaplanabilmektedir (Aberoumand and Deokule, 2008).

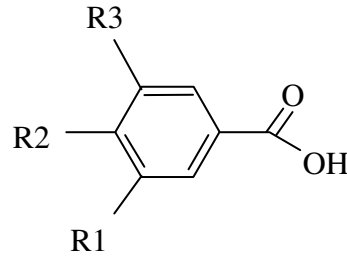
Meyve ve sebzelerdeki fenolikler gıdaya renk verdikleri gibi yemeklerin tadını da artırmaktadırlar (Craig, 1997). Polifenollerin, kağıt ve kozmetik üretiminde de yer aldığı bilinmektedir (Bravo, 1998). Bunun yanında polifenollerin hastalıktan koruyucu etkileri bulunmaktadır (Craig, 1997). Fenolik bileşiklerin antioksidan aktiviteye sahip olduğu da bilinmektedir. Antioksidan aktivitenin genellikle yapılarındaki hidroksil grupların sayısına ve pozisyonuna bağlı olduğuna işaret edilmektedir (García et al., 2004). Üzümsü meyvelerdeki antioksidan etkinin de içeriklerindeki fenolik asitler, tanenler, antosiyanin, flavonoller ve flavanoller gibi flavonoidlerden kaynaklandığı bilinmektedir. Bazı üzümsü meyve türlerinin antioksidan aktivitesi Çizelge 2.2’de gösterilmektedir.

2.2.1. Fenolik Asitler

Fenolik asitler; hidroksibenzoik asit ve hidroksisinamik asit olarak 2’ye ayrılmaktadır (Manach et al., 2004; Shahidi and Ho, 2005). Hidroksibenzoik asit ve hidroksisinamik asit serbest asitler olarak nadiren bulunmaktadır (Howard and Hager, 2007). Gıdalardaki hidroksisinamik asit ve türevleri, hidroksibenzoik asitlerden daha yaygındır (Shahidi and Ho, 2005). Hidroksibenzoik asit ve türevlerinin kimyasal yapısı Şekil 2.1’de görülmektedir.

Çizelge 2.2. Bazı üzüksü meyvelerin antioksidan aktivitelere

Meyve	Antioksidan Aktivite (µmol Trolox/g taze ağırlık)	Kaynak
Böğürtlen	53.48	Wu et al., 2004.
(<i>Rubus fruticosus</i>)	63.4	Kalt et al., 2000.
	41.6-78.8	Moyer et al., 2002.
	20.3-24.6	Wang. and Lin, 2002.
Yaban mersini	62.20-92.60	Wu et al., 2004.
(<i>Vaccinium corymbosum</i>)	16.8-42.3	Szajdek and Borowska, 2008.
	28.9	Zheng and Wang, 2003.
Turna yemişı	94.56	Wu et al., 2004.
(<i>Vaccinium macrocarpon</i>)	18.5	Zheng. and Wang, 2003.
	8.2-14.1	Szajdek and Borowska, 2008.
Ahududu	49.24	Wu et al., 2004.
(<i>Rubus idaeus</i>)	17.9-32.7	Kafkas, 2008.
	18.49	Szajdek and Borowska, 2008.
	13.1-45.2	Moyer et al., 2002.
	18.5-20	Wang. and Lin, 2002.
Çilek	35.77	Wu et al., 2004.
(<i>Fragaria x ananassa</i>)	12	Wang. and Lin, 2002.
	15.36	Szajdek and Borowska, 2008.
	20.6	Kalt, 1999.



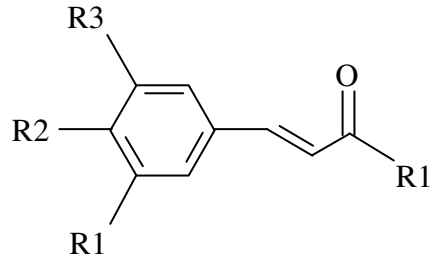
Hidroksibenzoik Asit

Asitler	R1	R2	R3
<i>P</i> -Hidroksibenzoik asit	H	OH	H
Protokateşuik asit	H	OH	OH
Vanilik asit	CH ₃ O	OH	H
Siringik asit	CH ₃ O	OH	CH ₃ O
Gallik Asit	OH	OH	OH

Şekil 2.1. Hidroksibenzoik asit ve türevlerinin kimyasal yapıları
(Manach et al., 2004; Howard and Hager, 2007)

Bitkilerde benzoik asit miktarı genellikle çok düşüktür (Manach et al., 2004; Shahidi and Ho, 2005). Siyah turp ve soğan hariç kırmızı renkli meyvelerden, miligram düzeyinde eldesi için taze ağırlıklarının onlarcasına gerek duyulmaktadır (Manach et al., 2004). Hidroksibenzoik asitler hem serbest hem de esterleşmiş halde sadece birkaç bitkide bulunmaktadır (Manach et al., 2004). Hidroksibenzoik asit; kırmızı renkli çilek, ahududu ve böğürtlende bulunmasına karşın düşük miktarda ölçülmesi nedeniyle (20-270 mg/kg) beslenme için yeterli görülmemektedir (Manach et al., 2004).

Hidroksibenzoik asitlerden daha sık görülen hidroksisinamik asitler; meyve çeşitlerinde (yaban mersini, kivi, erik, kiraz, elma) 0.5-2 g/kg arasında değişiklik gösterebilmektedir. Önemli bazı hidroksisinamik asit türevleri Şekil 2.2’de verilmektedir (Manach et al., 2004).



Hidroksisinamik Asit

Asitler	R1	R2	R3	R4
<i>m</i> -kumarik	OH	H	H	OH
<i>p</i> -kumarik	H	OH	H	OH
Kafeik	H	OH	OH	OH
Ferulik	CH ₃ O	OH	H	OH
Sinapik	CH ₃ O	OH	CH ₃ O	OH

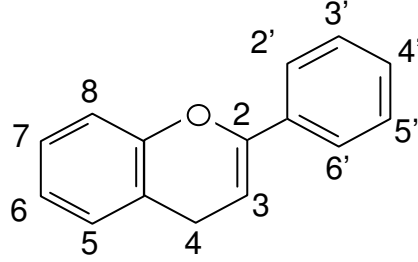
Şekil 2.2. Hidroksisinamik asit ve türevlerinin kimyasal yapıları
(Manach et al., 2004; Howard and Hager, 2007)

Hidroksisinamik asit ve türevleri; neredeyse sadece *p*-kumarik asit, kafeik asit ve ferulik asitten elde edilmektedir. Sinapik asit, diğerlerine kıyasla daha az bulunmaktadır. Kafeik asit ve esterleşmiş türevleri meyve çeşitlerinde en fazla bulunan hidrosinamik asitlerdir (Shahidi and Ho, 2005). Hidroksisinamik asitler; meyvenin bütününde yer almasına karşın olgunlaşmış meyvenin dış kısımlarında daha fazla bulunmaktadır (Manach et al., 2004). Hidroksisinamik asitler, çözünür formda hücre boşluklarında ya da çözünmeyen olarak hücre duvarı polisakkaritlerine bağlı olarak bulunabilmektedir (Szajdek and Borowska, 2008).

2.2.2. Flavonoidler

Flavonoidler, bitkisel gıdaların bütün kısımlarında bulunabilen, beslenmede yaygın bir bileşen olan difenilpropanlardan oluşmaktadır. Flavonoidler, yapısı C₆-C₃-C₆ olan bileşik grubunda yer almaktadır (Hertog et al., 1992). Flavonoid ve türevlerini

oluşturan iskelet yapı şekil 2.3'te görülmektedir (Manach et al. 2004; Howard and Hager, 2007). Flavonoidler, gıdalarda genel olarak C3 pozisyonunda bir şeker molekülü ile bağlı 0-glikozitler halinde bulunmaktadır (Hertog et al., 1992).



Şekil 2.3. Flavonoidlerin genel yapısı (Manach et al. 2004)

Flavonoidler hemen hemen tüm bitki dokularında sentezlenebilmektedir. Doğal olarak meydana gelen flavonoid türlerinin en az 2000 civarında olduğu belirtilmektedir (Shahidi and Ho, 2005). Flavonoidler flavonlar ve flavanonlar, flavonoller, izoflavon, flavanoller (kateşinler) ve antosiyanidinler olmak üzere sınıflandırılmaktadır (Manach et al., 2004; Shahidi and Ho, 2005). Gıdalarda sık görülen flavonoidler Çizelge 2.3'te gösterilmektedir. Genel olarak yapraklar, çiçekler ve meyveler veya bitki dokusu flavonoid glikozitleri içerirler. Bitkilerin hemen her yerinde bulunmalarından dolayı, flavonoidler diyetin ayrılmaz bir parçasıdır (Shahidi and Ho, 2005).

2.2.2.1. Flavonoller

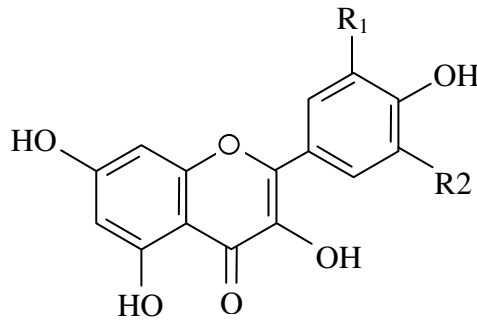
Başlıca temsilcileri kuarsetin ile kamferol olan flavonoller gıdalarda en fazla bulunan flavonoid grubudur (Ho, 1992; Manach, 2004). Yapılarında OH grubuna bağlı glukoz, ramnoz, galaktoz, arabinoz, ksiloz, ve glukuronik asit bulunabilmektedir (Manach et al., 2004).

Çizelge 2.3. Gıdalarda en fazla rastlanan flavonoidler

Flavonoidler	Gıda	Kaynak
Flavon	Maydanoz, kereviz karabuğday, turunçgiller dolmalık biber, soğan yeşil sebzeler	Shahidi and Ho, 2005. Manach et al., 2004. Yılmaz, 2010.
Flavanon	Portakal, greyfurt Limon	Shahidi and Ho, 2005. Manach et al., 2004.
Flavonol	Böğürtlən, frenk üzümü kiraz, elma, siyah üzüm brokoli, pırasa, çay, ahududu yaban mersini, Bektaşî üzümü	Shahidi and Ho, 2005. Manach et al., 2004. Häkkinen, 1999. Kähkönen, 2001.
İzoflavon	Japon sarımsağı, soya unu Soya fasulyesi, soya sütü Soya peyniri,	Shahidi and Ho, 2005. Manach et al., 2004. Yılmaz, 2010.
Flavanol	Fasulye, kayısı, elma, böğürtlən Çay, kiraz, üzüm, kırmızı şarap Çikolata	Shahidi and Ho, 2005. Manach, 2004. Yılmaz, 2010.
Antosiyanin	Kiraz, çilek, böğürtlən Frenk üzümü, yaban mersini Vişne, ahududu, erik Bektaşî üzümü	Shahidi and Ho, 2005. Kim and Padilla- Zakour, 2004. Kähkönen, 2001. García-Viguera, 1998. Manach, 2004.

Flavonoller gıdaların dış ve üst dokularında birikmektedir çünkü biyosentezleri ışık tarafından uyarılmaktadır (Manach et al., 2004). Kompozisyonda aynı ağaç üzerindeki meyvelerde hatta aynı meyvenin farklı yüzeyleri arasında güneş ışığına bağlı olarak farklılıklar mevcuttur (Manach et al., 2004). Flavonoller ısıya karşı duyarlıdırlar

(Häkkinen et al., 2000). Häkkinen ve ark. (2000), bazı üzüksü meyvelerdeki (çilek, kırmızı ahududu, frenk üzümü, kekremiş [kırmızı yaban mersini] ve yabani yaban mersini) flavonol içeriklerinin +22°C ve +5°C depolama sürelerinde farklı miktarlarda azaldığını, en fazla kaybın ise +22°C depolanan meyvelerde görüldüğünü bildirmektedir. Flavonollerin genel yapısı ve bazı türevleri Şekil 2.4'te verilmiştir.



Flavonollerin genel yapısı

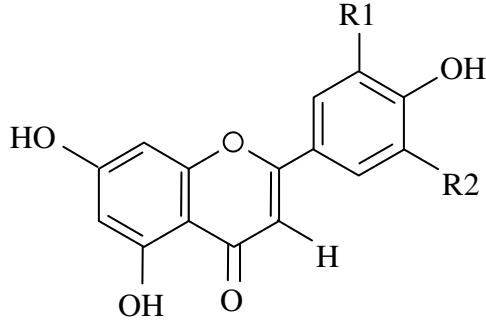
Flavonoller	R ₁	R ₂
Kamferol	H	H
Kuersetin	OH	H
Mirisetin	OH	OH

Şekil 2.4. Flavonollerin bazı türevleri ve kimyasal yapıları
(Manach et al., 2004; Howard and Hager, 2007)

2.2.2.2. Flavonlar ve Flavanonlar

Meyve ve sebzelerde diğer flavonoid gruplara kıyasla çok az bulunmaktadır. Ancak, turunçgillerde yaygın olarak yer almaktadır (Manach et al., 2004).

Şekil 2.5 ve Şekil 2.6'da sırasıyla bazı flavon ve flavanon türevleri ve kimyasal yapıları verilmiştir.

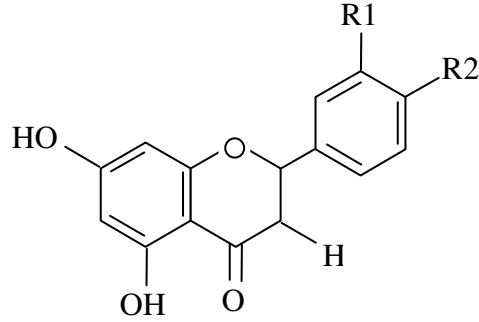


Flavonların genel yapısı

Flavonlar	R ₁	R ₂
Apigenin	H	H
Luteolin	OH	H

Şekil 2.5. Flavonların bazı türevleri ve kimyasal yapıları (Hertog et al.,1992)

Flavanonların, flavonlardan farkı ortadaki halkada çift bağ bulunmamasıdır. Bu glikozitler genelde turunçgillerde yaygın olarak bulunurlar. En önemlileri naringenin ve hesperidindir (Pietta, 2000; Manach et al., 2004).



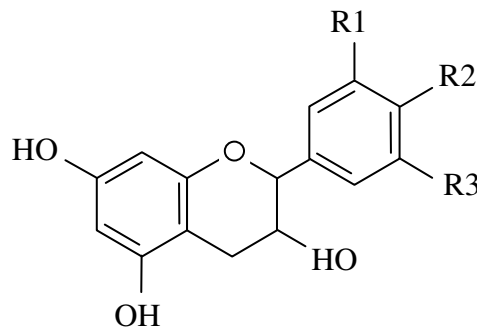
Flavanonların genel yapısı

Flavanonlar	R ₁	R ₂
Naringenin	H	OH
Hesperidin	OH	OCH ₃

Şekil 2.6. Flavanonların bazı türevleri ve kimyasal yapıları (Pietta, 2000; Manach et al., 2004)

2.2.2.3. Flavanoller

Hem monomer (kateşin) hem de polimer (proantosiyenin) formları bulunmaktadır (Manach et al., 2004). Kateşin ve epikateşin meyvelerde; gallokateşin, epigallokateşin, epigallokateşin gallat, baklagillerde üzümde ve çayda bulunmaktadır (Manach et al., 2004). Flavanollerin genel yapısı ve bazı türevleri Şekil 2.7’de verilmiştir.



Flavanollerin genel yapısı

Flavanoller	R1	R2	R3
Kateşin	OH	OH	H
Gallokateşin	OH	OH	OH

Şekil 2.7. Flavanollerin bazı türevleri ve kimyasal yapıları
(Manach et al., 2004; Shahidi and Ho, 2005)

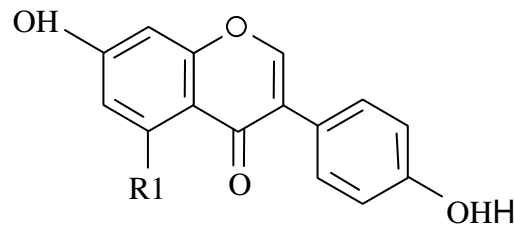
2.2.2.4. Tanenler

Hem proantosiyanidin olarak bilinen hidrolize olmayan kondanse tanenleri hem de hidrolize tanen olarak tanımlanan gallik asit ve ellagik asidin esterlerini içermektedir (Shahidi and Ho, 2005; Szajdek and Borowska, 2008). Kondanse tanenler; flavan-3-ol (kateşin ve gallokateşin) ve flavon-3,4-diol ünitelerinin lineer polimerleridir (Ho, 1992; Shahidi and Ho, 2005). Tanenler farklı gıdalarda geniş bir değişim aralığında görülmektedir ve genellikle meyve ve tohum katmanlarının yüzeyinde

yoğunlaşmaktadır (Shahidi and Ho, 2005). Birçok meyve, kondanse tanenleri içermektedir. Daha az sıklıkla rastlanan hidrolize tanenler; çilek, ahududu ve böğürtlenle bulunmaktadır. Meyve tanenleri, (-) epikateşin ve (+) kateşin içermektedir. (-) epikateşin, bazı meyvelerde baskın tanen bileşeni olarak bulunmaktadır (Szajdek and Borowska, 2008). Yaygın olarak tüketilen üzüksü meyveler arasında yabamersini ve kıvılcık daha çok proantosiyanidin; ahududu, böğürtlen ve çilek ise ellagitanenleri içermektedir (Seeram, 2008^a).

2.2.2.5. İzoflavon

İzoflavonlar; östrojenler ile yapı bakımından benzerlik gösteren flavonoidlerdir. İzoflavonlar neredeyse sadece baklagillerde bulunurlar. Soya ve işlenmiş soya ürünleri beslenmede izoflavonların ana kaynağıdır (Manach et al., 2004; Shahidi and Ho, 2005). İzoflavonlar ısıya duyarlıdır ve endüstriyel proses sırasında genellikle glikozitleri hidrolize olurlar. Şekil 2.8’de izoflavonların genel yapısı ve bazı türevleri verilmiştir.



İzoflavonların genel yapısı

izoflavonlar	R1
Daidzein	H
Genistein	OH

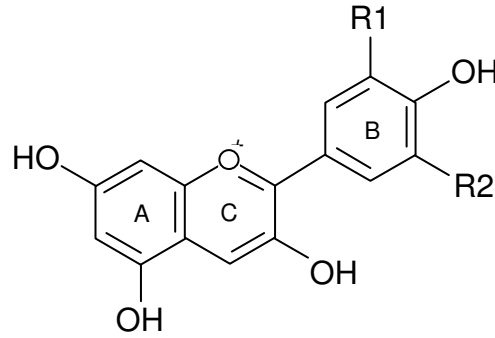
Şekil 2.8. İzoflavonların bazı türevleri ve kimyasal yapıları (Manach et al., 2004; Shahidi and Ho, 2005)

2.2.2.6. Antosiyaninler

Antosiyaninler; C₆-C₃-C₆ karbon iskeletinin temel yapısını oluşturan genellikle bitkisel polifenol olarak bilinen flavonoid bileşiklerin sınıfında yer almaktadır (Giusti and Jing, 2007). Antosiyaninler, antosiyanidinlerinin glikozit formlarıdır (Ogawa et al., 2008). Antosiyanidinler, aglikon olarak da adlandırılmaktadır. Doğal olarak meydana gelen 19 farklı aglikon grubu bilinmesine rağmen sadece 6 tanesi sıklıkla görülmektedir. Üzümsü meyvelerde ve doğada sıklıkla rastlanan aglikonlar; siyanidin, pelargonidin, peonidin, delfinidin, petunidin ve malvidindir (şekil 2.9).

Antosiyaninler; suda çözünebilen (Giusti and Jing, 2007) kırmızı, mavi, pembe veya mor renk veren çiçek, meyve ve yaprakların epiderm dokularının vaküoler öz suyunda dağılmış halde bulunan bileşiklerdir. Bir diğer ifadeyle meyve, çiçek ve yaprakların pigmentasyonundan sorumlu bileşiklerdir (Craig, 1997; Manach et al., 2004; Szajdek and Borowska, 2008). Antosiyaninler, pH değerine bağlı olarak renkli renksiz olmak üzere farklı kimyasal formda bulunmaktadır (Manach et al., 2004). Aglikonlar olarak adlandırılan antosiyanidinler çok kararsız olmalarına rağmen; bitkilerde ışık, pH ve oksidasyona karşı dayanıklıdır (Manach et al., 2004; Giusti and Jing, 2007). Antosiyaninler kırmızı şarapta, bazı tahıllarda, belirli yaprak ve sebze köklerinde, fakat en bol renkli meyvelerde ve özellikle üzümsü meyvelerde dağılmış durumdadır (Manach et al., 2004; Ogawa et al., 2008). Siyanidin; gıdalarda en yaygın bulunan antosiyanidindir. Frenk üzümü, yabani yaban mersini ve kırmızı yaban mersini gibi üzümsü meyvelerde siyanidin çeşidinin varlığı bildirilmektedir (Kähkönen et al., 2003). Gıdalardaki antosiyanin miktarı genellikle renk yoğunluğu ile orantılıdır. Meyve olgunlaştıkça bu değer artmaktadır (Manach et al., 2004). Antosiyaninler, çilek

ve kiraz gibi kırmızı meyve türleri hariç, bazı meyvelerin dış yüzeylerinde bulunmaktadır (Manach et al., 2004).



Antosiyanidinlerin genel yapısı

Antosiyanidinler	R1	R2
Pelargonidin	H	H
Siyanidin	OH	H
Delfinidin	OH	OH
Peonidin	OCH3	H
Petunidin	OCH3	OH
Malvidin	OCH3	OCH3

Şekil 2.9. Antosiyanidinler ve bazı türevlerinin kimyasal yapıları (Wu et al., 2006; Giusti and Jing, 2007)

Antosiyaninler, üzüksü meyvelerde bulunan polifenollerin grubunda özel bir yer tutmaktadır. Antosiyaninler, moleküllerindeki hidroksil gruplarının hangi karbona bağlı olduğu, bu grupların metilasyon derecesi, şeker moleküllerinin bağlanma yerleri ve molekülde şekere bağlanmış aromatik veya alifatik asitlerin tipi ve numarası bakımından farklılık göstermektedir. Antosiyaninler; temel antosiyanidin iskeletinde hidroksil ve metoksil gruplarının bağlanma ve pozisyonuna göre farklılık göstermektedir (Wu et al., 2006). Üzümsü meyvelerde antosiyaninler; mono-, di-, veya triglikozitler halinde bulunmaktadır. Glikozit kalıntıları genellikle 3. karbon, daha az sıklıkla 5. karbon (Giusti and Jing, 2007) veya 7. karbondan yer almaktadır.

Yapıya bağlanan en yaygın şekerler glikoz, galaktoz, ramnoz, arabinoz, rutinoz (L-ramnosil- D-glukosid), sambubioz (D-ksilosil-D-glukozid) ve soproz (D-glukosil-D-glukozid)'dur (Giusti and Jing, 2007; Szajdek and Borowska, 2008). Antosiyanin glikozit kalıntıları çoğu kez p-kumarik, kafeik, ferulik asitlerle ve daha az sıklıkla p-hidroksibenzoik, malonik veya asetik asitlerle asillenmektedir (Szajdek and Borowska, 2008).

Doğada 600'e yakın farklı yapıda antosiyanin tespit edilmiştir (Wu et al., 2006). Meyve bileşimindeki antosiyanin miktarı türler arasında farklılık gösterirken, aynı tür içinde benzerlik göstermektedir. Bu nedenle, antosiyanin profilleri belirli bir ürün için parmak izi olarak kabul edilmektedir (Wu et al.,2006; Giusti and Jing, 2007).

Üzümsü meyve (çilek, kiraz, ahududu, yaban mersini, üzüm ve kuşüzümü gibi) fenolikleri arasında en çok üzerinde durulan antosiyaninlerin, anti-inflamatuar ve antioksidan aktivite gibi çeşitli biyoaktivitelere sahip olduğu bilinmektedir (Giusti and Jing, 2007; Seeram, 2008^a;). Antosiyanidin türevleri olan delfinidin ve siyanidinin, indirgenmiş Fe (II) peroksidasyonunu önlemede sentetik bir antioksidan olan BHA'nın etkinliğine yakın antioksidan aktivite gösterdikleri bildirilmektedir (Seeram and Nair, 2002).

Antosiyaninlerin çeşitli dejeneratif hastalıklar ve DNA hasarının önlenmesinde etkin bir rol oynadığı da bilinmektedir. Bu nedenle antosiyaninlerce zengin gıdaların düzenli olarak tüketilmesi önerilmektedir (Ogawa et al., 2008). Antosiyaninlerin antioksidan etkisi ve diğer sinerjik etkileri sebebiyle sağlık üzerine önemli yararlarının bulunduğu bildirilmektedir. Ancak antosiyaninlerin gereken etkiyi gösterebilmeleri için günlük

tüketim miktarı önem taşımaktadır. Antosiyaninlerin günlük tüketiminin, Finlandiya'da 82 mg/gün (Heinonen, 2007); Amerika Birleşik Devletlerinde ise 12.5 mg/gün (Wu et al., 2006) olduğu bildirilmektedir. Gıdalarda bulunan toplam antosiyanin içeriği önemli ölçüde değişkenlik gösterebilmektedir. Bu değişkenlik, hem miktar olarak hem de antosiyanin çeşidi bakımından olabilmektedir (Wu et al., 2006). Bazı üzüm sü meyvelerin antosiyanin içerikleri Çizelge 2.4'te görölmektedir.

Antosiyanin pigmentlerini etkileyen birtakım faktörlerin bulunduğu ve pH, ısı ve ışığa karşı duyarlı olduğu bilinmektedir (Kalt et al., 2000; Wrolstad, 2004). Gıdalarda bulunan askorbik asidin antosiyanin pigmentlerinin bozulmasında rol oynadığı ifade edilmektedir. Asitli gıdalarda bulunan birçok antosiyanin için etkili pH aralığının sınırlı olduğu, renk değişikliği ve duyarlılığın pH 4'ün üzerinde göröldüğü bildirilmektedir (Wrolstad, 2004).

Kalt ve ark. (2000)'nın yapmış olduğu araştırmada, yaban mersini suyundaki malvidin 3-glikozit miktarının pH 4'te 15.7 µg/mL iken pH 7'de 8.5 µg/mL düştüğü saptanmıştır.

Yine aynı çalışmada 60°C'de ekstraktı elde edilen yaban mersini örneklerindeki antosiyaninlerin 2 haftalık depolama süresince yaklaşık %55 düzeyinde; atmosferik oksijenle temas halinde olan örneklerde ise %76 düzeyinde azaldığı belirlenmiştir. Askorbik asit, glikoz, fruktoz ve bunların bozunma ürünlerinin, yüksek sıcaklığın, oksijenin ve metal iyonlarının antosiyanin kayıplarını hızlandırdığı belirtilmektedir (Stintzing and Carle, 2004).

Çizelge 2.4. Bazı üzüksü meyvelerin antosiyanin içeriği

Meyve	Antosiyanin (mg/100 g taze ağırlık)	Kaynak
Böğürtlen (<i>Rubus fruticosus</i>)	134.6 – 152.2 245 133.5 – 171.6 83 – 326	Szajdek and Borowska, 2008. Wu et al., 2006. Wang and Lin, 2000. Wang et al., 1997.
Frenk üzümü (<i>Ribes nigrum</i>)	128 – 411 476 235.6 250	Szajdek and Borowska, 2008. Wu et al., 2006. Kähkönen et al., 2003. Wang et al., 1997.
Yabanmersini (<i>Vaccinium corymbosum</i>)	62.6 – 331 386 25 – 495	Szajdek and Borowska, 2008. Wu et al., 2006. Wang et al., 1997.
Aronia -Chok- meyvesi (<i>Aronia melanocarpa</i>)	311.02 – 460.5 1480	Szajdek and Borowska, 2008. Wu et al., 2006.
Kırmızı Ahududu (<i>Rubus idaeus</i>)	19 – 65 71.8 – 11.8 45.4 – 99.5 20 – 60 31.13 – 116.27 17.1 – 46.5	Szajdek and Borowska, 2008. Wu et al., 2006. Wang and Lin, 2000. Wang et al., 1997. Ancos et al., 2000. Kafkas et al., 2008.
Kırmızı Frenk üzümü (<i>Ribes rubrum</i>)	7.5 – 7.8 12.8 17 – 20	Szajdek and Borowska, 2008. Wu et al., 2006. Bravo, 1998.
Turna yemişi (<i>Vaccinium macrocarpon</i>)	19.8 – 65.6 111.5 – 168.5 77 – 247	Szajdek and Borowska, 2008. Wu et al., 2006. Bravo, 1998.
Çilek (<i>Fragaria ananassa</i>)	20.07 – 39.08 38.9 7 – 30	Szajdek and Borowska, 2008. Wang and Lin, 2000. Wang et al., 1997.

2.3. Fenolik Bileşiklerin Sağlık Üzerine Etkileri

Meyve ve sebze yönünden zengin diyetin, kanser oluşum sıklığını ve kanserden ölüm oranını, kalp damar hastalıklarını ve oksidatif stresi önemli ölçüde azalttığı bildirilmektedir (Ames et al., 1993). Oksidatif stres, normal biyokimyasal antioksidanlar ile denge halinde bulunan reaktif oksijen türlerinin (ROS) artması ve/veya antioksidanların azalması durumunda oluşmaktadır (Waris and Ahsan, 2006). Bu süreç kronik ve dejeneratif hastalıkların gelişiminde ve yaşlanmada önemli bir rol oynamaktadır (Wang and Jiao, 2000; Young and Woodside, 2001; Pham-Huy et al., 2008). Reaktif oksijen (hidrojen peroksi, singlet osijen gibi) türlerinin; bağışıklık sistemi bozuklukları, katarakt, romatizma gibi eklem iltihabı, kalp-damar hastalıkları, ateroskleroz, diyabet arteri, inme ve kanser gibi çeşitli hastalıkların oluşumunda etkili olduğu bilinmektedir (Wang and Jiao, 2000; Kaur and Kapoor, 2001; Prior, 2003; Pham-Huy, 2008).

Meyve ve sebze fenolikleri gibi besinsel antioksidanların önemi, son zamanlarda çok sayıda araştırma tarafından ortaya atılmaktadır (Kalt et al., 1999). Meyve ve sebzeler çok çeşitli antioksidan bileşenleri içermektedir (Wang and Jiao, 2000). Meyve ve sebzelerde bulunan doğal bileşikler, serbest radikalleri bağlayıcı antioksidan olarak hareket ederler (Bravo, 1998; Kaur and Kapoor, 2001). Serbest radikaller, biyokimyasal ve fizyolojik doku hasarıyla metabolizmayı bozabilmektedir. DNA, yağlar, proteinler ve nükleik asitler oksidatif hasara uğramakta (Ames et al., 1993) ve sonuçta hücre ölümü gerçekleşmektedir (Heinonen et al., 1998; Karakaya et al., 2001). Serbest radikaller ve diğer reaktif oksijen türlerinin her biri, normal hücresel fonksiyonun bir parçası olarak ya da dış kaynaklar sonucu (kirlilik, sigara dumanı,

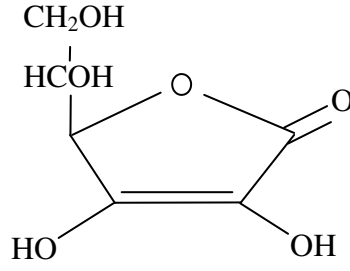
radasyon ilaçlar vb.) meydana gelmektedir (Karakaya et al., 2001; Young and Woodside, 2001; Pham-Huy et al., 2008). Serbest radikaller kararsız, oldukça reaktif ve en az bir paylaşılmamış elektrona sahip atomlar veya bileşikler olarak tanımlanmaktadır (Morello et al., 2002; Pham-Huy et al., 2008). Serbest radikaller arasında hidroksil ($\text{OH}^\bullet$), süperoksit ($\text{O}_2^{\bullet-}$), nitrik oksit ($\text{NO}^\bullet$), lipid alkoksil ($\text{RO}^\bullet$), hidroperoksil ($\text{HOO}^\bullet$) ve peroksil ($\text{RO}_2^\bullet$), canlılar için oldukça önemlidir (Wang and Jiao, 2000; Kaur and Kapoor, 2001). Peroksinitrit (ONOO^-), hipoklorik asit (HOCL), hidrojen peroksit (H_2O_2), singlet oksijen ($^1\text{O}_2$), ozon (O_3), lipid peroksit (LOOH) ve dinitrojen trioksit (N_2O_3) serbest radikal değildir. Ancak, canlılarda kolaylıkla serbest radikal reaksiyonlara yol açabilmektedirler (Aruoma, 1998; Kaur and Kapoor, 2001; Pham-Huy et al., 2008).

Son zamanlarda yapılan çalışmalar flavonoidler gibi polifenol bileşiklerin varlığı, meyve ve sebzelerin yararlı etkilerine katkıda bulunduğunu göstermiştir (García-Alonso et al., 2004). Epidemiyolojik çalışmalar; fenolik antioksidanlarca zengin meyve ve sebze alımıyla düşük kalp hastalıkları, kardiyovasküler hastalıklar ve kanser türlerinin azalması arasındaki ilişkiyi desteklemektedir (Bravo, 1998; García et al., 2004). Fenolik antioksidanlar, serbest radikalleri ve lipid peroksidasyonunu katalizleme yeteneğine sahip olan metal iyonlarının şelatörü ve sonlandırıcısı olarak rol oynamaktadır (Bravo, 1998; Çimen, 1999). Fenolik bileşiklerden flavonoidlerin de antioksidan etkisinin bulunduğu bilinmektedir. Bu etkinin hidrojen donörü olmalarından kaynaklandığı aktarılmaktadır (Shahidi, 1997). Flavonoidlerin antioksidan etkisi üzerine birkaç mekanizma daha ileri sürülmektedir. Bu mekanizmalar arasında serbest radikal oluşumunu azaltma, metal iyonlarının şelasyonu ve bazı metallerin varlığında hidrojen peroksit üretimini ve bazı hücrel enzim

aktivitelerini düzenleyebilme yeteneği sayılabilmektedir (Shahidi and Ho, 2005; Szajdek and Borowska, 2008). Bu antioksidan etkiler sayesinde polifenollerin kalp damar hastalıklarına karşı koruyucu etki gösterdiği bildirilmektedir (Bravo, 1998; Shahidi and Ho, 2005). Flavonoidlerin, uyarılmış Fe (II) ve Fe (III) iyon peroksidasyonunu önlemede de etkili olduğu belirtilmektedir (Seeram and Nair, 2002). Ayrıca, LDL oksidasyonunu engellediği ve bu anlamda kuarsetinin, en güçlü antioksidanlardan biri olduğu ileri sürülmektedir. Diğer taraftan, fenolik antioksidanların; bazı koşullarda (yüksek fenolik konsantrasyonu, yüksek pH, demir varlığı) otooksidasyon sürecini başlatabildiği ve prooksidan gibi davranabildiği ileri sürülmektedir (Çimen, 1999).

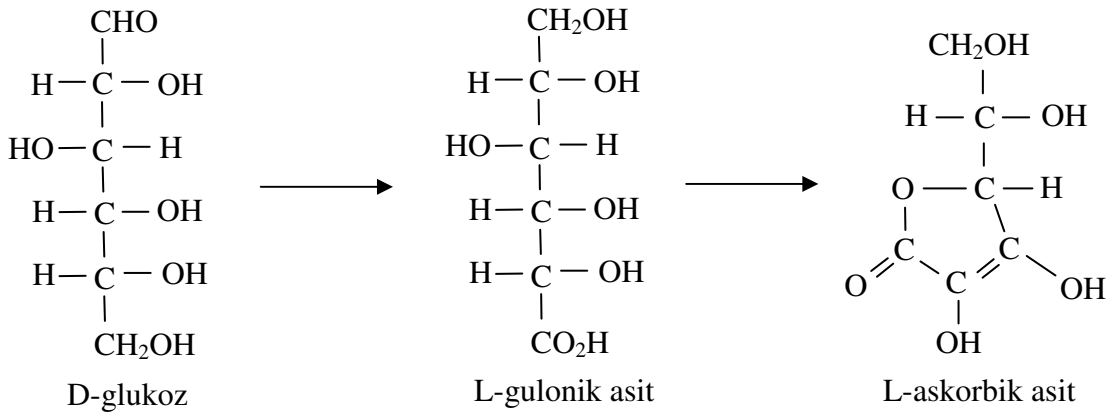
2.2.3. Üzümsü Meyvelerdeki Askorbik Asit İçeriği ve Antioksidan Özelliği

Kimyasal formülü $C_6H_8O_6$ olan askorbik asit suda eriyen önemli vitaminlerdendir ve taze meyve ve sebzelerde yaygın olarak bulunmaktadır (Chauhan et al., 1998). L-askorbik asit, C vitamininin basit adıdır (Şekil 2.10). Kimyasal adı 2-okso-L-treo-hekzono-1,4-lakton-2,3-enediol'dür. L-askorbik asit ve dehidroaskorbik asit, C vitamininin önemli formlarıdır (Naidu, 2003). Birçok bitki ve hayvan, D-glukoz ya da D-galaktozdan askorbik asit sentezleyebilmektedir. Glukozla başlayan reaksiyon zinciri L-glukonik asit oluşumuna yol açmakta ve nihayetinde L-askorbik asit üretilmektedir (Şekil 2.11). Bu işlem, L-glukonolakton oksidaz enzimi ile gerçekleşmektedir. İnsanlarda L-glukonolakton oksidaz enziminin olmaması sebebiyle L-askorbik asit sentezlenememektedir (Samuel and Godrick, 1996; Nagara, 2007).



Şekil 2.10. L-askorbik asidin yapısı

C vitamini, meyve ve sebzelerde askorbat olarak bulunmaktadır ve askorbatın özellikle iyi bir antioksidan olarak rol oynadığı ve fizyolojik fonksiyonlar dahil olmak üzere birçok etkiye sahip olduğu ileri sürülmektedir (Kalt et al., 1999). Askorbik asidin ayrıca kollajen, karnitin ve nörotransmitterlerin biyosentezi için gerekli olduğu bildirilmektedir (Pham-Huy et al., 2008).



Şekil 2.11. L-askorbik asit oluşumu (Samuel and Godrick, 1996)

L-Askorbik asit gibi diyet ile alınan antioksidanlar canlı hücrelerde lipid peroksidasyonunu önleyebilme yeteneğine sahiptir (Shahidi and Ho, 2005). C vitamini, E vitamini ile birlikte serbest radikallerin inhibisyonunda sinerjik etki göstermekte ve aynı zamanda E vitamininin indirgenmiş formunu yenilemektedir. Ancak, yüksek dozda C vitamini alımının (2000mg/gün veya daha fazla) pro-oksidan veya kanserojen

etki yapabileceği öne sürülmektedir. C vitamininin doğal kaynakları arasında asitli meyveler, yeşil sebzeler ve domates sayılmaktadır. Bazı üzüksü meyvelerin C vitamini içeriği Çizelge 2.5'te görölmektedir. Askorbik asidin dayanıksız bir molekül olduğu, bu nedenle gıdaların pişirilmesi sırasında kaybolabileceği bildirilmektedir (Pham-Huy et al., 2008). L-askorbik asidin pişme sırasındaki kayıpları; ısıtma derecesi, süzme, pişirme ortamı, su ve oksijene maruz kalan yüzey alanı, pH, geçiş metallerinin varlığı gibi birçok faktöre bağılı olarak değışmektedir (Leskova et al., 2006). Atmosferik oksijen, C vitamini kaybında temel elementir. Kapalı kaplarda bulunan gıdalarda C vitamini kaybının hızlı bir şekilde gerçekleşmesinden sonra yavaşladığı ve daha sonra nispeten sabit hale geldiği bildirilmektedir. Ayrıca, yüksek sıcaklıkta depolamada C vitamini kaybının meydana geldiği ve sonuçta diketogulonik asit miktarının arttığı bildirilmektedir (Chauhan et al., 1998). L-askorbik asit parçalanması su varlığında anaerobik ve aerobik yollarla olabilmektedir. Parçalanma ürünü olan furfural oluşumu oksidasyon sisteminin bir ürünüdür ve askorbik asidin her iki yolla parçalanması da furfural'a sebep olabilmektedir (Tannenbaum et al., 1985; Chauhan et al., 1998). Gıdalarda pH değeriinin askorbik asit stabilitesini etkilediği bilinmektedir. L-askorbik asidin pH 4 ile pH 6 arasında maksimum kararlılık sergilediği ifade edilmektedir (Naidu, 2003).

Diyette bol miktarda tüketilen C vitamininin L-askorbik asit ve yağ asidi esterlerinin gıda katkı maddesi, antioksidan, esmeleşme inhibitörü, indirgen madde, lezzet stabilizatörü, hamur geliştirici ve renk satabilizatörü olarak kullanıldığı bildirilmektedir (Naidu, 2003).

Çizelge 2.5. Bazı üzüksü meyvelerin C vitamini içeriği

Meyve	C vitamini (mg/100 g taze ağırlık)	Kaynak
Böğürtlen (<i>Rubus fruticosus</i>)	15.5 – 16.3	Szajdek and Borowska, 2008.
Frenk üzümü (<i>Ribes nigrum</i>)	90.4 125.2 – 151.1 93.9	Häkkinen et al., 1999. Szajdek and Borowska, 2008. Häkkinen et al., 2000.
Yabanmersini (<i>Vaccinium corymbosum</i>)	12.4 – 13.1	Szajdek and Borowska, 2008.
Aronia -Choke- meyvesi (<i>Aronia melanocarpa</i>)	13.1	Szajdek and Borowska, 2008.
Ahududu (<i>Rubus idaeus</i>)	25.2 22.07 – 31.09 22.1 – 31.2 29.6	Häkkinen et al., 1999. Szajdek and Borowska, 2008. Ancos et al., 2000. Häkkinen et al., 2000.
Kırmızı Frenk üzümü (<i>Ribes rubrum</i>)	18.7 17 – 21	Szajdek and Borowska, 2008. Häkkinen et al., 1999.
Çilek (<i>Fragaria x ananassa</i>)	47.8 23.8 – 84.7	Szajdek and Borowska, 2008. Häkkinen et al., 1999.

2.4. Üzümsü Meyvelerin Antimikrobiyel Aktivitesi

Dünya nüfusunun %50'sinin mide ülseri ve gastrit kanserin sebebi olarak gösterilen *Helicobacter pylori*'den etkilendiği bildirilmektedir. Bunun nedeni; *H. pylori*'nin antibiyotik olan klaritromitsine karşı direnç geliştirmesi şeklinde açıklanmaktadır. Bu durumla ilgili yapılan laboratuvar çalışmalarında, çeşitli üzüksü meyvelerin bakteri üzerine etkileri incelenmiştir. Bu meyveler yabanmersini, mürver, yabani

yabanmersini, kızılcık, çilek, ahududu ve bu meyvelerin karışımlarıdır. Denemelerde kullanılan tüm meyve ekstraktlarının *H. pylori*'nin gelişimini önlediği belirtilmektedir. Her bir meyve ekstraktına klaritromitsin eklendiğinde %90 inhibisyon sağlanırken, meyve ekstrakt karışımlarına ilave edilen klaritromitsin ile %100 inhibisyon sağlandığı bildirilmiştir (Zafra-Stone et al., 2000).

Yapılan araştırmalarda üzüksü meyvelerin antimikrobiyal etkiye sahip olduğu bilinmektedir. Sarı/turuncu ahududu ekstraktının, agar yayma yöntemindeki denemelerde Gram negatif bakteriler üzerinde güçlü bir antimikrobiyal etki gösterdiği ifade edilmektedir. Ahududu meyvesinin de Gram negatif bakteriler üzerine aynı etkiyi gösterdiği, frenk üzümünün ise bu bakteriler üzerine etkisinin az olduğu bildirilmektedir. Ancak, Frenk üzümünün *Lactobacillus rhamnosus* ve *Lactobacillus paracasei*'nin bazı suşları üzerine antimikrobiyal etki gösterdiği bildirilmektedir. Saf bileşik olan mirisetinin *Lactobacillus rhamnosus*, *Enterococcus faecalis* ve *Bifidobacterium lactis* üzerine kısmen, *Escherichia coli* gelişimi üzerine ise güçlü etkisinin bulunduğu belirtilmektedir (Puupponen-Pimiä et al., 2001).

Üzümsü meyvelerde bulunan tanenlerin patojenik bakterilere karşı antimikrobiyal etkisinin bulunduğu bildirilmektedir. Üzümsü meyveler arasında kırmızı ahududu ve çilekten sonra içerisinde ellagitanen içerikli sarı/turuncu ahududu'nun en kuvvetli antimikrobiyal etki gösterdiği bildirilmektedir. Özellikle kırmızı ahududu fenolikleri ve ellagitanenleri insan bağırsak patojenlerinin gelişimini önleyici çok güçlü antimikrobiyal özellik taşıdığı tespit edilmiştir. Üzümsü meyve fenoliklerine karşı *Salmonella spp.*, *Staphylococcus spp.*, *Helicobacter spp.* ve *Bacillus spp.*'nin en hassas bakteriler olduğu bildirilmektedir. Ayrıca üzüksü meyve fenoliklerinin *Escherichia*,

Clostridium ve *Campylobacter* türlerinin gelişimini önlediği, buna karşın *Lactobacillus* ve *Listeria* türlerinin gelişimini önlemede etkili olamadığı bildirilmektedir (Heinonen, 2007; Puupponen-Pimiä et al., 2001).

Üriner sistem enfeksiyonu, diş ve diş eti hastalıklarını önleyici etkiye sahip olan kızılcık suyunun, diş plaklarının oluşumunu da yavaşlattığı bilinmektedir (Szajdek and Borowska, 2008). Ayrıca diş ve diş eti bölgelerine *Porphyromonas gingivalis* bakterisinin yerleşme kapasitesini düşürdüğü öne sürülmektedir (Labrecque et al., 2006). Yüksek molekül ağırlığına sahip kızılcık suyunda bulunan proantosiyanidinlerin üropatojenik özelliği olan *Escherichia coli*'nin tutunmasını önlediği ve böylelikle üriner sistem enfeksiyonlarından korunma sağlandığı bildirilmektedir (Szajdek and Borowska, 2008).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

Bolu’da Çivril köyü’nden toplanan ahududu (*Rubus idaeus* L.) örnekleri, laboratuvara getirildikten sonra ekstraksiyon işlemine kadar buzdolabı poşetleri içerisinde -18°C’de depolanmıştır.

3.2. Yöntem

3.2.1. Ekstraksiyon

Ahududu örneklerinde toplam monomerik antosiyanin, toplam fenolik madde, antioksidan ve antimikrobiyel aktivite analizleri için Shahidi ve ark. (2001) tarafından uygulanan ekstraksiyon yönteminden yararlanılmıştır. Bu amaçla örnekler öncelikle homojenizatörde pulp haline getirilmiştir. Daha sonra 1’er g tartılan örnekler 10 mL %0.1 HCl içeren metanol çözeltisinde 11000 devir/dk’da 1dk süreyle homojenize edilmiştir. Örnek, 1.682 g’de 15 dk süreyle santrifüj edildikten sonra üst faz ayrılıp döner evaporatör balonuna aktarılmıştır. Aynı ekstraksiyon işlemi, geride kalan kalıntıya 2 kez daha uygulanmıştır. Toplanan ekstraktlar 45°C’de vakum altında döner evporatörde evapore edilmiştir. Ekstraktlar 25 mL’ye %0.1 HCl içeren metanol ile tamamlanarak filtre edildikten sonra kahverengi şişelerde analize kadar -26°C’de depolanmıştır. Tüm analizler 2 tekerrürlü olarak gerçekleştirilmiştir.

3.2.2. Isıtma İşlemi

Ahududu pulpu; 60, 70, 80 ve 90°C sıcaklıklarda su banyosunda 7 saat süreyle ısıtılmıştır. Bu amaçla ahududu pulpu deney tüplerine tartıldıktan sonra ağzıları kapatılıp tüplük içinde su banyosuna (Memmert, Almanya) bırakılmıştır. Isıtma süresi, tüp içindeki örnek sıcaklığı uygulanan sıcaklık düzeyine ulaştığı zaman başlatılmıştır. Örnek alımı 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6 ve 7. saatlerde gerçekleştirilmiştir. Alınan örnekler musluk suyu altında soğutulduktan sonra ekstraksiyon işlemi uygulanmıştır.

3.2.3. Toplam Monomerik Antosiyanin Analizi

Farklı sıcaklıklarda ısıtılan ahududu pulpundaki toplam monomerik antosiyanin içeriği pH diferansiyel metoduna göre belirlenmiştir (Guisti and Wrolstad, 2001). Örneklerin absorbans değerleri, örnekler 1:5 oranında sırasıyla pH 1.0 ve pH 4.5 tampon çözeltileri ile seyreltildikten sonra sırasıyla 527 ve 700 nm dalga boylarında okunmuştur. Ahududu antosiyaninleri, spektrum taramasında maksimum absorbansı 527 nm dalga boyunda göstermiştir. Örneklerin toplam monomerik antosiyanin konsantrasyonu aşağıdaki eşitlikten yararlanılarak hesaplanmıştır:

$$\text{Toplam monomerik antosiyanin (mg/kg)} = (\Delta A \times MW \times DF \times 1000) / \epsilon \times 1)$$

$$\Delta A = (A_{\text{vis}_{\text{max}}} - A_{700})_{\text{pH } 1.0} - (A_{\text{vis}_{\text{max}}} - A_{700})_{\text{pH } 4.5}$$

$A_{\text{vis-max}}$, 527 nm dalga boyundaki maksimum absorbans değeri

A_{700} , 700 nm dalga boyundaki absorbans değeri

MW, siyanidin-3-glukozidin molekül ağırlığı (449.2)

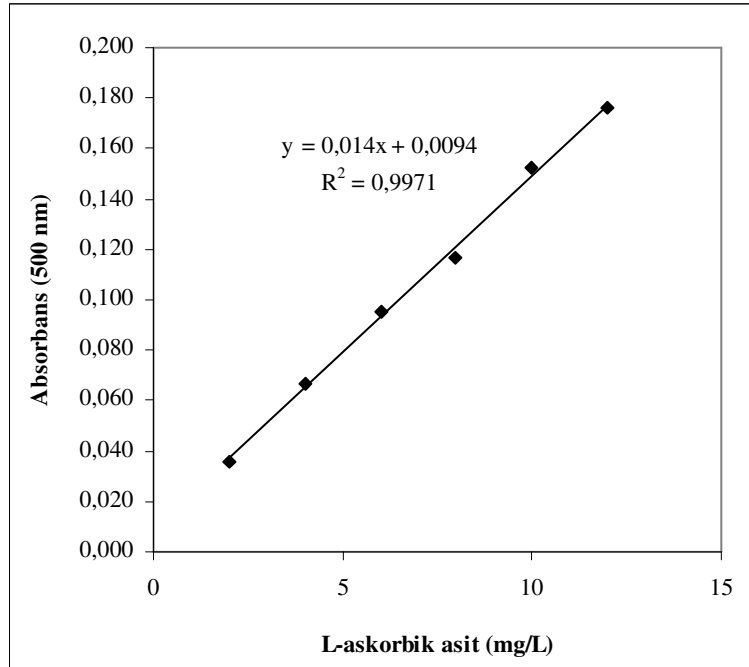
ϵ , molar absorbans katsayısı (26.900)

DF, dilüsyon faktörü

l, spektro küvetinin ışık yolu

3.2.4. L-askorbik Asit Analizi

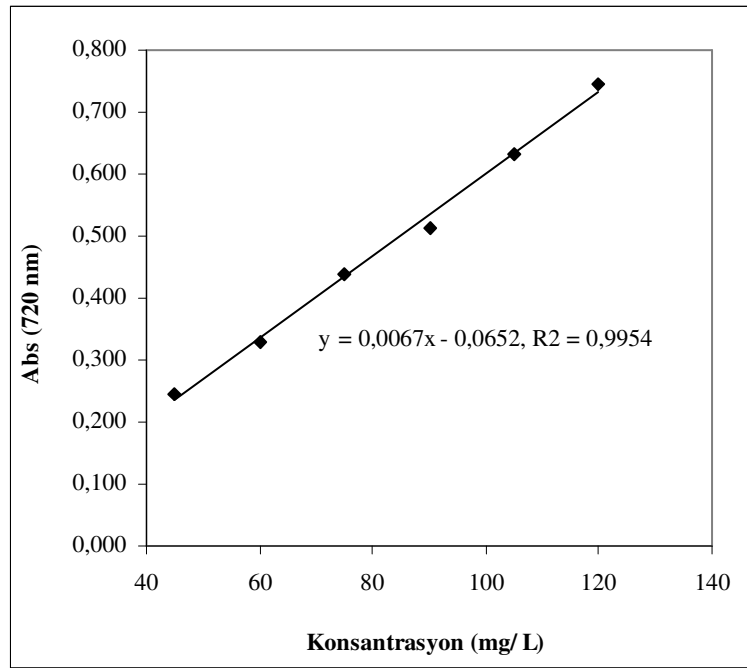
Ahududu pulpunda L-askorbik asit analizi fotometrik indofenol yöntemine göre belirlenmiştir (AACC, 1996). Bu yöntemde, L-askorbik asit 2,6-diklorofenolindofenol çözeltisini indirgeyerek koyu lacivert olan rengini pembeye dönüştürmektedir. Ksilene ile ekstrakte edilen indirgenmeyen boya çözeltisinin rengi ise 500 nm dalga boyunda ksilene karşı okunmaktadır. Örneklerdeki L-askorbik asit konsantrasyonu standart L-askorbik asit kurvesine göre hesaplanmıştır. L-askorbik asit standart kurvesi Şekil 3.1’de verilmiştir.



Şekil 3.1. L-askorbik asit standart kurvesi

3.2.5. Toplam Fenolik Madde Analizi

Örneklerdeki toplam fenolik madde miktarı Folin-Ciocalteu kolorimetrik yöntemine göre belirlenmiştir (Shahidi et al., 2001). Buna göre; 0.5 mL ekstrakt 7 mL destile su ve 0.5 mL Folin-Ciocalteu çözeltisi ile karıştırılmıştır. 3 dakika bekletildikten sonra 2 mL %20'lik sodyum karbonat eklenmiş ve karışım sağlandıktan sonra 25°C'de su banyosunda 1 saat bekletilmiştir. Süre sonunda örneklerin absorbans değerleri 720 nm dalga boyunda havaya karşı okunmuştur. Sonuçlar, gallik asit eşdeğeri/kg örnek olarak hesaplanmıştır. Gallik asit standart kurvesi Şekil 3.2'de görülmektedir.



Şekil 3.2. Gallik asit standart kurvesi

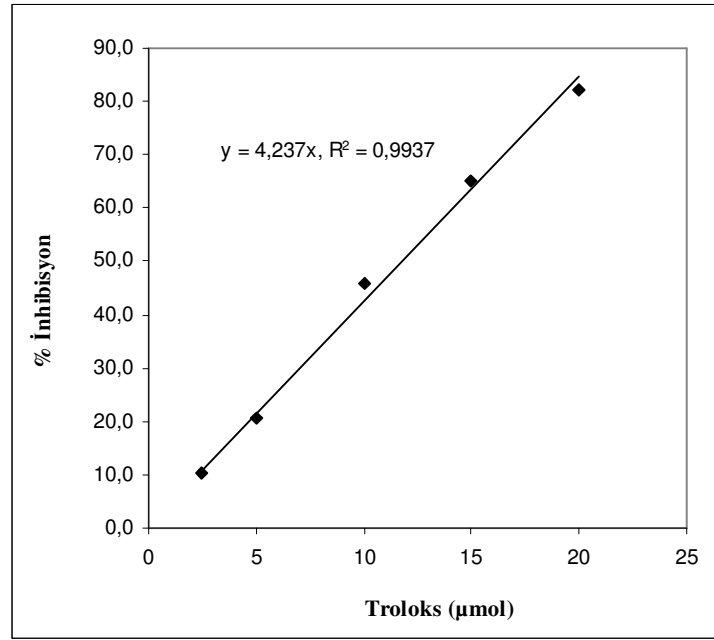
3.2.6. Antimikrobiyel Aktivite Analizi

Örneklerin antimikrobiyel aktivite analizleri agar disk difüzyon yöntemine göre belirlenmiştir (Cervenka et al., 2006). Bu analizde test bakterisi olarak *Leuconostoc*

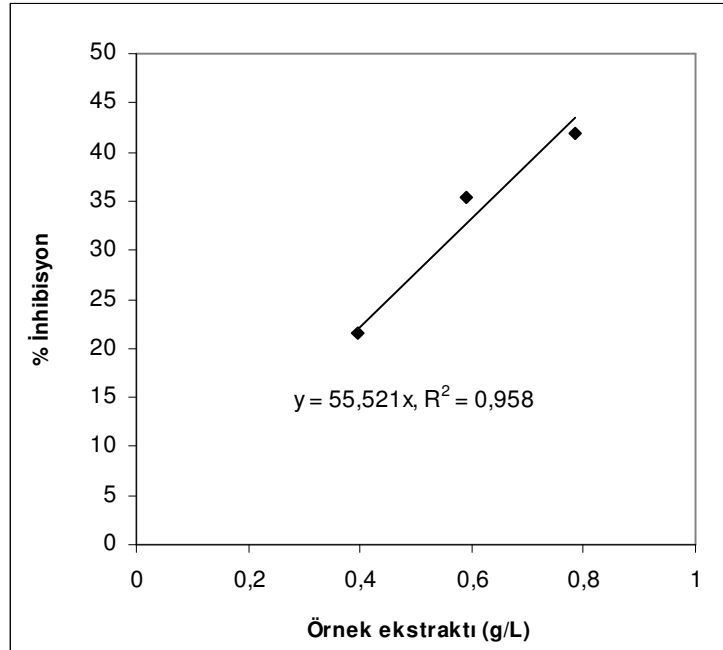
mesenteroides seçilmiştir, patojen bakteri olarak ise *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli* ve *Salmonella enteriditis* kullanılmıştır. Mikroorganizmalar A.İ.B.Ü Gıda Mühendisliği Bölümü kültür koleksiyonundan temin edilmiştir. Patojen bakteri kültürleri 10^8 kob/mL olacak şekilde geliştirildikten sonra CASO agara (Merck, Almanya) ekimleri yapılmış, hemen ardından agar üzerine yerleştirilen boş diskler üzerine 50 µL ekstrakt pipetlenmiştir. Kontrol olarak her petri kutusunda 1 adet boş disk üzerine %0.1 HCl içeren metanol pipetlenmiştir. Petri kutuları 37°C’de 24 saat inkübasyona bırakılmıştır., Diskler etrafında oluşan zon çaplarının (mm) ölçülmesi ile antimikrobiyel aktivite belirlenmiştir.

3.2.7. Antioksidan Aktivite (TEAC yöntemi)

Yöntemin prensibi, potasyumpersülfat ($K_2S_2O_8$) ve ABTS (2,2-azinobis 3-ethylbenzothiazoline-6-sulfonic acid) çözeltilerinin karışımından oluşan $ABTS^{*+}$ radikalinin belirli zaman aralığında indirgenmesi esasına dayanmaktadır. Bu yöntemde göre; 1 mL $ABTS^{*+}$ radikal çözeltisi ile farklı konsantrasyonlardaki örnek miktarı karıştırılmakta ve 734 nm dalga boyunda okunan absorbans değerindeki azalma 6 dakika boyunca ölçülmektedir. Radikalin indirgenmesi, absorbans değerinin yüzde inhibisyonu olarak ifade edilmektedir. Bu yöntemde; 1 g/L konsantrasyonundaki antioksidan bileşik ile aynı inhibisyon yüzdesini veren Troloks’un konsantrasyonu (µmol/L) hesaplanmaktadır. Farklı konsantrasyonlardaki standart Troloks çözeltilerinden hazırlanan kurve Şekil 3.3’te görülmektedir. 60°C’de ısıtma başlangıcındaki ahududu pulpunun $ABTS^{*+}$ radikalini inhibisyon kurvesi Şekil 3.4’te örnek olarak verilmiştir.



Şekil 3.3. Farklı konsantrasyonlardaki Troloks çözeltilerinin ABTS^{*+} radikalini inhibisyon kurvesi



Şekil 3.4. Ahududu pulpu örneğinin 60°C 'de ısıtma başlangıcındaki ABTS^{*+} radikalini inhibisyon kurvesi

3.2.8. Görsel Rengin Ölçümü

Ahududu pulplarının rengindeki değişim Hunter renk ölçüm cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Bu cihaz, her kullanım öncesinde beyaz seramik plakaya karşı standardize edilmiştir. $L + a + b$ renk sistemine göre; aydınlatma değeri (L), kırmızı ve sarı rengi ifade eden $+a$ ve $+b$ değerleri, renk yoğunluğunu ve renk tonunu belirten Chroma (C) ve hue (h) değerleri saptanmıştır.

3.2.9. Kinetik Parametrelerinin Hesaplanması

Bu araştırmada, farklı sıcaklıklarda ısıtılan ahududu pulpundaki toplam monomerik antosiyanin ve L-askorbik asit miktarlarındaki kaybın 1. dereceden reaksiyon kinetiğine göre gerçekleştiği saptanmıştır. Birinci dereceden reaksiyonu tanımlayan eşitlik aşağıda verilmektedir.

$$\log C = \log C_0 - k/2.303 \times t$$

Burada;

C_0 : İncelenen bileşiğin başlangıç konsantrasyonu (mg/kg)

C : İncelenen bileşiğin t süre sonundaki konsantrasyonu (mg/kg)

k : Reaksiyon hız sabiti (1/saat)

t : Süre (saat)

Ahududu pulpundaki toplam fenolik madde miktarındaki azalma sıfırıncı dereceden reaksiyon kinetiğine göre belirlenmiştir. Bu reaksiyonu tanımlayan eşitlik aşağıda görülmektedir.

$$C = C_0 - kt$$

Burada;

C : İncelenen bileşiğin başlangıç konsantrasyonu (mg/kg)

C₀ : İncelenen bileşiğin t süre sonundaki konsantrasyonu (mg/kg)

k : Reaksiyon hız sabiti (mg/kg saat)

t : Süre (saat)

3.2.9.1. Aktivasyon Enerjisinin Hesaplanması

Bu çalışmada toplam monomerik antosiyanin, toplam fenolik madde ve L-askorbik asit kaybının sıcaklığa duyarlılığı, aşağıda verilen Arrhenius eşitliği kullanılarak hesaplanan aktivasyon enerjisi (*Ea*) ile belirlenmiştir.

$$\ln k = \ln k_0 - E_a / R \times 1/T$$

k : Hız sabiti

k₀ : Frekans faktörü

E_a : Aktivasyon enerjisi (kJ/mol)

R : Gaz sabiti (8.314 joul/mol.K)

T : Sıcaklık (K)

3.2.9.2. Q₁₀ değerinin Hesaplanması

Reaksiyonların sıcaklığa bağımlılığını ifade eden diğer bir parametre Q₁₀ değeri de aşağıdaki eşitliğe göre hesaplanmıştır.

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

k_1 : T_1 sıcaklığındaki reaksiyon hız sabiti

k_2 : T_2 sıcaklığındaki reaksiyon hız sabiti

3.2.9.3. Yarılanma Süresinin ($t_{1/2}$) Hesaplanması

Yarılanma süresi, incelenen bileşiğin %50'sinin kaybolması için gerekli süredir ve birinci derece reaksiyonlar için aşağıdaki eşitliğe göre hesaplanmaktadır.

$$t_{1/2} \text{ (saat)} = - 0.693/k$$

3.2.10. İstatistiksel Analiz

Tüm analizler 2 tekerrürlü yapılmıştır ve sonuçlar aritmetik ortalama $\pm$ ortalamanın standart hatası şeklinde verilmiştir. Elde edilen veriler faktöriyel düzende tekrarlanan ölçümlü varyans analizi ile değerlendirilmiştir. İstatistik programı olarak SPSS 14.0 paket programından yararlanılmıştır.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

Ahududu pulpunun bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 4.1’de görülmektedir.

Çizelge 4.1. Ahududu pulpunun bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri

Özellik	Sonuç
pH	3.1
°Bx	9.0
Titrasyon asitliği (g sitrik asit 100g ⁻¹)	1.89
Renk	
<i>L</i>	22.39
<i>a</i>	40.46
<i>b</i>	18.86
L-askorbik asit (mg 100 g ⁻¹)	18.9
Toplam fenolik madde (mg kg ⁻¹)	2948
Toplam monomerik antosiyanin (mg 100 g ⁻¹)	39.2

Bu araştırmada, ahududu pulpunda belirlenen renk değerlerinin, Ancos ve ark. (2000)’nın ahududu için belirlediği *L* (25.8), *+a* (34.98) ve *+b* (18.34) renk değerleri ile uyumlu olduğu görülmüştür. Ahududu pulpunun toplam fenolik madde miktarının, Kim ve Padilla-Zakour (2004) tarafından ahududu meyvesinde 3410 mg kg⁻¹ düzeyinde bulunan miktara yakın olduğu saptanmıştır. Ayrıca, ahududu meyvesindeki

toplam fenolik madde miktarına ilişkin diğer literatür verilerinin (1920-3530 mg kg⁻¹) de bu araştırmada ahududu pulpunda belirlenen toplam fenolik madde miktarı ile uyum sağladığı görülmektedir (Wang and Lin, 2000; Anttonena and Karjalainen, 2005). Ahududu pulpundaki toplam monomerik antosiyanin içeriğinin Wang ve ark. (1997), Wu ve ark. (2006), Kafkas ve ark. (2008), Szajdek ve Borowska (2008), tarafından bulunan verilerle (19-71.8 mg 100 g⁻¹) uyum sağladığı görülmüştür. Bu araştırmada ahududu pulpunda belirlenen L-askorbik asit miktarı (18.9 mg 100g⁻¹) ise literatür verilerine (22.1-29.6 mg 100g⁻¹) kıyasla düşük bulunmuştur.

4.1. Toplam Monomerik Antosiyanin Miktarındaki Değişim

Ahududu pulpunda 60, 70, 80 ve 90°C’de ısıtılan toplam monomerik antosiyanin miktarındaki değişim Çizelge 4.2’de görülmektedir.

Çizelge 4.2. Farklı sıcaklıklarda ısıtılan ahududu pulpunda toplam monomerik antosiyanin miktarının ısıtma süresine göre değişimi

Süre (saat)	Toplam Monomerik Antosiyanin (mg 100 g ⁻¹)			
	60°C	70°C	80°C	90°C
0	40.5 ± 2.1 a A	33.7 ± 0.3 a B	37.9 ± 3.4 a AB	36.3 ± 1.3 a AB
1	36.9 ± 1.8 abc A	27.6 ± 2.1 b BC	33.3 ± 1.4 a AB	25.6 ± 0.7 b C
2	37.3 ± 0.9 ab A	23.3 ± 0.5 bcd B	25.0 ± 0.5 b B	21.7 ± 1.9 bc B
3	33.5 ± 2.2 bcde A	24.2 ± 0.2 bc B	22.9 ± 1.9 bc B	16.6 ± 2.4 cd C
4	33.6 ± 1.7 bcd A	22.6 ± 0.0 bcd B	22.8 ± 1.1 bc B	12.1 ± 2.3 de C
5	30.7 ± 2.3 bde A	21.7 ± 0.0 cd B	20.9 ± 0.8 bcd B	11.6 ± 1.9 de C
6	31.3 ± 2.1 cde A	19.0 ± 0.6 cd B	18.5 ± 1.4 cd B	11.1 ± 1.7 de C
7	27.9 ± 1.6 e A	17.6 ± 0.1 d B	15.9 ± 1.0 d B	6.7 ± 0.9 e C

*: Aynı satırda farklı küçük harfleri alan renk değerleri süreye göre farklılık göstermektedir (p<0.05); **: Aynı sütunda farklı büyük harfleri alan renk değerleri sıcaklıklara göre farklılık göstermektedir (p<0.05)

Isıtma başlangıcında ahududu pulpunda toplam monomerik antosiyanin konsantrasyonu, uygulanan sıcaklıklar için sırasıyla 40.5, 33.7, 37.9 ve 36.3 mg 100 g⁻¹ bulunmuştur. 7 saat ısıtma sonunda bu değerler sırasıyla %31.1, %47.8, %58 ve %81.5 kayba uğrayarak 27.9, 17.6, 15.9 ve 6.7 mg 100 g⁻¹ değerlerine düşmüştür. Her sıcaklıkta gözlenen kayıp oranları istatistik açıdan önemli bulunmuştur (p<0.05).

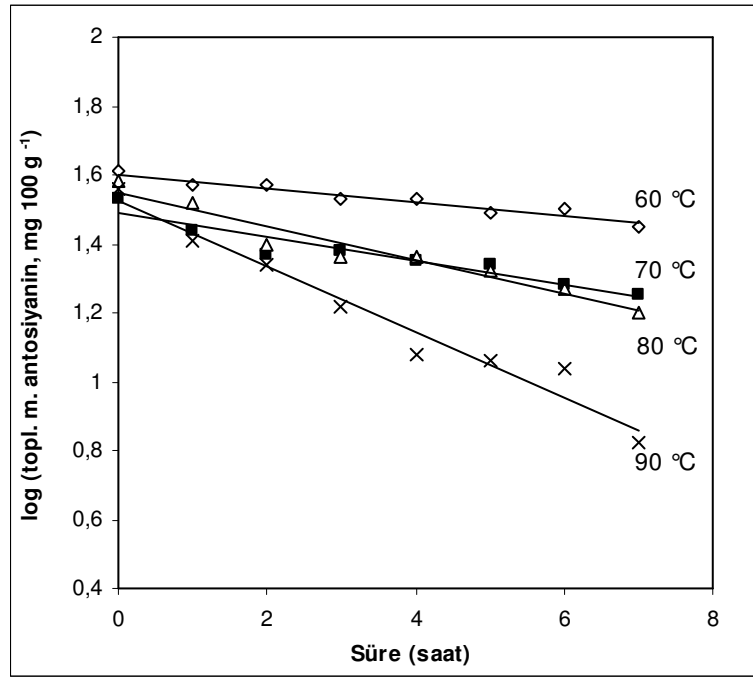
Çizelge 4.2’de, toplam monomerik antosiyanin konsantrasyonunun sıcaklık ve ısıtma süresine bağlı olarak kayba uğradığı görülmektedir. Bu durum her sıcaklıktaki toplam monomerik antosiyanin kaybına ilişkin hız sabitleri ve toplam monomerik antosiyaninlerin yarı ömür süreleri ile de desteklenmektedir. 60, 70, 80 ve 90°C sıcaklıklarda ısıtılan ahududu pulpunda toplam monomerik antosiyanin kaybına ilişkin hız sabitleri sırasıyla 0.0470, 0.0789, 0.1138 ve 0.2195 saat⁻¹ bulunmuştur. Toplam monomerik antosiyaninlerin yarılanma süresi ise uygulanan sıcaklıklar için sırasıyla 14.7, 8.8, 6.1 ve 3.2 saat hesaplanmıştır (Çizelge 4.3). Aynı sıcaklıklara maruz kalan böğürtlü suyu antosiyaninlerinin yarılanma ömür süreleri ise sırasıyla 6.7, 3.5, 1.8 ve 1.2 saat olarak belirlenmiştir (Wang and Xu, 2007). Buna göre; ahududu pulpu antosiyaninlerinin sıcaklığa karşı stabilitesinin böğürtlü suundaki antosiyaninlere kıyasla daha fazla olduğu sonucuna varılabilir. Toledo (1986) ise kıvılcık suyu kokteylinde antosiyanin kaybı için yarı ömür süresini -1°C’de 210 gün, 21°C’de 112 gün, 36°C’de 86 gün olarak saptamıştır.

Çizelge 4.3. Farklı sıcaklıklarda ısıtılan ahududu pupundaki toplam monomerik antosiyanin, L-askorbik asit, toplam fenolik madde ve renk kaybına ilişkin bazı kinetik parametreler

Reaksiyon	Sıcaklık (°C)	Hız sabiti, k (saat ⁻¹)	Determinasyon katsayısı, R ²	Yarı ömür süresi, t _{1/2} (saat)	Q ₁₀			Aktivasyon enerjisi, Ea (kj mol ⁻¹)
					60-70°C	70-80°C	80-90°C	
Toplam monomerik antosiyanin	60	0.0469	0.914	14.7	1.682	1.736	1.598	49.3
	70	0.0789	0.908	8.8				
	80	0.1370	0.942	6.1				
	90	0.2190	0.961	3.2				
L-askorbik asit	60	0.0274	0.918	25.7	1.007	1.282	1.189	15.7
	70	0.0276	0.895	24.8				
	80	0.0354	0.897	19.3				
	90	0.0421	0.978	16.5				
Renk +a	60	0.0060	0.943	115.7	2.5	1.64	2.61	75.5
	70	0.0149	0.973	46.3				
	80	0.0246	0.984	28.1				
	90	0.0644	0.988	10.7				
+b	60	0.0164	0.842	42.3	2.47	1.57	1.15	49.0
	70	0.0405	0.938	17.1				
	80	0.0637	0.953	10.8				
	90	0.0734	0.768	9.4				
Chroma	60	0.0080	0.930	85.9	2.28	1.62	2.15	67.7
	70	0.0184	0.934	37.6				
	80	0.0299	0.976	23.1				
	90	0.0644	0.967	10.7				

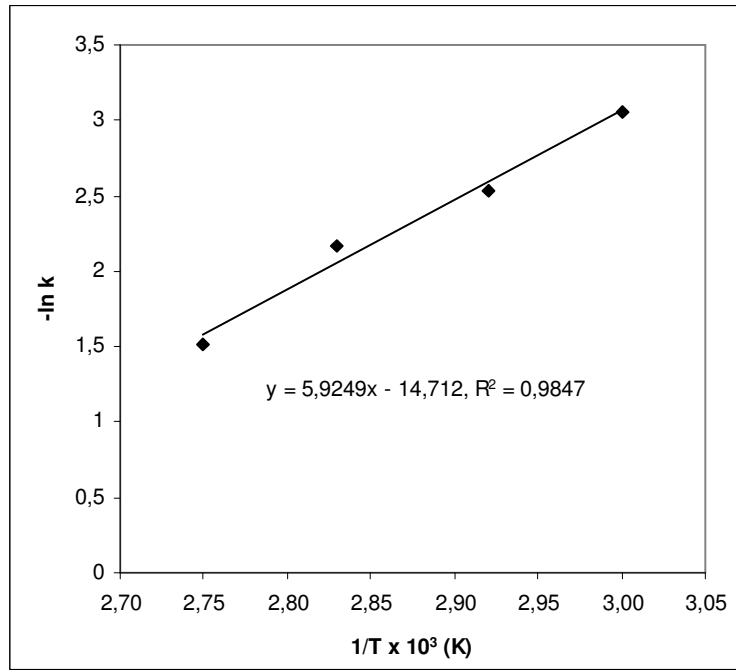
Reaksiyon	Sıcaklık (°C)	Hız sabiti, k (mg kg ⁻¹ saat ⁻¹)	Determinasyon katsayısı, R ²	Yarı ömür süresi, t _{1/2} (saat)	Q ₁₀			Aktivasyon enerjisi, Ea (kj mol ⁻¹)
					60-70°C	70-80°C	80-90°C	
Toplam fenolik madde	60	34.060	0.912	-	1.908	1.102	1.329	32.2
	70	65.000	0.941	-				
	80	71.679	0.945	-				
	90	95.274	0.905	-				

Bu çalışmada farklı sıcaklıklarda ısıtılan ahududu pulpunda toplam monomerik antosiyanin kaybının birinci derece reaksiyon kinetiğine göre gerçekleştiği belirlenmiştir (Şekil 4.1). Antosiyanin degradasyonunun 1. derece reaksiyon kinetiğine göre gerçekleştiği birçok araştırmacı tarafından da saptanmıştır (Ahmed et al., 2004; Wang and Xu, 2007; Patras et al., 2009; Kechinski et al., 2010; Verbeyst et al., 2011).



Şekil 4.1. Farklı sıcaklıklarda ısıtılan ahududu pulpunda toplam monomerik antosiyanin miktarındaki değişim grafiği

Ahududu pulpu antosiyanin kaybının sıcaklığa duyarlılığını belirlemek amacıyla aktivasyon enerjisi ile Q_{10} değerleri hesaplanmıştır. Aktivasyon enerjisi, her sıcaklıktaki antosiyanin kaybına ilişkin hız sabitlerinin doğal logaritmasının $1/\text{sıcaklık (K)}$ 'a karşı grafiğe aktarılması ile elde edilen doğru eğiminin $8.314 \text{ joul mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ile çarpılması sonucu bulunmaktadır (Şekil 4.2).



Şekil 4.2. Farklı sıcaklıklarda ısıtılan ahududu pulpunda toplam monomerik antosiyanin kaybına ilişkin Arrhenius grafiği

Farklı sıcaklıklarda ısıtılan ahududu pulpundaki toplam monomerik antosiyanin kaybı için aktivasyon enerjisi 49.3 kJ mol^{-1} saptanmıştır. $60\text{-}90^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında ısıtılan böğürtlen suyundaki antosiyanin kaybı için aktivasyon enerjisi, 58.9 kJ mol^{-1} bulunurken (Wang and Xu, 2007), $50\text{-}90^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında ısıtılan erik püresinde $37.48 \text{ kJ mol}^{-1}$ belirlenmiştir (Ahmed et al. 2004). Bu durum, böğürtlen suyu antosiyaninlerinin ahududu pulpu antosiyaninlerine kıyasla sıcaklığa daha duyarlı olduğunu göstermektedir. Erik püresi antosiyaninleri ise ahududu pulpu antosiyaninlerine kıyasla sıcaklıktan daha az etkilenmektedir. $60\text{-}70$, $70\text{-}80$ ve $80\text{-}90^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığındaki Q_{10} değerleri sırasıyla 1.67, 1.44 ve 1.93 olarak hesaplanmıştır.

4.2. Polimerik Renkteki (%) Değişim

Farklı sıcaklıklarda ısıtılan ahududu pulpunda % polimerik renkteki değişim, polimer renk değerlerinin renk yoğunluğu değerlerine oranlanması şeklinde hesaplanmıştır. Buna göre; ısıtma başlangıcında % polimerik renk, uygulanan sıcaklıklar için sırasıyla %58.91, %55.45, %61.98 ve %67.70 bulunmuştur (Çizelge 4.4). Bu değerler ısıtma sonunda artmış ve %69.68, %69.02, %78.40 ve %94.38 olarak ölçülmüştür. Polimerik renkteki artış tüm sıcaklıklarda istatistik açıdan önemli bulunmuştur ($p<0.05$). Bu durum, sıcaklık artışına paralel olarak monomerik antosiyaninlerin kayba uğradığını, polimer antosiyaninlerin oluştuğunu ifade etmektedir. Benzer sonuçlar, Brownmiller ve ark. (2008) tarafından yapılan çalışmada işlem gören yaban mersini için de saptanmıştır.

Çizelge 4.4. Farklı sıcaklıklarda ısıtılan ahududu pulpunda polimerik renkteki (%) değişim

Süre (saat)	Polimerik Renk (%)			
	60°C	70°C	80°C	90°C
0	58.91 ± 4.38 A b	55.45 ± 2.61 A b	61.98 ± 0.22 A c	67.70 ± 6.08 A c
1	58.98 ± 5.81 AB b	56.57 ± 1.56 Bb	66.43 ± 1.67 AB bc	72.22 ± 3.85 A c
2	59.12 ± 3.31 B b	61.50 ± 2.95 B ab	69.53 ± 2.28 B abc	83.92 ± 2.65 A b
3	59.59 ± 3.31 B ab	59.89 ± 1.08 B ab	71.12 ± 3.77 B abc	86.78 ± 3.82 A b
4	61.20 ± 2.42 C ab	64.92 ± 0.20 BC ab	75.65 ± 3.39 AB ab	88.38 ± 0.13 A b
5	60.36 ± 3.55 C ab	65.15 ± 0.15 BC ab	77.74 ± 4.02 B a	92.73 ± 3.04 A ab
6	67.07 ± 7.63 B ab	65.66 ± 1.37 B ab	78.61 ± 3.16 B a	93.89 ± 1.84 A ab
7	69.68 ± 7.53 B a	69.02 ± 1.32 B a	78.40 ± 3.07 B a	99.95 ± 5.57 A a

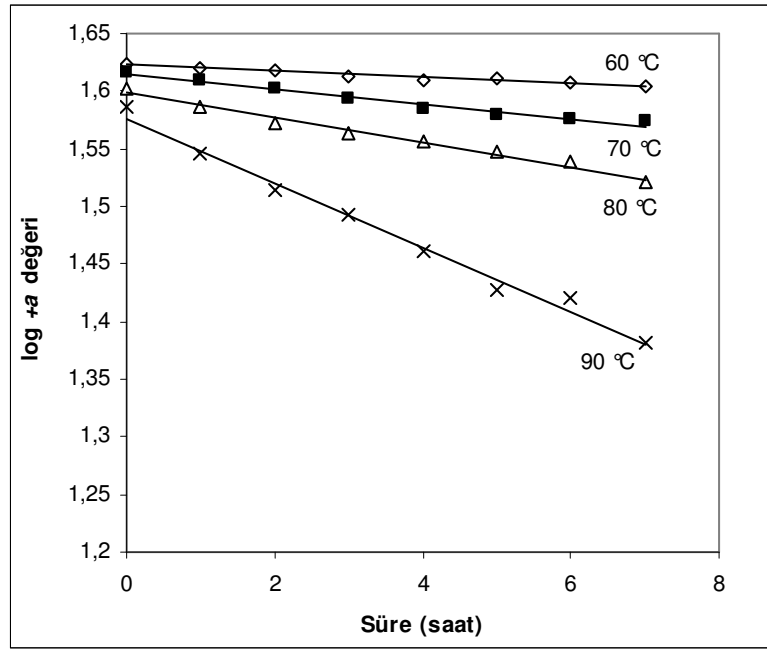
*: Aynı satırda farklı küçük harfleri alan renk değerleri süreye göre farklılık göstermektedir ($p<0.05$)

** : Aynı sütunda farklı büyük harfleri alan renk değerleri sıcaklıklara göre farklılık göstermektedir ($p<0.05$)

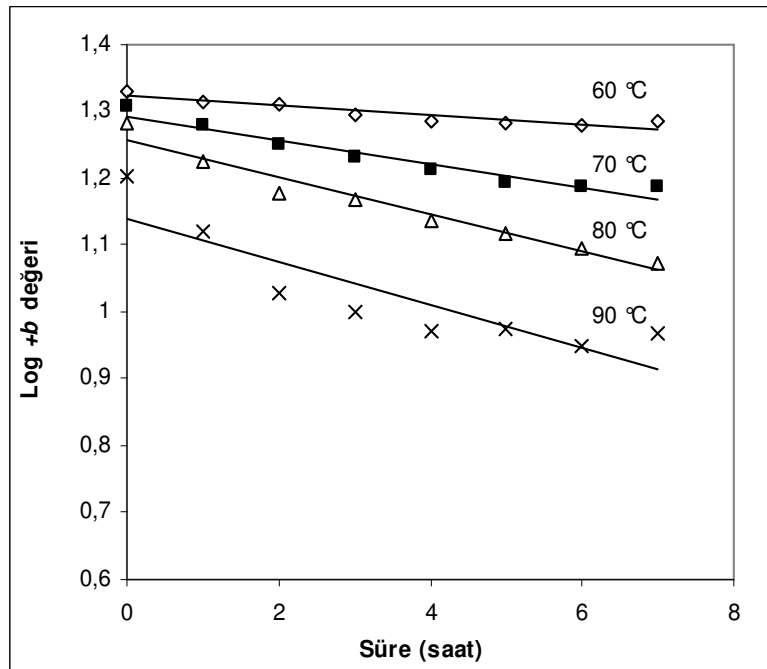
4.3. Görsel Renkteki Değişim

Ahududu pulpunun 60, 70, 80 ve 90°C sıcaklıklarda ısıtıldıktan sonra görsel rengindeki değişim Hunter renk sistemine göre belirlenmiştir (Çizelge 4.5). Elde edilen sonuçlara göre; $+a$ değerinde %4.4, %9.6, %17.2 ve %37.6 azalma gözlenmiştir. $+b$ ve *Chroma* değerleri de sıcaklık ve süreye bağlı olarak azalmıştır. Bu değerlerdeki azalma oranları ise sırasıyla %9.7, %23.8, %38.5, %46.2 ile %5.6, %11.3, %20.7 ve %38.9 olarak hesaplanmıştır. Bu veriler, sıcaklık ve süreye bağlı olarak ahududu pulpunun renginin esmerleştiğini göstermektedir. Ahududu pulpunda L değerinde, 60 ve 70°C sıcaklıklarda azalma görülürken, 80 ve 90°C sıcaklıklarda artış belirlenmiştir. Bu artış sadece 90°C'de istatik açıdan önemli bulunmuştur ($p<0.05$). 60, 70, 80 ve 90°C sıcaklıklarda ısıtılan ahududu pulpunun *hue* değerleri azalma eğilimi göstermiştir. Örneklerin *hue* değerindeki % değişim sırasıyla 6, 15.5, 23.7 ve 18.2 olarak saptanmış ve bu azalma 60°C dışındaki tüm sıcaklıklarda istatistik açıdan önemli bulunmuştur. ($p<0.05$). Renk değerlerindeki ($+a$, $+b$ ve *Chroma*) değişimin birinci derece reaksiyon kinetiğine göre gerçekleştiği saptanmıştır (Şekil 4.3, 4.4 ve 4.5). Çilek reçelinde görsel rengin birinci derece reaksiyona uyum sağladığı Patras ve ark. (2011) tarafından da belirtilmektedir. Rodrigo ve ark. (2007) ahududunun ozona maruz bırakıldığında L değerinin 0. dereceden ve a^* ve b^* değerinin ise 1. dereceden reaksiyon kinetiğine göre azalma gösterdiğini bildirmektedirler.

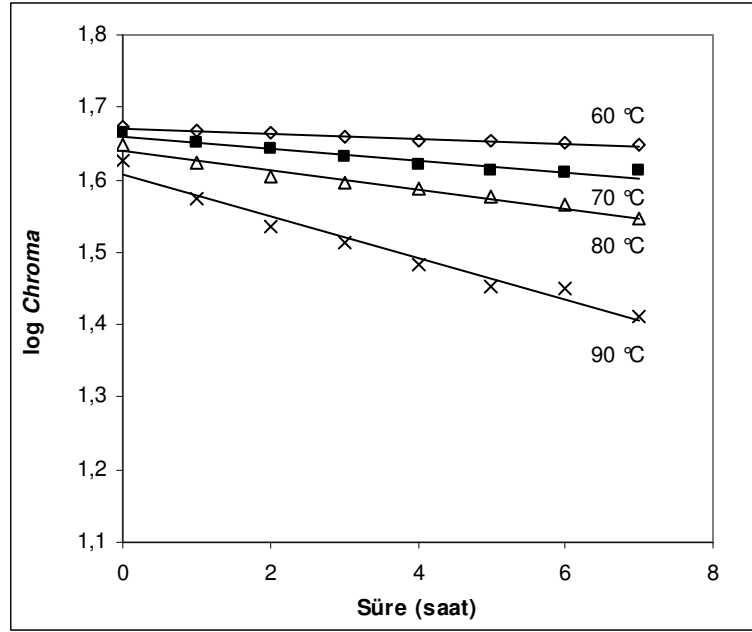
Bu çalışmada; a , b ve *Chroma* değerleri dikkate alındığında renk kaybına ilişkin aktivasyon enerjileri sırasıyla 75.5, 49.0 ve 67.1 kJ mol⁻¹ olarak hesaplanmıştır (Şekil 4.6).



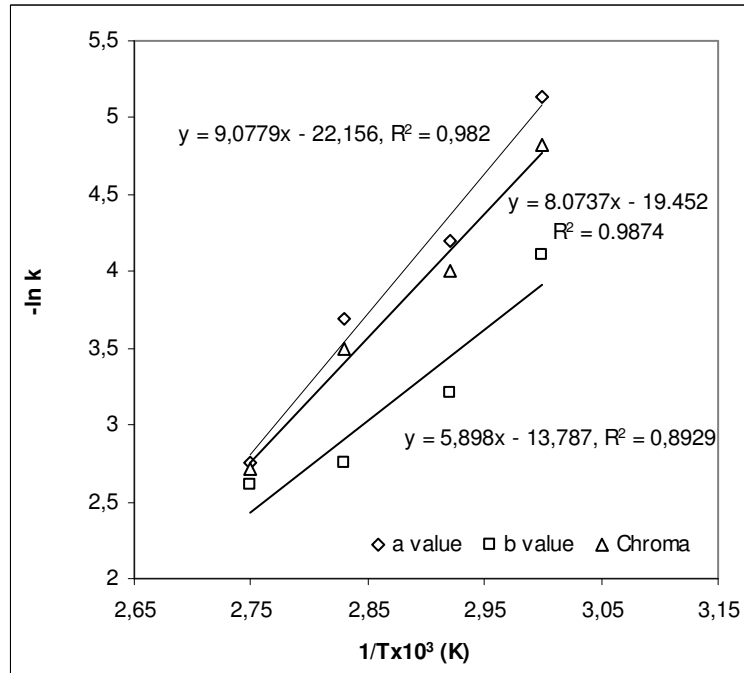
Şekil 4.3. Farklı sıcaklıklarda ısıtılan ahududu pulpunun $+a$ değerindeki değişim grafiği



Şekil 4.4. Farklı sıcaklıklarda ısıtılan ahududu pulpunun $+b$ değerindeki değişim grafiği



Şekil 4.5. Farklı sıcaklıklarda ısıtılan ahududu pulpunun *Chroma* değerindeki değişim grafiği



Şekil 4.6. Farklı sıcaklıklarda ısıtılan ahududu pulpunda görsel renk kaybına ilişkin Arrhenius grafiği

Çizelge 4.5 Farklı sıcaklıklarda ısıtılan ahududu pulpunun görsel renk değerlerindeki değişim

Süre (saat)									
Renk değerleri									
	°C	0	1	2	3	4	5	6	7
<i>L değeri</i>	60	23.45 ± 0.43 a* AB**	23.26 ± 0.46 a AB	23.33 ± 0.50 a A	23.05 ± 0.74 a A	23.00 ± 0.62 a A	23.01 ± 0.65 a A	22.91 ± 0.71 a A	22.45 ± 0.85 a A
	70	23.71 ± 0.32 a A	23.45 ± 0.14 a A	23.34 ± 0.30 a A	23.20 ± 0.56 a A	23.15 ± 0.46 a A	23.20 ± 0.69 a A	23.07 ± 0.61 a A	22.89 ± 0.74 a A
	80	22.17 ± 0.32 a AB	22.41 ± 0.80 a AB	22.58 ± 0.77 a A	22.36 ± 0.56 a A	22.75 ± 0.42 a A	22.74 ± 0.47 a A	22.73 ± 0.82 a A	23.06 ± 1.03 a A
	90	21.35 ± 0.52 d B	21.14 ± 0.28 d B	21.86 ± 0.19 cd A	22.35 ± 0.22 bcd A	23.04 ± 0.17 abc A	23.44 ± 0.11 ab A	23.90 ± 0.36 a A	23.78 ± 0.07 a A
<i>+a</i>	60	42.08 ± 0.15 a A	41.62 ± 0.35 ab A	41.59 ± 0.32 ab A	41.07 ± 0.31 ab A	40.69 ± 0.39 ab A	40.84 ± 0.48 ab A	40.55 ± 0.38 ab A	40.24 ± 0.32 b A
	70	41.43 ± 0.20 a AB	40.69 ± 0.24 ab A	40.01 ± 0.38 abc B	39.21 ± 0.19 bcd B	38.50 ± 0.44 cd B	37.96 ± 0.46 d B	37.72 ± 0.03 d B	37.45 ± 0.08 d B
	80	40.03 ± 0.34 a B	38.54 ± 0.44 ab B	37.39 ± 0.55 bc C	36.59 ± 0.56 cd C	36.07 ± 0.37 cde C	35.26 ± 0.35 de C	34.51 ± 0.04 ef C	33.16 ± 0.52 f C
	90	38.59 ± 1.25 a C	35.14 ± 0.73 b C	32.65 ± 1.92 c D	31.14 ± 2.37 c D	28.86 ± 2.30 d D	26.74 ± 1.95 e D	26.33 ± 1.67 e D	24.08 ± 0.95 f D
<i>+b</i>	60	21.43 ± 0.05 a A	20.68 ± 0.38 ab A	20.47 ± 0.09 ab A	19.70 ± 0.10 ab A	19.37 ± 0.29 ab A	19.15 ± 0.14 b A	18.96 ± 0.06 b A	19.35 ± 0.14 b A
	70	20.26 ± 0.23 a AB	18.97 ± 0.64 ab B	17.84 ± 0.89 bc B	17.10 ± 0.87 bcd B	16.32 ± 0.99 cd B	15.62 ± 0.94 d B	15.37 ± 0.24 d B	15.43 ± 0.74 d B
	80	19.21 ± 1.29 a B	16.80 ± 0.08 b C	15.02 ± 0.23 bc C	14.68 ± 0.11 bcd C	13.71 ± 0.61 cde C	13.14 ± 0.00 cde C	12.47 ± 0.14 de C	11.81 ± 0.13 e C
	90	17.40 ± 1.37 a C	13.16 ± 0.81 b D	10.56 ± 0.77 c D	9.90 ± 0.20 c D	9.34 ± 0.19 c D	9.48 ± 0.35 c D	10.13 ± 1.05 c D	9.37 ± 0.05 c D
<i>Chroma</i>	60	47.22 ± 0.11 a A	46.48 ± 0.49 ab A	46.36 ± 0.33 ab A	45.56 ± 0.32 ab A	45.07 ± 0.49 ab A	45.11 ± 0.50 ab A	44.77 ± 0.32 b A	44.59 ± 0.53 b A
	70	46.13 ± 0.08 a AB	44.90 ± 0.48 ab A	43.81 ± 0.71 bc B	42.79 ± 0.52 bcd B	41.82 ± 0.80 cd B	41.05 ± 0.78 d B	40.73 ± 0.06 d B	40.93 ± 0.70 d B
	80	44.41 ± 0.86 a B	42.04 ± 0.37 b B	40.29 ± 0.42 bc C	39.43 ± 0.48 cd C	38.59 ± 0.56 cde C	37.63 ± 0.33 de C	36.69 ± 0.01 ef C	35.20 ± 0.53 f C
	90	42.34 ± 1.86 a C	37.52 ± 1.25 b C	34.31 ± 1.41 c D	32.68 ± 0.23 c D	30.34 ± 0.35 d D	28.38 ± 0.15 d D	28.24 ± 0.22 d D	25.84 ± 1.68 e D
<i>Hue</i>	60	27.02 ± 0.00 a A	26.34 ± 0.23 a A	26.10 ± 0.00 a A	25.64 ± 0.00 a A	25.41 ± 0.24 a A	25.17 ± 0.00 a A	24.94 ± 0.24 a A	25.41 ± 0.24 a A
	70	26.11 ± 0.47 a A	24.94 ± 0.70 ab A	23.99 ± 0.72 ab AB	23.74 ± 0.96 ab AB	22.78 ± 0.98 ab AB	22.29 ± 0.98 b AB	22.05 ± 0.25 b AB	22.05 ± 0.74 b B
	80	25.63 ± 1.40 a A	23.51 ± 0.24 ab AB	21.80 ± 0.49 bc B	21.80 ± 0.49 bc B	20.81 ± 0.51 bc BC	20.56 ± 0.25 bc B	20.05 ± 0.25 c B	19.55 ± 0.25 c B
	90	24.22 ± 0.95 a A	20.56 ± 0.75 bc B	18.26 ± 0.36 bc C	17.47 ± 0.27 c C	18.00 ± 0.80 bc C	19.55 ± 0.75 bc B	21.28 ± 2.48 ab B	19.80 ± 2.30 bc B

* : Aynı satırda farklı küçük harfleri alan renk değerleri süreye göre farklılık göstermektedir (p<0.05)

** : Aynı sütunda farklı büyük harfleri alan renk değerleri sıcaklıklara göre farklılık göstermektedir (p<0.05)

4.4. L-askorbik Asit Miktarındaki Değişim

Ahududu pulpunda 60, 70, 80 ve 90°C’de ısıtılan L-askorbik asit miktarındaki değişim Çizelge 4.6’da görülmektedir.

Çizelge 4.6. Farklı sıcaklıklarda ısıtılan ahududu pulpunda L-askorbik asit miktarının ısıtma süresine göre değişimi

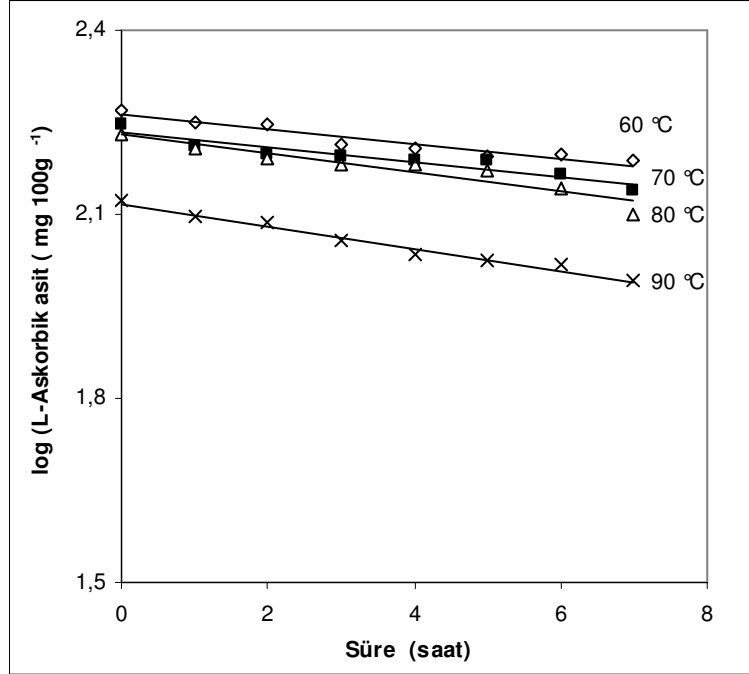
Süre (saat)	L-askorbik Asit (mg 100g ⁻¹)			
	60°C	70°C	80°C	90°C
0	18.6 ± 0.1	17.6 ± 0.6	17.0 ± 0.1	13.3 ± 0.7
1	17.8 ± 0.5	16.2 ± 0.2	16.1 ± 0.9	12.5 ± 1.4
2	17.6 ± 0.4	15.8 ± 0.5	15.5 ± 0.4	12.2 ± 1.4
3	16.4 ± 0.4	15.7 ± 0.7	15.2 ± 0.5	11.4 ± 1.7
4	16.1 ± 1.1	15.4 ± 0.2	15.2 ± 0.1	10.8 ± 0.5
5	15.6 ± 0.6	15.4 ± 0.4	14.8 ± 0.1	10.6 ± 0.1
6	15.8 ± 0.6	14.6 ± 0.5	13.9 ± 0.3	10.4 ± 0.2
7	15.4 ± 0.6	13.8 ± 0.4	12.6 ± 1.2	9.8 ± 1.0

Ahududu pulpunun 60-90°C sıcaklık aralığında ısıtma başlangıcındaki L-askorbik asit miktarı 18.6, 17.6, 17.0 ve 13.3 mg 100 g⁻¹ bulunmuştur. Bu değerler, %17.2, %21.6, %25.9 ve %26.3 kayba uğrayarak 15.4, 13.8, 12.6 ve 9.8 mg 100 g⁻¹’a düşmüştür. L-askorbik asit miktarındaki bu azalma istatistik açıdan önemli bulunmamıştır (p>0.05). Bununla birlikte, L-askorbik asit konsantrasyonunda sıcaklıklar arasında gözlenen fark her sürede aynı kaldığından istatistiksel açıdan önemli bulunmamıştır (p>0.05).

Ahududu pulpunda L-askorbik asitteki kaybın 1. derece reaksiyon kinetiğine göre gerçekleştiği saptanmıştır (Şekil 4.7). L-askorbik asit için 1. derece reaksiyon

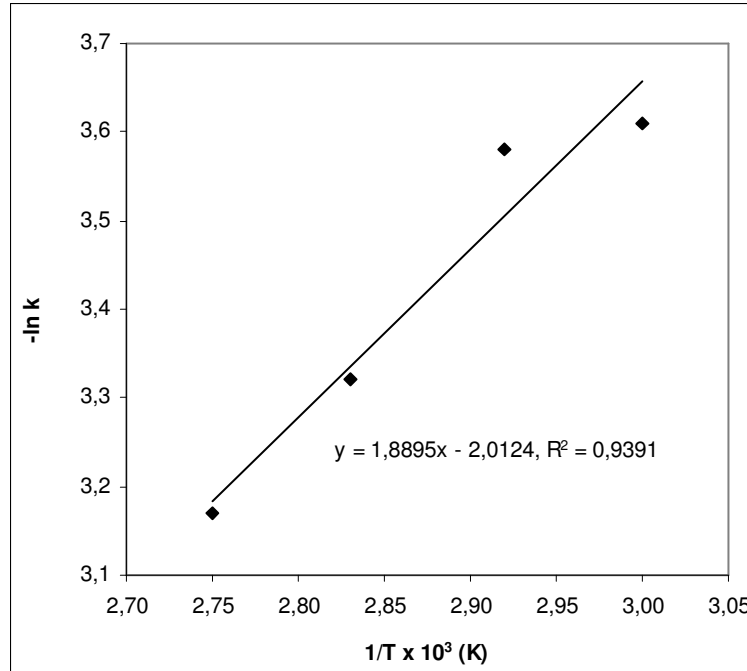
kinetiği Lee ve Coates (1999), Burdurlu ve ark. (2006), Patras ve ark. (2009) tarafından da belirlenmiştir. Marfil ve ark. (2008) ve Leskova ve ark. (2006) da sırasıyla domates ve capuacu (*Theabroma grandiflorum*) meyvesindeki L-askorbik asidin termal degradasyonunun birinci derece reaksiyon kinetiği gösterdiğini bildirmektedirler. Buna karşın; Nicoleti ve ark. (2004), Trabzon hurmasının sıcak havada kurutulması sonucunda L-askorbik asit kaybının ikinci derece reaksiyon kinetiği gösterdiğini belirtmektedir.

Bu araştırmada, L-askorbik asit degradasyonu için Q_{10} değeri 60-70°C, 70-80°C ve 80-90°C sıcaklık aralıkları için 1.04, 1.3 ve 1.2 bulunmuştur. Buna göre; reaksiyon hızındaki en fazla artış sıcaklık 70°C'den 80°C'ye çıktığında gözlenmiştir.



Şekil 4.7. Farklı sıcaklıklarda ısıtılan ahududu pulpunda L-askorbik asit miktarındaki değişim grafiği

Ahududu pulpunda L-askorbik asit için yarı ömür süresi uygulanan sıcaklıklar için sırasıyla 25.7, 24.8, 19.3 ve 16.5 saat hesaplanmıştır. Bu durum, askorbik asit kaybının sıcaklık arttıkça giderek hızlandığını ifade etmektedir. Ahududu pulpunda L-askorbik asit için aktivasyon enerjisi 15.7 kJ mol^{-1} hesaplanmıştır. L-askorbik asit için Arrhenius eğrisi Şekil 4.8’de görülmektedir. Uddin ve ark. (2002), $30-50^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkta depolanan farklı su aktivite değerlerine sahip kurutulmuş guavada L-askorbik asit kaybı için aktivasyon enerjisini $14.2-46.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ aralığında belirlemişlerdir. Timoumi ve ark. (2007)’da askorbik asit degradasyonu için aktivasyon enerjisini 14.8 kJ mol^{-1} saptamışlardır. Buna karşın, literatürde L-askorbik asit degradasyonu için daha yüksek aktivasyon enerjisi değerleri ($35.9-94 \text{ kJ mol}^{-1}$) de bulunmaktadır (Dhuique-Mayer et al., 2007; Lima et al., 2010).



Şekil 4.8. Farklı sıcaklıklarda ısıtılan ahududu pulpunda L-askorbik asit kaybına ilişkin Arrhenius grafiği

4.5. Toplam Fenolik Madde Miktarındaki Değişim

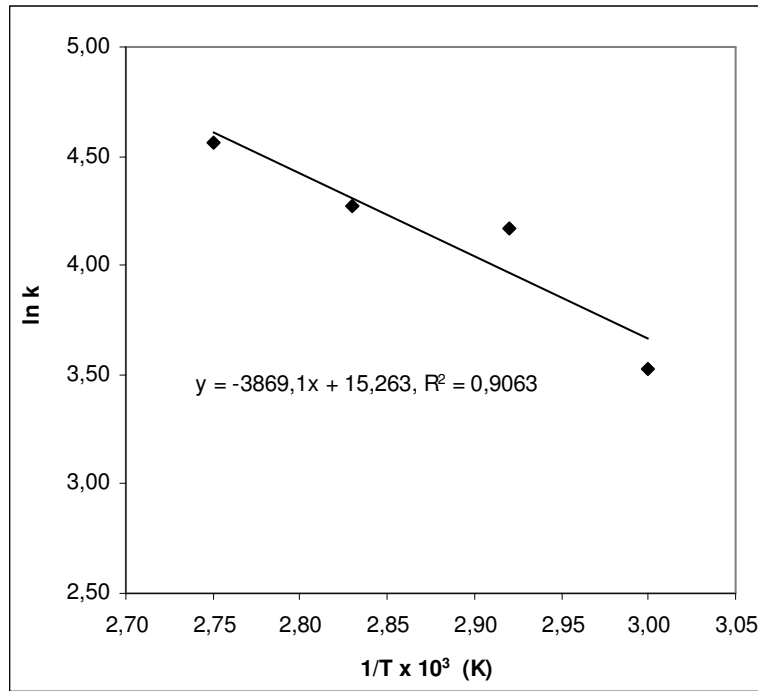
Ahududu pulpunun 60-90°C sıcaklık aralığındaki toplam fenolik madde miktarındaki değişim Çizelge 4.7’de görülmektedir.

Çizelge 4.7 Farklı sıcaklıklarda ısıtılan ahududu pulpunda toplam fenolik madde miktarının ısıtma süresine göre değişimi

Süre (saat)	Toplam Fenolik Madde (mg kg ⁻¹)			
	60°C	70°C	80°C	90 °C
0	2452 ± 98	2607 ± 33	2555 ± 28	2710 ± 207
1	2416 ± 98	2589 ± 25	2430 ± 69	2503 ± 60
2	2334 ± 122	2522 ± 79	2319 ± 103	2494 ± 163
3	2346 ± 164	2374 ± 20	2204 ± 85	2446 ± 86
4	2294 ± 82	2319 ± 34	2204 ± 89	2218 ± 167
5	2220 ± 98	2343 ± 39	2163 ± 66	2067 ± 11
6	2253 ± 58	2195 ± 147	2102 ± 13	2068 ± 32
7	2216 ± 26	2193 ± 84	1996 ± 11	2093 ± 47

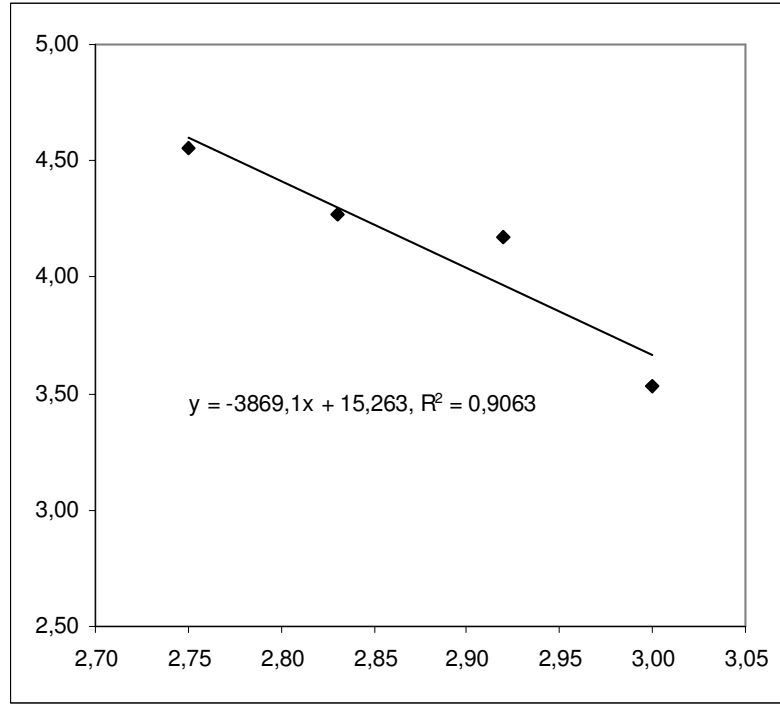
Çizelgeden de görüldüğü gibi, örneklerdeki toplam fenolik madde miktarının sıcaklık ve süre artışına bağlı olarak azaldığı gözlenmiştir. Örneklerin, ısıtma başlangıcındaki toplam fenolik madde içerikleri sırasıyla 2452, 2607, 2555 ve 2710 mg kg⁻¹ bulunmuştur. Bu değerler %9.6, %15.9, %21.9 ve %22.8 azalarak 2216, 2193, 1996 ve 2093 mg kg⁻¹’a düşmüştür. Toplam fenolik madde miktarındaki bu düşüş istatistik açıdan önemli bulunmamıştır (p>0.05). Ayrıca, toplam fenolik madde konsantrasyonunda sıcaklıklar arasında gözlenen fark her sürede aynı kaldığından istatistiksel açıdan önemli bulunmamıştır (p>0.05).

Toplam fenolik madde miktarının sıfırinci derece reaksiyona göre kayba uğradığı saptanmıştır (Şekil 4.9). Lavelli ve Giovanelli (2003), işlem görmüş domates ürünlerinde rutin degradasyonunun sıfırinci derece reaksiyona göre gerçekleştiğini bildirmektedir. Buna karşın Gonçaves ve ark. (2010), toplam fenolik bileşiklerdeki kaybın birinci derece reaksiyona uyduğunu bulmuşlardır.



Şekil 4.9. Farklı sıcaklıklarda ısıtılan ahududu pulpunda toplam fenolik madde miktarındaki değişim grafiği

Farklı sıcaklıklarda ısıtılan ahududu pulpunda toplam fenolik madde degradasyonunun sıcaklığa duyarlılığı, aktivasyon enerjisi ve Q_{10} değeri ile belirlenmeye çalışılmıştır. Reaksiyona ilişkin aktivasyon enerjisi, Arrhenius eğrisindeki eğimin $8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ile çarpılması sonucu 32.2 kJ mol^{-1} olarak hesaplanmıştır (Şekil 4.10).



Şekil 4.10. Farklı sıcaklıklarda ısıtılan ahududu pulpunda toplam fenolik madde kaybına ilişkin Arrhenius grafiği

4.6. Antimikrobiyel Aktivitedeki Değişim

Farklı sıcaklıklarda ısıtılan ahududu pulpunun antimikrobiyel aktivitesi agar disk difüzyon yöntemi ile belirlenmiştir. Buna göre ahududu pulpu ekstraktlarının *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli*, *Leuconostoc mesenteroides*, *Salmonella enteritidis* gelişimini inhibe ettiği saptanmıştır. Analizde kullanılan *Leuconostoc mesenteroides*, test bakterisi olarak kullanılmıştır. Yani, minimum düzeyde antimikrobiyel aktivitenin görüldüğü bakteri olarak tanımlanmaktadır. Kontrol örneği olan metanolün analizde kullanılan bakterilere karşı oluşturduğu zon çapı 11 mm ölçülmüştür. Isıtılan ahududu pulpu örnekleri için bu değer 13.0 ile 20.5 mm arasında değişmektedir (Çizelge 4.8). Ahududu pulpu ekstraktlarının hem *Escherichia coli* ve *Salmonella enteritidis* gibi Gram negatif, hem de *Staphylococcus*

aureus ve *Leuconostoc mesenteroides* gibi Gram pozitif bakterilere karşı etkili olduğu gözlenmiştir. Puupponen-Pimiä ve ark. (2001) de sarı ahududu, ahududu ve çileğin *Salmonella*'yı inhibe etmede kuvvetli etki gösterdiğini belirtmektedir. Nohynek ve ark. (2006) da aynı meyvelerin *Campylobacter jejuni* ve *Candida albicans*'a karşı etkili olduğunu bildirmektedir. Puupponen-Pimiä ve ark. (2001), *Salmonella*, *Staphylococcus*, *Helicobacter* ve *Bacillus* türlerinin üzüksü meyve ekstraktlarına en duyarlı bakteriler olduğunu bildirmektedir. Aynı çalışmada en yüksek antimikrobiyel aktiviteyi sarı ahududunun (cloudberry) gösterdiği; bunu sırasıyla kırmızı ahududu ile çileğin takip ettiği bildirilmektedir. Rauha ve ark. (2000), ahududu ekstraktının *Bacillus subtilis* üzerinde kuvvetli etkisinin olduğunu; buna karşılık *Staphylococcus aureus*, *Staphylococcus epidermidis*, *Escherichia coli* ve *Micrococcus luteus*'a karşı etkisinin çok yüksek olmadığını belirlemişlerdir.

Bu araştırmada, Çizelge 4.8'den de görüldüğü gibi ekstraktların antimikrobiyel aktivitelerinin ısıtma sonunda artma eğiliminde olduğu saptanmıştır. Ancak, ısıtma süresince antimikrobiyel aktivite değerleri dalgalanma göstermektedir. Ahududu pulpu ekstraktlarının *Leuconostoc mesenteroides*'e karşı belirlenen zon çaplarının ısıtma sonunda başlangıç ölçümüne kıyasla sırasıyla %16.7, %6.1, %0.0 ve %11.0 artış gösterdiği belirlenmiştir. Bu değerler *S.aureus* için %13.8, %6.1, %11.5 ve %18.8 olarak saptanmıştır. *Salmonella enteritidis* için belirlenen aynı ölçümler %9.1, %5.7, %18.5 ve %21.2'dir. Örnek ekstraktlarının *Escherichia coli*'ye karşı gösterdiği inhibisyon zonlarındaki artış ise %16.7, %0.0, %3.6 ve %12.5 bulunmuştur. Bu araştırmada, sıcaklığın ısıtma süresince antimikrobiyel aktivite ölçümleri üzerine etkisi istatistik açıdan önemli bulunmamıştır.

Çizelge 4.8. Farklı sıcaklıklarda ısıtılan ahududu pulpunda antimikrobiyel aktivite (mm) değişimi*

Mikroorganizma	(°C)	Süre (saat)							
		0	1	2	3	4	5	6	7
<i>S. aureus</i>	60	14.5±0.5	15.0±1.0	18.0±1.0	16.0±0.0	18.5±0.5	15.0±1.0	17.0±0.0	16.5±0.5
	70	16.5±0.5	17.0±0.0	20.0±0.0	17.5±1.5	17.5±0.5	17.5±0.5	20.0±1.0	17.5±0.5
	80	13.0±2.0	13.0±1.0	13.5±2.5	14.0±1.0	13.5±0.5	14.5±0.5	14.5±0.5	14.5±1.5
	90	16.0±2.0	15.5±0.5	17.0±2.0	17.5±2.5	18.5±1.5	17.0±0.0	19.5±3.5	19.0±2.0
<i>L. mesenteroides</i>	60	15.0±2.0	16.5±0.5	16.5±0.5	16.0±1.0	17.5±0.5	18.0±0.0	17.5±0.5	17.5±0.5
	70	18.0±0.0	18.0±0.0	18.0±1.0	18.0±1.0	18.0±0.0	17.5±0.5	19.0±0.0	19.0±0.0
	80	15.5±0.5	16.0±1.0	16.5±0.5	16.0±0.0	15.0±1.0	14.5±1.5	16.0±1.0	15.5±1.5
	90	18.0±1.0	17.0±1.0	18.5±1.5	19.5±2.5	20.5±2.5	19.0±1.0	20.0±2.0	20.0±2.0
<i>E. coli</i>	60	15.0±1.0	15.5±0.5	16.0±0.0	16.5±0.5	16.5±1.5	17.0±1.0	17.0±1.0	17.5±1.5
	70	17.0±0.0	18.0±0.0	17.5±0.5	17.5±0.5	17.5±0.5	16.5±0.5	17.5±0.5	17.0±0.0
	80	14.0±1.0	13.5±0.5	13.5±0.5	13.5±1.5	14.5±0.5	14.5±0.5	15.0±0.0	14.5±1.5
	90	16.0±0.0	16.0±0.0	16.5±1.5	16.5±1.5	17.0±1.0	16.5±0.5	17.0±2.0	18.0±0.0
<i>S. enteridis</i>	60	16.5±0.5	17.0±0.0	18.0±1.0	17.0±1.0	18.0±2.0	17.5±0.5	16.0±0.5	18.0±0.5
	70	17.5±0.5	17.5±0.5	19.5±0.5	18.0±1.0	18.0±0.0	18.0±0.0	20.5±0.5	18.5±0.5
	80	13.5±0.5	14.5±0.5	15.0±0.0	15.0±0.0	14.0±1.0	14.5±1.5	15.0±2.0	16.0±1.0
	90	16.5±1.5	17.0±1.0	17.5±0.5	17.5±1.5	18.5±2.5	18.0±1.0	18.5±1.5	20.0±1.5

*: Ölçüm değerlerine kontrole ilişkin ölçüm değeri (11 mm) ve disk çapı (5 mm) dahildir

4.7. Antioksidan Aktivitedeki Değişim

Çizelge 4.9’da farklı sıcaklıklarda ısıtılan ahududu pulpunda antioksidan aktivitedeki değişim süreye göre verilmektedir. Ahududu pulpunun ısıtma başlangıcındaki antioksidan aktivite değerleri her bir sıcaklık için sırasıyla 13.8, 14.1, 15.9 ve 15.5 $\mu\text{mol TE g}^{-1}$ bulunmuştur. Bu değerler, Çekiç ve Özgen (2010)’un ahududu meyvesinde belirlediği antioksidan aktivite değerlerine (8.9-21.5 $\mu\text{mol TE g}^{-1}$) yakın bulunmuştur. Ayrıca; Wang ve Lin (2000) ve Szajdek ve Borowska (2008) tarafından ahududu meyvesinde belirlenen antioksidan aktivite değerleri (15.9-20.0 $\mu\text{mol TE g}^{-1}$) ile de benzerlik göstermektedir.

Bu çalışmada 7 saat ısıtma sonunda elde edilen antioksidan aktivite değerleri 60, 70, 80 ve 90°C sıcaklıklar için sırasıyla 16.3, 17.2, 13.8 ve 13.3 $\mu\text{mol TE g}^{-1}$ ölçülmüştür. Bu sonuçlara göre; ahududu pulpunun antioksidan aktivitesinin 60 ve 70°C sıcaklıklarda artma eğiliminde olduğu; 80 ve 90°C sıcaklıklarda ise azalma eğilimi gösterdiği saptanmıştır. Antioksidan aktivitede gözlenen bu değişim istatistik açıdan önemli bulunmamıştır ($p>0.05$). Bu durum düşük sıcaklıkta ısıtılan ahududu pulpu örneklerinde toplam monomerik antosiyanin, toplam fenolik madde ve L-askorbik asit degradasyonunun yavaş gerçekleşmesine dayandırılmaktadır. Yüksek sıcaklıkta bu bileşikler hızlı bir şekilde kayba uğramakta, dolayısıyla miktarları giderek azalmaktadır. Bu nedenle yüksek sıcaklıkta antioksidan aktivitenin azaldığı düşünülmektedir. Çünkü bu biyoaktif bileşiklerin antioksidan aktivite ile ilişkili olduğu birçok araştırma tarafından kanıtlanmıştır. Yüksek sıcaklıklarda oluşan polimerize antosiyaninlerin ise antioksidan aktivite üzerine düşük düzeyde etki ettiği düşünülmektedir.

Çizelge 4.9. Farklı sıcaklıklarda ısıtılan ahududu pulpunda antioksidan aktivitenin ısıtma süresine göre değişimi

Süre (saat)	Antioksidan Aktivite ($\mu\text{mol TE g}^{-1}$)			
	60°C	70°C	80°C	90°C
0	13.8 $\pm$ 0.7	14.1 $\pm$ 2.1	15.9 $\pm$ 0.3	15.5 $\pm$ 0.7
1	14.3 $\pm$ 0.7	14.6 $\pm$ 2.7	15.6 $\pm$ 0.1	15.6 $\pm$ 0.1
2	14.7 $\pm$ 0.3	15.4 $\pm$ 1.7	15.2 $\pm$ 0.3	14.9 $\pm$ 0.8
3	14.5 $\pm$ 1.1	16.4 $\pm$ 0.4	15.6 $\pm$ 0.0	14.8 $\pm$ 0.5
4	14.1 $\pm$ 1.5	17.2 $\pm$ 0.8	14.9 $\pm$ 0.1	13.8 $\pm$ 0.2
5	15.2 $\pm$ 0.5	16.8 $\pm$ 0.5	15.7 $\pm$ 1.5	12.9 $\pm$ 0.4
6	14.6 $\pm$ 1.1	16.2 $\pm$ 1.2	14.7 $\pm$ 0.5	12.8 $\pm$ 0.2
7	16.3 $\pm$ 1.2	17.2 $\pm$ 1.1	13.8 $\pm$ 0.5	13.3 $\pm$ 0.8

5. SONUÇLAR

Bu çalışmada ahududu pulpunun farklı sıcaklıklarda (60, 70, 80, 90°C) 7 saat süreyle ısıtılması sonrasında biyoaktif bileşenlerdeki, antioksidan ve antibakteriyel aktivitesindeki değişimler araştırılmıştır.

1. Buna göre toplam monomerik antosiyanin miktarı ısıtma süresi boyunca tüm sıcaklık derecelerinde azalma göstermiştir. Toplam antosiyanin miktarı 7 saat ısıtma sonunda 60, 70, 80 ve 90°C' deki sıcaklıklar için sırasıyla %31.1, %47.8, %58 ve %81.5 kayba uğramıştır. Antosiyanin miktarındaki bu kaybın 1. dereceden reaksiyon kinetiğine göre gerçekleştiği belirlenmiştir.

2. Polimerik rengin 7 saat ısıtma sonrasında her bir sıcaklık derecesi için, sırasıyla %10.77, %13.57, %16.42 ve %26.68 oranında arttığı hesaplanmıştır. Bu değerler ısıtma derecesinin yükselmesi durumunda polimerizasyonun neden arttığını ve ahududu pulp renginin niçin esmerleştiğini açıklamaktadır.

3. Görsel renk değerleri ısıtma derecesine bağlı olarak değişim göstermiştir. Sıcaklık artışına ve süreye bağlı olarak *+a*, *+b* ve *chroma* değerlerinde azalma gözlenmiştir. Elde edilen veriler, sıcaklık ve süreye bağlı olarak ahududu pulp renginin esmerleştiğini göstermektedir.

4. L-askorbik asit miktarı 60-90°C sıcaklık aralığında ısıtılan ahududu pulpunda ısıtma sonunda sırasıyla %17.2, %21.6, %25.9 ve %26.3 kayba uğramıştır. Ahududu pulpunda L-askorbik asitteki kaybın 1. derece reaksiyon kinetiğine göre gerçekleştiği saptanmıştır. L-askorbik asit için yarı ömür süresi uygulanan sıcaklıklar için sırasıyla 25.7, 24.8, 19.3 ve 16.5 saat hesaplanmıştır. Bu durum askorbik asit kaybının sıcaklığa bağlı olarak giderek hızlandığını göstermektedir.

5. Ahududu pulpundaki toplam fenolik madde miktarının sıcaklık ve süre artışına bağlı olarak azaldığı gözlenmiştir. Isıtma işlemi sonunda toplam fenolik madde içerikleri sırasıyla %9.6, %15.9, %21.9 ve %22.8 oranında azalmıştır. Toplam fenolik madde miktarının sıfıncı derece reaksiyon kinetiğine göre azaldığı saptanmıştır. Farklı sıcaklıklarda ısıtılan ahududu pulpunda toplam fenolik madde kaybına ilişkin aktivasyon enerjisi 32.2 kJ mol⁻¹ olarak hesaplanmıştır.

6. Farklı sıcaklıklarda ısıtılan ahududu pulpunun antibakteriyel aktivitesi agar disk difüzyon yöntemine göre belirlenmiştir. Ahududu pulpu ekstraktlarının *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli*, *Leuconostoc mesenteroides* ve *Salmonella enteriditis* gelişimini inhibe ettiği saptanmıştır.

7. Ahududu pulpunun ısıtma başlangıcındaki antioksidan aktivite değerleri her bir sıcaklık için sırasıyla 13.8, 14.1, 15.9 ve 15.5 µmol TE g⁻¹ bulunmuştur. 7 saat ısıtma sonunda elde edilen antioksidan aktivite değerleri 60, 70, 80 ve 90°C sıcaklıklar için sırasıyla 16.3, 17.2, 13.8 ve 13.3 µmol TE g⁻¹ ölçülmüştür. Bu sonuçlara göre; ahududu pulpunun antioksidan aktivitesinin 60 ve 70°C sıcaklıklarda artma eğiliminde olduğu; 80 ve 90°C sıcaklıklarda ise azalma eğilimi gösterdiği saptanmıştır.

KAYNAKLAR

AACC. 1996. International Approved Methods of Analysis, 11th edition. www.aaccnet.org.

Aberoumand, A. and Deokule, S.S. 2008. Comparison of phenolic compounds of some edible plants of Iran and India. *Pakistan Journal of Nutrition*, 7: 582–585.

Ahmed, J., Shivhare, U.S. and Raghavan, G.S.V. 2004. Thermal degradation kinetics of anthocyanin and visual colour of plum puree. *European Food Research and Technology*, 218: 525–528.

Ancos, B., González, E.M. and Cano, M.P. 2000. Ellagic acid, vitamin c, and total phenolic contents and radical scavenging capacity affected by freezing and frozen storage in raspberry fruit. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 48: 4565–4570.

Anttonena, M.J. and Karjalainen, R.O. 2005. Environmental and genetic variation of phenolic compounds in red raspberry. *Journal of Food Composition and Analysis*, 18: 759–769.

Ames, B.M., Shigena, M.K., Hagen, T.M. 1993. Oxidants, antioxidants and the degenerative diseases of aging. *Proceeding of the National Academy of Sciences of the U.S.A.*, 90: 7915 – 7922.

Aruoma, O.I. 1998. Free radicals, oxidative stress, and antioxidants in human health and disease. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 75: 199–212.

Bravo, L. 1998. Polyphenols: chemistry, dietary sources, metabolism, and nutritional significance. *Nutrition Reviews*, 56: 317–333.

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.

Cervenka, L., Peskova, I., Foltynova, E., Pejchalova, M., Brozkova, I. and Vytrasova, J. 2006. Inhibitory effects of some spice and herb extracts against *Arcobacter butzleri*, *A. cryaerophilus* and *A. skirrowii*. *Curr Microbiol*, 53: 435–439.

Chauhan, A.S., Ramteke, R.S. and Eipeson, W.E. 1998. Properties of ascorbic acid and its applications in food processing: A critical appraisal. *Journal of Food Science Technologies*, 35: 381–392.

Craig, W.J. 1997. Phytochemicals: Guardians of our Health. *Journal of the American Dietetic Association*, 97: 199–204.

Çekiç, Ç. and Özgen, M. 2010. Comparison of antioxidant capacity and phytochemical properties of wild and cultivated red raspberries (*Rubus idaeus L.*). *Journal of Food Composition and Analysis*, 23: 540–544.

Çimen, M.B.Y. 1999. Flavonoidler ve antioksidan özellikleri. *Türkiye Klinikleri Tıp Bilimleri Dergisi*, 19: 29–304.

Dhuique-Mayer, C., Tbatou, M., Carail, M., Caris-Veyrat, C., Domier, M. and Amiot, M.J. 2007. Thermal degradation of antioxidant micronutrients in Citrus juice: Kinetics and newly formed compounds. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 55: 4209–4216.

Erbaş, M. 2006. Yeni bir gıda grubu olarak fonksiyonel gıdalar. *Türkiye 9. Gıda Kongresi Kitabı*, 791–795.

Frankel, E. N. 1999. Food antioxidants and phytochemicals: Present and future perspectives. *European Journal of Science and Technology*, 12: 450–455.

García-Alonso, M., Pascual-Teresa, S., Santos-Buelga, C., Rivas-Gonzalo, J.C. 2004. Evaluation of the antioxidant properties of fruits. *Food Chemistry*, 84: 13–18.

García-Viguera, C., Zafrilla, P., Artés, F., Romero, F., Abellán, P., and Tomás-Barberán, F.A. 1998. Colour and anthocyanin stability of red raspberry jam. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 78: 565–573.

Genestra, M. 2007. Oxyl radicals, redox-sensitive signalling cascades and antioxidants. *Cellular Signalling*, 19: 1807–1819.

Giusti, M.M and Jing, P. 2007. Natural pigments of berries: Functionality and application. In: Zhao, Y., Editor, Berry Fruit, CRC Press, 105–146.

Gonçalves, E.M., Pinheiro, J., Abreu, M., Brand, T.R.S., Silva, C.L.M. 2010. Carrot (*Daucus carota* L.) peroxidase inactivation, phenolic content and physical changes kinetics due to blanching. Journal of Food Engineering, 97: 574–581.

Häkkinen, S.H. and Törrönen, A.R. 2000. Content of flavonols and selected phenolic acids in strawberries and *Vaccinium species*: Influence of cultivar, cultivation site and technique. Food Research International, 33: 517–524.

Häkkinen, S.H., Kärenlampi, S.O., Heinonen, I.M., Mykkänen, H.M. and Törrönen, A.R. 1999. Content of the flavonols quercetin, myricetin, and kaempferol in 25 edible berries. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 47: 2274–2279.

Häkkinen, S.H., Kärenlampi, S.O., Heinonen, I.M., Mykkänen, H.M. and Törrönen, A.R. 2000. Influence of domestic processing and storage on flavonol contents in berries. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 48: 2960–295.

Heinonen, I.M., Meyer, A.S. and Frankel, E.N. 1998. Antioxidant Activity of Berry Phenolics on Human Low-Density Lipoprotein and Liposome Oxidation. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 46: 4107–4112.

Heinonen, M. 2007. Antioxidant activity and antimicrobial effect of berry phenolics – a Finnish perspective. Molecular Nutrition & Food Research, 51: 684–691.

Hertog, M.G.L., Hollman, P.C.H. and Katan M.B. 1992. Content of Potentially Anticarcinogenic Flavonoids of 28 Vegetables and 9 Fruits Commonly Consumed in The Netherlands. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 40: 2379–2383.

Ho, C.-T. 1992. Phenolic Compounds in Food. Journal of the American Chemical Society, ACS Symposium Series, 507: 2–7.

Howard, L.R. and Hager, T.J. 2007. Berry fruit phytochemicals. In: Zhao, Y., Editor, Berry Fruit, CRC Press, 73–104.

Kafkas, E., Özgen, M., Özoğul, Y. and Türemiş, N. 2008. Phytochemical and fatty acid profile of selected red raspberry cultivars: A comparative study. Journal of Food Quality, 31: 67–78.

Kähkönen, M.P., Heinämäki, J., Ollilainen, V. and Heinonen, M. 2003. Berry anthocyanins: isolate and antioxidant activities. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 83: 1403–1411.

Kähkönen, M.P., Hopia, A.I. and Heinonen, M. 2001. Berry phenolics and their antioxidant activity. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 49: 4076–4082.

Kähkönen, M.P., Hopia, A.I., Vuorela, H.J., Rauha, J.-P., Pihlaja, K., Kujala, T.S. and Heinonen, M. 1999. Antioxidant activity of plant extracts containing phenolic compounds. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 47: 3954–3962.

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. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 47: 4638–4644.

Kalt, W., McDonald, J.E. and Donner, H. 2000. Anthocyanins, phenolics, and antioxidant capacity of processed lowbush blueberry products. *Journal of Food Science*, 65: 390–391.

Kalt, W., Ryan, D.A.J., Duy, J.C., Prior, R.L., Ehlenfeldt, M.K. and Kloet, S.P.W. 2001. Interspecific variation in anthocyanins, phenolics, and antioxidant capacity among genotypes of highbush and lowbush blueberries (*Vaccinium Section cyanococcus spp.*). *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 49: 4761–4767.

Karaaltın, S., Şirikçi-Sezal, M. ve Yılmaz, M.F. 2005. Pigmentlerin sentezi, biyokimyası ve çeşitli bitki organlarının rengi. *Türkiye VI. Tarla Bitkileri Kongresi*, Antalya; 369–374.

Karakaya, S. and Kavas, A. 1999. Antimutagenic activities of some foods. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 79: 237–242.

Karakaya, S., El, S.N. and Taş, A.A. 2001. Antioxidant activity of some foods containing phenolic compounds. *International Journal of Food Sciences and Nutrition*, 52: 501–508.

Kaur, C. and Kapoor, H.C. 2001. Antioxidants in fruits and vegetables – the millennium's health. *International Journal of Food Science and Technology*, 36: 703–725.

Kechinski, C. P., Virgínia, P., Guimarães, R., Noreña, C.P.Z., Tessaro, J.C. and Marczak, L.D.F. 2010. Degradation kinetics of anthocyanin in blueberry juice during thermal treatment. *Journal of Food Science*, 75: C173–C176.

Kim, D.-O and Padilla-Zakour, O.I. 2004. Jam processing effect on phenolics and antioxidant capacity in anthocyanin-rich fruits: Cherry, plum and raspberry. *Journal of Food Science*, 69: 395–400.

Koca, N. ve Karadeniz, F. 2003. Serbest radikal oluşum mekanizmaları ve vücuttaki antioksidan savunma sistemleri. *Gıda Mühendisliği Dergisi*, 16: 32–37.

Koca, N. ve Karadeniz, F. 2005. Gıdalardaki doğal antioksidan bileşikler. *Gıda*, 30: 229–236.

Labrecque, J., Bodet, C., Chandad, F. and Grenier, D. 2006. Effects of a high-molecular-weight cranberry fraction on growth, biofilm formation and adherence of *Porphyromonas gingivalis*. *Oxford Journals Medicine and Journal of Antimicrobial Chemotherapy*, 58: 439–443.

Lavelli, V. and Giovanelli, G. 2003. Evaluation of heat and oxidative damage during storage of processed tomato products. II. Study of oxidative damage indices. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 83: 966–971.

Lee, H.S. and Coates, G.A. 1999. Vitamin C in frozen, fresh squeezed, unpasteurized, polyethylene-bottled orange juice: A storage study. *Food Chemistry*, 65: 165–168.

Leskova, E., Kubíkova, J., Kovacikova, E., Kosicka, M., Porubská, J. and Holčíková K. 2006. Vitamin losses: Retention during heat treatment and continual changes expressed by mathematical models. *Journal of Food Composition and Analysis*, 19: 252 – 276.

Lima, J. R., Elizondo, N. J., and Bohuon, P. 2010. Kinetics of ascorbic acid degradation and colour change in ground cashew apples treated at high temperatures (100–180°C). *International Journal of Food Science and Technology*, 45: 1724–1731.

Marfil, P.H.M., Santos, E.M. and Telis, V.R.N. 2008. Ascorbic acid degradation kinetics in tomato es at different drying conditions. *Food Science and Technology*, 41: 1642–1647.

Manach, C., Scalbert, A., Morand, C., R  m  sy, C. and Jiménez, L. 2004. Polyphenols: Food sources and bioavailability. *American Journal of Clinical Nutrition*, 79: 727–186.

Morello, M.J., Shahidi, F. and Ho, C.-T. 2002. Free Radicals in Foods: Chemistry, Nutrition, and Health Effects. American Chemical Society; ACS Symposium Series, 807: 1–9.

Moyer, R.A., Hummer, K.E., Finn, C.E., Frei, B. And Wrolstad, R.E. 2002. Anthocyanins, phenolics and antioxidant capacity in diverse small fruits: *Vaccinium*, *rubus* and *ribes*. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50: 519–525.

Nagara, S. 2007. Fate of Vitamin C in Commercial Fruit Juices. Surinder Nagra. Thesis submitted in fulfilment of the. Postgraduate Diploma in Applied Science (Research. Auckland University of Technology, 1–15.

Naidu, A.K. 2003. Vitamin C in human health and disease is still a mystery? An overview. *Nutrition Journal*, 2: 1-10.

Nicoletti, J.F., Silveira-J  nior, V., Telis-Romero, J and Telis. V.R.N. 2004. Ascorbic acid degradation during convective drying persimmons with fixed temperature inside the fruit. *Proceedings of the 14th International Drying Symposium*, C: 1836–1843.

Nizamlioğlu, N.M. ve Nas, S. 2010. Meyve ve sebzelerde bulunan fenolik bileşikler; Yapıları ve   nemi. *Gıda Teknolojileri Elektronik Dergisi*, 5: 20–35.

Ogawa, K., Sakakibara, H., Iwata, R., Ishii, T., Sato, T., Goda, T., Shimoi, K. and Kumazawa, S. 2008. Anthocyanin composition and antioxidant activity of the crowberry (*Empetrum nigrum*) and other berries. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 56: 4457–4462.

  zgen, M. ve Scheerens, J.C. 2006. Bazı kırmızı ve siyah ahududu çeşitlerinin antioksidant kapasitelerinin modifiye edilmiş TEAC yöntemi ile saptanması ve antikanser özelliklerinin tarti  ılması. II. Ulusal   z  ms   Meyveler Sempozyumu, Tokat; 322–327.

Pantelidis, G.E., Vasilakakis, M., Manganaris, G.A. and Diamantidis, Gr. 2007. Antioxidant capacity, phenol, anthocyanin and ascorbic acid contents in raspberries, blackberries, red currants, gooseberries and cornelian cherries. *Food Chemistry*, 102: 777–783.

Patras, A., Brunton, N.P., Tiwari, B.K. and Butler, F. 2009. Stability and Degradation Kinetics of Bioactive Compounds and Colour in Strawberry Jam during Storage. *Food Bioprocess Technol*, 4: 1245–1252.

Pham-Huy, L.A., He, H. and Pham-Huy, C. 2008. Free radicals, antioxidants in disease and health. *International Journal of Biomedical Science*, 4: 89–96.

Pietta, P.-G. 2000. Flavonoids as Antioxidants. *Journal of Natural Products*, 63: 1035–1042.

Prior, R.L. 2003. Fruits and vegetables in the prevention of cellular oxidative damage. *American Journal of Clinical Nutrition*, 78: 570–578.

Puupponen-Pimiä, R., Nohynek, L., Meier, C., Kähkönen, M., Heinonen, M., Hopia, A., and Oksman-Caldentey, K.-M. 2001. Antimicrobial properties of phenolic compounds from berries. *Journal of Applied Microbiology*, 90: 494–507.

Rauha, J.-P., Remes, S., Heinonen, M., Hopia, A., Kahkonen, M., Kujala, T., Pihlaja, K., Vuorela, H., Vuorela, P. 2000. Antimicrobial effects of Finnish plant extracts containing flavonoids and other phenolic compounds. *International Journal of Food Microbiology*, 56: 3–12.

Samuel, P. and Godrick, E. 1996. Integrating introductory biology and chemistry laboratories: human metabolism of vitamin C and fruit juice analysis—an example. (J.C. Glase, Editor). *Proceedings of the 18th Workshop/Conference of the Association for Biology Laboratory Education*, 18: 187–210.

Seeram, N.P. 2008^a. Berry fruits: Compositional elements, biochemical activities, and the impact of their intake on human health, performance, and disease. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 56: 627–629.

Seeram, N.P. 2008^b. Berry fruits for cancer prevention: Current status and future prospects. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 56: 630–635.

Seeram, N.P. and Nair, M.G. 2002. Inhibition of lipid peroxidation and structure-activity-related studies of the dietary constituents anthocyanins, anthocyanidins, and catechins. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50: 5308–5312.

Seeram, N.P., Adams, L.S., Zhang, Y., Lee, R., Sand, D., Scheuller, H.S. and Heber, D. 2006. Blackberry, black raspberry, blueberry, cranberry, red raspberry, and strawberry extracts inhibit growth and stimulate apoptosis of human cancer cells in vitro. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54: 9329–9339.

Shahidi, F. 2000. Antioxidants in food and food antioxidants. *The journal Food/Nahrung*, 3: 158–163.

Shahidi, F., Chavan, U.D., Naczki, M. and Amarowicz, R. 2001. Nutrient distribution and phenolic antioxidants in air-classified fractions of beach pea (*Lathyrus maritimu* L.). *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 49: 926–933.

Shahidi, F. and Ho, C.-T. 2005. Phenolics in food and natural health products: an overview. *Journal of the American Chemical Society, ACS Symposium Series*, 909: 1–8.

Shahidi, F. 1997. Natural antioxidants an overview. In: Shaihi, F., Editor, *Natural Antioxidants: Chemistry, Health Effects and Applications*, AOCS Press, Illinois, 1–11. Acces 15.08.2011. www.books.google.com.

Shibamoto, T., Kanazawa, K., Shahidi, F. and Chi-Tang Ho, C.-T. 2008. Functional Food and Health: An Overview. *Journal of the American Chemical Society. ACS Symposium Series*, 993: 13–17.

Stintzing, F.C. and Carle, R. 2004. Functional properties of anthocyanins and betalains in plants, food, and in human nutrition. *Trends in Food Science and Technology*, 15: 19–38.

Szajdek, A. and Borowska, E.J. 2008. Bioactive compounds and health-promoting properties of berry fruits: a review. *Plant Foods for Human Nutrition*, 63: 147–156.

Velioglu, Y.S., Mazza, G., Gao, L. and Oomah, B.D. 1998. Antioxidant activity and total phenolics in selected fruits, vegetables, and grain products. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 46: 4113–4117.

Verbeyst, L., Crombruggen, K.V., Van der Plancken, I., Hendrickx, M. and Van Loey, A. 2011. Anthocyanin degradation kinetics during thermal and high pressure treatments of raspberries. *Journal of Food Engineering*, 105: 513–521.

Wang, H., Cao, G. and Prior, R.L. 1997. Oxygen radical absorbing capacity of anthocyanins. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 45: 304–309.

Wang, H., Cao, G., and Prior, R. L. 1996. Total antioxidant capacity of fruits. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 40: 701–705.

Wang, S.Y. and Jiao, H. 2000. Scavenging capacity of berry crops on superoxide radicals, hydrogen peroxide, hydroxyl radical and singlet oxygen. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 48: 5677–5684.

Wang, S.Y. and Lin, H.-S. 2000. Antioxidant Activity in Fruits and Leaves of Blackberry, Raspberry, and Strawberry Varies with Cultivar and Developmental Stage. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 48: 140–146.

Wang, W-D. and Xu, S-Y. 2007. Degradation kinetics of anthocyanins in blackberry juice and concentrate. *Journal of Food Engineering*, 82: 271–275.

Waris, G. and Ahsan, H. 2006. Reactive oxygen species: role in the development of cancer and various chronic conditions. *Journal of Carcinogenesis*, 5: 1–8.

Wrolstad, R.E. 2004. Interaction of natural colors with other ingredients. Anthocyanin pigments-. Bioactivity and coloring properties. *Journal of Food Science*, 69: 419–425.

Wu, X., Beecher, G.R., Holden, J.M., Haytowitz, D.B., Gebhardt, S.E. and Prior, R.L. 2006. Concentrations of anthocyanins in common foods in the United States and estimation of normal consumption. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54: 4069–4075.

Wu, x., Beecher, G.R., Holden, J.M., Haytowitz, D.B., Gebhardt, S.E. and Prior, R.L. 2004. Lipophilic and hydrophilic antioxidant capacities of commonfoods in the United States. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52: 4026–4037.

Yılmaz, İ. 2010. Antioksidan içeren bazı gıdalar ve oksidatif stress. İnönü Üniversitesi Tıp Fakültesi Dergisi, 17: 143–153.

Yildiz, Ö. and Eydurhan, S.P. 2009. Functional components of berry fruits and their usage in food technologies. *African Journal of Agricultural Research*, 4: 422–426.

Young, I.S. and Woodside, J.V. 2001. Antioxidants in health and disease. *Journal of Clinical Pathology*, 54: 176–186.

Zafra-Stone, S., Yasmin, T., Bagchi, M., Chatterjee, A., Vinson, J.A. and Bagchi, D. 2000. Berry anthocyanins as novel antioxidants in human health and disease prevention. *Molecular Nutrition & Food Research*, 51: 675–683.

Zheng, W. and Wang, S.Y. 2003. Oxygen radical absorbing capacity of phenolics in blueberries, cranberries, chokeberries, and lingonberries. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51: 502–509.