

**T.C.
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ÇEŞİTLİ MEYVELERDEN YAPILMIŞ PEKMEZLERDEN HAZIRLANAN
EKSTRAKTLARIN ANTİOKSİDAN KAPASİTELERİNİN İNCELENMESİ**

KENAN DÖNMEZ

**YÜKSEK LİSANS
KİMYA ANABİLİM DALI**

TEMMUZ 2015

Tezin Başlığı: Çeşitli Meyvelerden Yapılmış Pekmezlerden Hazırlanan Ekstraktların Antioksidan Kapasitelerinin İncelenmesi.

Tezi Hazırlayan: Kenan DÖNMEZ

Sınav Tarihi: 24.07.2015

Sınav Jürisi Üyeleri

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Türkan KUTLU ...
İnönü Üniversitesi

Prof. Dr. İsmet YILMAZ ...
İnönü Üniversitesi

Prof. Dr. Fikret KARATAŞ ...
Fırat Üniversitesi

Yukarıda adı geçen tez, jürimizce değerlendirilerek Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Alaattin ESEN

Enstitü Müdürü

ONUR SÖZÜ

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “ Çeşitli meyvelerden yapılmış pekmezlerden hazırlanan ekstraktların antioksidan kapasitelerinin incelenmesi ” başlıklı bu çalışmanın bilimsel ahlak ve geleneklere aykırı düşecek bir yardıma başvurmaksızın tarafımdan yazıldığını ve yararlandığım bütün kaynakların, hem metin içinde hem de kaynakçada yöntemine uygun biçimde gösterilenlerden oluştuğunu belirtir, bunu onurumla doğrularım.

Kenan DÖNMEZ

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

ÇEŞİTLİ MEYVELERDEN YAPILMIŞ PEKMEZLERDEN HAZIRLANAN EKSTRAKTLARIN ANTİOKSİDAN KAPASİTELERİNİN İNCELENMESİ

Kenan Dönmez

İnönü Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

93 + 16 sayfa

2015

Danışman: Doç. Dr. Türkan KUTLU

Bu çalışmada pekmez örneklerinin metanol, etanol ekstraktları hazırlanmıştır. Bu ekstraktların antioksidan kapasitesiteleri incelenmiştir. Bu ekstraktların antioksidan kapasitesiteleri farklı yöntemler kullanılarak ölçüm yapılmıştır. Bu çalışmada indirgeme gücü, serbest radikal süpürme gücü, hidrojen peroksit süpürme gücü, DPPH, ABTS radikal süpürme aktivitesi, Deoksiriboz yöntemi ve β -karotene beyazlatma yöntemiyle belirlenmiştir. Pekmez çeşitlerinin metanol, etanol ekstraktlarının fenolik madde içerikleri Folin-Ciocalteu metoduna göre hesaplanmıştır. Pekmezlerin antioksidan aktivite tayinleri standart antioksidan olarak bilinen BHT, troloks, askorbik asit standartlarına göre karşılaştırma yapılmıştır. Pekmez çeşitlerinin metanol, etanol ekstraktları fenolik madde içerikleri gallik asit eşdeğerine (mg GAE/kg Pekmez) göre hesaplanmıştır. Elde edilen ekstraktlarda bulunan değerler hesaplanmıştır. Daha sonra ekstraktan taze pekmez değerine geçilerek değerler 1 kg pekmezde bulunan g fenolik madde miktarı değeri olarak verilmiştir. En yüksek fenolik madde miktarı harnup pekmezinde bulunmuştur. Pekmez çeşitlerinin yüksek fenolik madde miktarına sahip olduğu buna paralel olarak yüksek antioksidan aktivite gücü gösterdiği bu çalışmayla ortaya kondu.

Anahtar Kelimeler: Antioksidan aktivite, polifenol, radikal

ABSTRACT

M. Sc. Thesis

INVESTIGATION OF EXTRACT OF MOLASSES WITH MADE OF VARIETY FRUITS EFFECT ON ANTIOXIDANT CAPASİTY

Kenan DÖNMEZ

Inonu University
Institute of Natural Sciences
Department of Chemistry

93 + 16 page

2015

Supervisor: Assoc. Prof. Türkan KUTLU

In this study, methanol, ethanol extracts of molasses were analysed. These extracts were studied for antioxidant capacity. The antioxidant capacity of these extracts were evaluated using different antioxidant tests, including reducing power, free radical scavenging, hydrogen peroxide scavenging, DPPH and ABTS radikal scavenging, deoxyribose assay and β -Carotene bleaching assay. The content of total phenolic compounds in the methanol, ethanol extracts of molasses was determined using Folin-Ciocalteu reagent. The antioxidant capacity compared with standart antioxidants BHT, trolox, ascorbic acid. methanol and ethanol extracts of molasses, total phenolic compounds in the molasses extracts (methanol, ethanol) were determined as gallic acid equivalent (mg GAE/kg molasses). Values obtained of extracts were determined by content of 1 g molasses. All of molasses were contained excessively phenolic compound and excessively antioxidant activity capability.

Keywords: Antioxidant activity, polyphenol, radical

TEŞEKKÜR

Bu çalışmada önemli katkılarından dolayı öncelikle danışmanım Doç. Dr. Türkan KUTLU'ya ve yardımlarını esirgemeyen Prof. Dr. İsmet YILMAZ'a ve değerli hocam Doç. Dr. Burhan ATEŞ ve arkadaşım Merve Gökşin KARAASLAN'a, grafik çiziminde yardımcı olan İsmet MİNAZ ve Samet ÖZDEMİR'e, tez aşamasında yardımlarından dolayı arkadaşım Kasım TAKIM'a ve Fen Bilimleri Enstitüsü sekreteri Sevinç TERTEMİZ'e ve enstitü çalışanlarına teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
TABLOLAR DİZİNİ	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xiii
1. GİRİŞ	1
1.1. Ülkemizde Pekmez Üretiminin Tarihçesi	3
1.2. Pekmez Türleri	7
1.2.1. Andız Pekmezi	7
1.2.2. Keçiboynuzu Pekmezi	8
1.2.3. Dut Pekmezi	9
1.2.4. Üzüm Pekmezi	10
1.2.5. Fabrikalarda Pekmez Üretimi	12
1.3. Serbest Radikaller ve Reaktif Oksijen Türleri	13
1.3.1. Serbest Radikallerin Oluşum Faktörleri	14
1.3.2. Serbest Radikal Oluşumunu Artıran Faktörler	14
1.3.3.1. Süperoksit Radikali ($O_2^{\cdot}$)	15
1.3.3.2. Hidrojen Peroksit	16
1.3.3.3. Hidroksil Radikali ($OH^{\cdot}$)	17
1.3.3.4. Singlet Oksijen	17
1.4. Serbest radikallerin biyolojik hedefleri	18
1.4.1. Serbest Radikallerin Membran Lipitlerine Etkileri	18
1.4.2. Serbest Radikallerin Proteinler Üzerine Etkileri	19

1.4.3.	Serbest Radikallerin DNA Üzerine Etkileri	22
1.5.	Oksidatif Stres ve Hastalıklar	28
1.6.	Antioksidanlar	31
1.7.	Sentetik Antioksidanlar	32
1.8.	Doğal Antioksidanlar	36
1.8.1.	Fenolik Maddeler	36
1.8.2.	Fenolik bileşiklerin kimyasal yapısı	36
1.8.3.	Fenolik Maddelerin İnsan Sağlığı Üzerine Etkisi	41
2.	KAYNAK ÖZETİ	43
3.	MATERYAL ve YÖNTEMLER	48
3.1.	Materyal	48
3.1.1.	Araç Gereçler	48
3.1.2.	Kimyasallar	48
3.2.	Pekmez Örneklerinin Temin Edilmesi ve Ekstraktın Hazırlanması	49
3.2.1.	Stok çözeltilerin Hazırlanması	50
3.3.	Antioksidan Aktivite	51
3.3.1.	İndirgeme Gücü Tayini	51
3.3.2.	DPPH Radikal Süpürme Aktivitesi Tayini	51
3.3.3.	ABTS Radikal Süpürme Aktivitesi Tayini	52
3.3.4.	H ₂ O ₂ Süpürme Kapasitesi Tayini	53
3.3.5.	Deoksiriboz Yöntemi	54
3.3.6.	β-Karoten Beyazlatma Yöntemi	55
3.3.7.	Toplam Fenolik Bileşik Tayini	56
4.	ARAŞTIRMA BULGULARI	58
4.1.	İndirgeme Gücü Tayini Sonuçları	58
4.1.1.	Metanol Ekstraktları İndirgeme Gücü Tayini Sonuçları	58
4.1.2.	Etanol Ekstraktları İndirgeme Gücü Tayini Sonuçları	59

4.2.	DPPH Radikal Süpürme Aktivitesi Tayini Sonuçları	60
4.2.1.	Metanol Ekstraktları DPPH Radikal Süpürme Aktivitesi Tayini Sonuçları	60
4.2.1.	Etanol Ekstraktları DPPH Radikal Süpürme Aktivitesi Tayini Sonuçları	61
4.3.	ABTS Radikal Giderme Aktivitesi Tayini Sonuçları	62
4.3.1.	Metanol Ekstraktları ABTS Radikal Giderme Aktivitesi Tayini Sonuçları	62
4.3.2.	Etanol Ekstraktları ABTS Radikal Giderme Aktivitesi Tayini Sonuçları	63
4.4.	H ₂ O ₂ Radikal Süpürme Tayini Sonuçları	64
4.4.1.	Metanol Ekstraktları H ₂ O ₂ Radikal Süpürme Tayini Sonuçları	64
4.4.2.	Etanol Ekstraktları H ₂ O ₂ Radikal Süpürme Tayini Sonuçları	65
4.5.	Deoksiriboz Yöntemi OH Süpürme Tayini Sonuçları	66
4.5.1.	Deoksiriboz Yöntemi Metanol Ekstraktı OH Süpürme Tayini Sonuçları	66
4.5.2.	Deoksiriboz Yöntemi Etanol Ekstraktı OH Süpürme Tayini Sonuçları	67
4.6.	β -Karoten Beyazlatma Yöntemi Sonuçları	68
4.6.1.	Metanol Ekstraktları β -Karoten Beyazlatma Yöntemi Sonuçları	68
4.6.2.	Etanol Ekstraktları β -Karoten Beyazlatma Yöntemi Sonuçları	69
4.7.	Toplam Fenolik Madde Tayini	70
4.7.1.	Metanol Ekstraktları Toplam Fenolik Madde Tayini	70
4.7.2.	Etanol Ekstraktları Toplam Fenolik Madde Tayini	71
5.	SONUÇ ve TARTIŞMA	72
6.	KAYNAKLAR	80
	ÖZGEÇMİŞ	93

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Reaktif Oksijen Türleri Oluşumu ve Antioksidan Mekanizmaları	2
Şekil 1.2.1.1. Andız meyvesinin görünümü	7
Şekil 1.2.2.1. Harnup meyvesinin görünümü	8
Şekil 1.2.3.1. Dut meyvesinin görünümü	9
Şekil 1.2.4.1. Üzüm meyvesinin görünümü	10
Şekil 1.2.5.1. Fabrikalarda pekmez üretim aşamaları	12
Şekil 1.3.1. Reaktif oksijen türleri	13
Şekil 1.4.1.1. Lipid peroksidasyonunun mekanizması	19
Şekil: 1.4.2.1. Hipokloröz asit ile amino asit kalıntılarının oksidasyon ürünleri	20
Şekil: 1.4.2.2. Peroksi nitrit (ONOO-) ile amino asit kalıntılarının oksidasyon ürünleri	21
Şekil:1.4.2.3. Hidroksil radikali ile amino asit kalıntılarının oksidasyon ürünleri	22
Şekil: 1.4.3.1. Hidroksil radikalının DNA üzerinde etki ettiği bölgeler	23
Şekil: 1.4.3.2. Guaninin hidroksil radikali ile reaksiyonu	24
Şekil: 1.4.3.3. Guaninin C8-OH-adduct radikalının reaksiyonu ile 8-OH-Guanin ve Fappy Guanin oluşumu	24
Şekil: 1.4.3.4. Timinin hidroksil radikali ile reaksiyonu	25
Şekil: 1.4.3.5. Oksidatif olarak indüklenmiş başlıca DNA bazlarının yapısı	26
Şekil: 1.4.3.6. Oksidatif olarak indüklenmiş başlıca DNA'nın 2'-deoksiriboz şekerinin yapıları	27
Şekil 1.6.1.1. Antioksidanların Şematik Gösterimi	31
Şekil 1.7.1.1. C Vitamininin kimyasal yapısı	33

Şekil 1.7.2.1. α -tokoferolün kimyasal yapısı	33
Şekil 1.7.3.1. β -karotenin kimyasal yapısı	34
Şekil 1.7.4.1. Troloks' un kimyasal yapısı	34
Şekil 1.7.5.1. BHT' nin kimyasal yapısı	35
Şekil 1.7.6.1. Gallik asitin molekül yapısı	35
Şekil 1.8.4.1. Flavonoidlerin Temel Yapısı	38
Şekil 1.8.5.1. Antosiyanidinlerin genel yapısı	39
Şekil 1.8.6.1. Kateşinlerin genel yapısı	39
Şekil 1.8.7.1. Genistein ve Daidzein'in molekül yapısı	40
Şekil 1.8.8.1. Kuersetin'in molekül yapısı	40
Şekil 3.3.2.1. DPPH radikalının indirgenmesi	52
Şekil 3.3.3.1. ABTS'nin kimyasal yapısı	53
Şekil 3.3.4.1. Deoksiriboz metodu ile TBA-MDA kompleksinin oluşumu	55
Şekil: 3.3.5.1. Gallik asit grafiği	57
Şekil 4.1.1.1. Pekmez örneklerinin metanol ekstraktları İndirgeme Gücü antioksidan aktivite ölçüm testi karşılaştırmalı grafiği.	58
Şekil 4.1.2.1. Pekmez örneklerinin etanol ekstraktları İndirgeme Gücü antioksidan aktivite ölçüm testinin karşılaştırmalı grafiği.	59
Şekil 4.1.2.2. Pekmez örneklerinin metanol-etanol ekstraktları ve BHT'nin İndirgeme Gücü antioksidan aktivite ölçüm testinin karşılaştırmalı grafiği.	59
Şekil 4.2.1.1. Pekmez örneklerinin metanol ekstraktları DPPH Radikal Süpürme Gücü karşılaştırmalı grafiği.	60
Şekil 4.2.2.1. Pekmez örneklerinin etanol ekstraktları DPPH radikal süpürme gücü karşılaştırmalı grafiği.	61
Şekil 4.2.2.2. Pekmez örneklerinin metanol-etanol ekstraktları ve BHT'nin DPPH radikal süpürme gücü karşılaştırmalı grafiği.	61

Şekil 4.3.1.1. Pekmez örneklerinin metanol ekstraktları ABTS Radikal Giderme Gücü karşılaştırmalı grafiği.	62
Şekil 4.3.2.1. Pekmez örneklerinin etanol ekstraktları ABTS Radikal Giderme Gücü karşılaştırmalı grafiği.	63
Şekil 4.3.2.2. Pekmez örneklerinin metanol-etanol ekstraktları ve Troloksun ABTS Radikal Giderme Gücü karşılaştırmalı grafiği.	63
Şekil 4.4.1.1. Pekmez örneklerinin metanol ekstraktları H ₂ O ₂ Radikal Süpürme Aktivitesi karşılaştırmalı grafiği.	64
Şekil 4.4.2.1. Pekmez örneklerinin etanol ekstraktları H ₂ O ₂ Radikal Süpürme Aktivitesi karşılaştırmalı grafiği.	65
Şekil 4.4.2.2. Pekmez örneklerinin metanol-etanol ekstraktları ve Askorbik Asitin H ₂ O ₂ Radikal Süpürme Aktivitesi karşılaştırmalı grafiği.	65
Şekil 4.5.1.1. Pekmez örneklerinin metanol ekstraktları Deoksiriboz Yöntemi ile OH Radikal Süpürme Gücü karşılaştırmalı grafiği.	66
Şekil 4.5.2.1. Pekmez örneklerinin etanol ekstraktları Deoksiriboz Yöntemi ile OH Radikal Süpürme Gücü karşılaştırmalı grafiği.	67
Şekil 4.5.2.2. Pekmez örneklerinin metanol-etanol ekstraktları ve BHT'nin Deoksiriboz Yöntemi ile OH Radikal Süpürme Gücü karşılaştırmalı grafiği.	67
Şekil 4.6.1.1. Pekmez örneklerinin metanol ekstraktları β-Karoten Beyazlatma Yöntemi karşılaştırmalı grafiği.	68
Şekil 4.6.1.2. Pekmez örneklerinin metanol ekstraktları β-Karoten Beyazlatma Yöntemi (15-90 dk) aralığında karşılaştırmalı grafiği.	68
Şekil 4.6.2.1. Pekmez örneklerinin etanol, ekstraktları β-Karoten Beyazlatma Yöntemi karşılaştırmalı grafiği.	69
Şekil 4.6.1.2. Pekmez örneklerinin etanol ekstraktları β-Karoten Beyazlatma Yöntemi(15-90 dk) aralığında karşılaştırmalı grafiği.	69

Şekil 4.7.1.1. Pekmez örneklerinin metanol ekstraktlarının fenolik madde miktarı karşılaştırmalı grafiğı.	70
Şekil 4.7.2.1. Pekmez örneklerinin etanol ekstraktlarının fenolik madde miktarı karşılaştırmalı grafiğı.	71
Şekil 4.7.2.2. Pekmez örneklerinin metanol-etanol ekstraktlarının fenolik madde miktarı karşılaştırmalı grafiğı.	71

TABLO DİZİNİ

Tablo 1.1. Pekmez örneklerinin bileşimi	11
Tablo 1.2. Pekmezde Ölçülen Bazı Parametreler	11
Tablo 1.8.3.1. Fenolik Asitlerin Kimyasal Yapı Gösterimi	37
Tablo: 1.9.1. Antioksidanlar ve uygulama alanları	42

SİMGELER ve KISALTMALAR

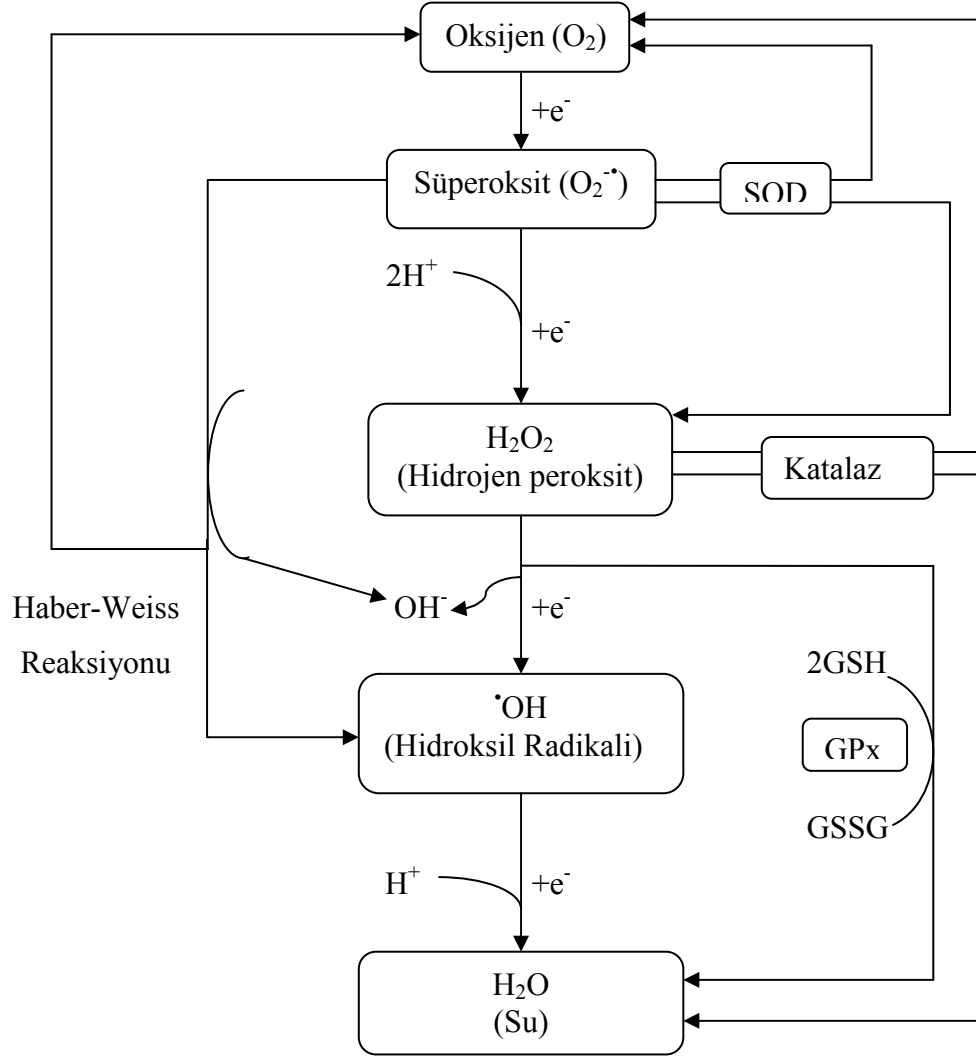
LDL	Düşük yoğunluklu lipoprotein
DPPH	2,2-difenil-1-pikrilhidrazil
$O_2^\bullet$	Süperoksit radikali
$^1O_2$	Singlet oksijen
$HO^\bullet$	Hidroksi radikali
$HO_2^\bullet$	Hidroperoksi radikali
HNO_2	Nitroz asit
$ROO^\bullet$	Peroksi radikali
$RO^\bullet$	Alkoksi radikali
ABTS	2,2-azinobis-3-etilbenzotiazolin-6-sülfonik asit
BHA	Bütillenmiş hidroksianisol
TCA	Trikloro asetik asit
DNA	Deoksiribonükleik asit
EDTA	Etilen diamin tetra asetik asit
H_2O_2	Hidrojen peroksit
HIV	İnsan bağışıklık yetmezlik virüsü
OH^-	Hidroksil
Troloks	6-Hidroksil-2.5.7.8-Tetrametil Kromon-2-Karboksilik asit
HPLC	Yüksek Basıncılı Sıvı Kromatografisi
ROT	Reaktif oksijen türleri
UV	Ultraviyole
GAE	Gallik asit eşdeğeri
^{0} Briks	Suda çözünür kuru madde
IC_{50}	% 50 inhibisyon konsantrasyonu
MDA	Malondialdehit

TAEC	Troloks eşdeğeri
AAE	Askorbik asit eşdeğeri
FRAP	Demir süpürme antioksidan gücü
ORAC	Oksijen radikali absorplama kapasitesi
FL	Floresein
NER	Nükleotit eksizyon tamiri
BER	Baz eksizyon tamiri
ArO [•]	Ariloksi radikali
L [•]	Lipit radikali
LO [•]	Alkoksil radikali
LOO [•]	Lipid Peroksil radikali
LOOH	Lipid peroksit
SOD	Süperoksit Dismutaz
NADPH	β - Nikotinamid adenin dinükleotit 3'-fosfat
HOCl	Hipokloröz asit
LH	Yağ asiti
GSH	Glutatyon (indirgenmiş)
GSSG	Glutatyon (yükseltgenmiş)
GPx	Glutatyon Peroksidaz
Tyr	Tirozin
Trp	Triptofan
Phe	Fenil alanin
His	Histidin
Met	Metiyonin
Cys	Sistein
RSG	Radikal süpürme gücü
BH ₄	Tetrahydrobiopterin

1. GİRİŞ

Gıda maddeleri çeşidine bağlı olarak insan sağlığına yararlı (fonksiyonel) ve zararlı (toksik) bazı bileşenleri içermektedir [1-2]. Biyolojik düzenleyici rolleri ve besleyiciliğinin yanı sıra insan sağlığına olumlu katkıda bulunan fonksiyonel bileşenlerden en önemlilerini antioksidanlar oluşturmaktadır [3-8]. Antioksidanlar, gıdaları ve gıdaları tüketen insanları reaktif oksijen ve nitrojen türleri gibi serbest radikallerin oksidatif zararlarına karşı koruyan kimyasallardır. Antioksidan bileşenlerin en önemli kaynakları ise bitkisel gıdalardır. Bundan dolayı diyetle alınan antioksidanlar genellikle fitokimyasal antioksidanlar olarakta adlandırılmaktadır. Gıdaların yapısında doğal olarak bulunan antioksidan bileşenler; serbest radikal bağlayıcı, indirgen ajan, metal şelatlayıcı veya singlet oksijen tutucu mekanizmalardan bir veya birkaçı yoluyla antioksidan etkilerini gösterirler [9].

Antioksidanlar vücut içerisinde, reaktif etki gösteren serbest radikaller ile savaşırlar. Serbest radikaller nötralize edilemediklerinde insan vücuduna ciddi hasar verebilirler. Teknolojinin gelişmesinin sonucunda oluşan çevre kirliliği, sigara, UV gibi, pek çok etkenden dolayı toksik maddelerden etkileniriz. Bu olumsuz faktörlerin sonucunda vücutta serbest radikallerin üretimi hızlanmaktadır. Buna bağlı olarak birçok hastalık ortaya çıkmaktadır. Bu hastalıklardan ilk sırada genetik hastalıklar oluşmaktadır. Bu hastalıklara karşı çözüm üretebilme, öncelikle bu hastalıkların meydana gelmesini engellemekle gerçekleşebilir. Bunun için hastalık tedavisinde kullanılan ilaçların yerine alınan besinler daha fazla önemli olmaktadır. Serbest radikallerin zararlı etkilerini engelleyen ve gıdalarda bulunması gerekli olan C vitamini ve E vitamini kanser ve kalp hastalıklarının oluşmasını önlemektedir [10]. Yapılan bazı çalışmalarda meyve ve sebze tüketimi ile belirli kanser ve kalp hastalıklarının oluşumu arasında ters orantılı ilişki olduğu gösterilmiştir [11]. Özellikle, meyve ve sebzelerde yaygın olarak bulunan flavonoidler güçlü antioksidan aktivite göstermektedirler [12]. Meyve sebzelerde bulunan antioksidanların sentetik antioksidanlardan daha az zararlı etkiye sahip olduğu düşünülmektedir. BHT, BHA sentetik antioksidanların akciğer hasarına sebep oldukları ve kanserojenik etkiye sahip oldukları tahmin edilmektedir. Doğal antioksidanca zengin meyve ve sebzelerin bol miktarda tüketimi ile kalp hastalıkları ve kanser riskini azalttığı bilinmektedir [13].



Şekil 1.1. Reaktif Oksijen Türleri Oluşumu ve Antioksidan Mekanizmaları [14].

Reaktif oksijen türleri farklı biyolojik etkiler tarafından farklı formlara dönüşür. Moleküler oksijenin azalması ve ya suyun oksidasyonu sayesinde değişik formlara dönüşür. Bunlar süperoksit ($O_2^{\bullet -}$), Hidrojen peroksit (H_2O_2) ve Hidroksil radikali ($OH^{\bullet}$) biyolojik sistemlerde önemli serbest radikal türleridir [15]. Serbest radikaller özellikle reaktif oksijen türleri hastalık oluşumunda önemli etkiye sahip olduğu düşünülmektedir. Düşük yoğunlukta lipoprotein kalp hastalıkları ve ateroskleroz oluşumunda çok önemli rol oynar. Serbest radikaller ve reaktif oksijen türlerinin hasarı doğrudan kanser hastalığı ile ilişkilidir. Hasar genellikle endojen antioksidanlar tarafından azaltılır. Besinlerden alınan besleyici elementler hastalıkları önlemede önemlidir. Reaktif oksijen türleri tarafından meydana gelen hasar insan hayatı boyunca devam eder. Yaşlanma ve kanser hastalığının önemli bir sebebidir [16].

1.1. Ülkemizde Pekmez ve Pekmez Üretiminin Tarihçesi

Pekmez, TSE'nin ilgili standardında; "Dut ve incir pekmezi, taze veya kuru üzüm, dut ve incir ekstraktının asitliğini azaltmaksızın veya kalsiyum karbonat veya sodyum karbonat ile asitliği azaltılarak, tanen, jelatin veya uygun enzimlerle durultulur. Sonra tekniğine uygun olarak vakum altında veya açıkta koyulaştırılması ile elde edilen koyu kıvamlı; bal, çöven, süt, süt tozu, yumurta akı gibi maddeler ilavesiyle karıştırılarak üretilen bir gıda maddesidir" [17,18]. Geleneksel gıdalarımızdan olan pekmez, çabuk bozulabilen meyvelerin geleneksel yöntemler kullanılarak işlenmesi, içerdiği şeker miktarının % 18-20'den % 60-75'e getirilerek dayanıklı hale dönüşmesiyle hazırlanmaktadır [19-23]. Taze veya kurutulmuş üzüm, dut, incir, elma, erik, keçiboynuzu, karpuz ve şeker kamışı gibi şeker ihtiva eden ürünlerden pekmez üretilmektedir. Her pekmez çeşidi üretildiği meyvenin ismiyle adlandırılır. Pekmezin bileşimi ve üretim şartları, üretildiği meyveye göre değişebilmektedir [24,25].

Pekmez ile ilgili Türkçe yazılı kaynak ancak 1940'lı yıllarda yazılmaya başlanmıştır. 1940 yılında "Üzüm pekmezleri üzerine teknik araştırmalar" başlıklı bir araştırma yapılarak geleneksel pekmez üretim yöntemleri belirtilmiş ve değişik bölgelerden sağlanmış olan pekmez örneklerinin bileşimleri araştırılmıştır. 1940'lı yıllardan sonra şeker darısı, şeker pancarı, karpuz ve üzüm pekmezleri üzerine yapılmış olan bazı araştırmalar vardır. Daha sonra pekmezin beslenmedeki önemi kavranmış olduğundan bu konu üzerinde yapılan çalışmalar artmış ve son 10-15 yıl içerisinde birçok üniversitede bu konuyla ilgili yayınlar yapılmış olup araştırmalar halen devam etmektedir [19-26]. Tüketilen birçok besinde sağlığa yararlı olan doğal kimyasal maddeler bulunmaktadır. Bu besinler yüzyıllardır çeşitli toplumlar tarafından, içindeki etkin maddenin yapısı bilinmeden, hastalıklardan korunma ya da tedavi amacıyla kullanılmışlardır. Son yıllarda bu maddelerin yapısı ortaya çıkarılmaya ve etki mekanizmaları bulunmaya başlamıştır. Sebze-meyve, tahıl ve kuru baklagiller gibi bitkisel besinlerde doğal olarak bulunan bu maddelere fotokimyasal maddeler adı verilmektedir [27,28]. İyonize edici radyasyonun etkisiyle ve fotosentez ve solunum olayları sırasındaki elektron transferleri sırasında "serbest radikal" adı verilen yapılar oluşur [29,30]. Serbest radikaller; paylaşılmamış elektrona sahip ve bundan dolayı da reaktivitesi oldukça yüksek olan moleküllerdir. Bu moleküller çevrelerinde bulunan lipidler, nükleik asitler ve proteinler gibi

biyomoleküllere saldırarak oksidatif zarar adı verilen hasarlara neden olur [31]. Canlılarda serbest radikallerin oluşturacağı bu hasarı gidermek üzere görev yapan antioksidan savunma sistemleri de mevcuttur. Bu savunma sistemi enzimatik ve nonenzimatik olabilir. Süperoksit dismutaz (SOD) gibi enzimlerle serbest radikaller giderildiği gibi, askorbik asit karotenoidler ve fenolik bileşikler gibi moleküller de serbest radikallerin yok edilmesine yardımcı olurlar [32]. İnsan beslenmesi bakımından antioksidanlarca zengin gıdaların günlük diyetinde tuttuğu yer oldukça önemlidir. Yukarıda bahsi geçen antioksidan bileşikler bakımından meyve ve sebzeler oldukça zengin bir içeriğe sahiptir [33]. Buna bağlı olarak hücre oksidasyonuna karşı koruyucu etki gösterirler ve gıdalarda oksidatif bozulmayı önler yada geciktirirler. Meyve sebzelerdeki antioksidatif etkiye sahip olan maddeler; polifenoller, flavonoidler, lif, linoleik asidin konjuge izomerleri, D limolene, galat, epigallokateşin, soya proteini, izoflavononlar, A, B, C, E vitaminleri, tokoferoller, Ca, Se, klorofil, sülfidler, kateşin ve ürik asittir [34]. Bütün bitki metabolizmalarında, sekonder metabolit olarak bulunan ve bitkilerin kendilerini bazı zararlılara karşı korumada rolleri olduğu sanılan çok sayıda farklı nitelik ve miktarlarda çeşitli fenolik bileşikler bulunmaktadır [35]. Bitkilerin ikincil metabolizma ürünleri olarak tanımlanan fenolik bileşikler bitkilerde en yaygın bulunan maddeler grubu olup, günümüzde binlerce fenolik bileşiğin yapısı tanımlanmıştır [36]. Bunlara ilave olarak yeni tanımlanan fenolikler eklenmektedir [35]. Fenolik bileşikler bitkilerin meyve, sebze, tohum, çiçek, yaprak, dal ve gövdelerinde bulunabilirler [37-39]. Fenolik bileşikler, fenolik asitler ve flavonoidler olmak üzere iki gruba ayrılırlar. Flavonoidler, bitkisel çayların, meyve ve sebzelerin doğal yapılarında bulunan polifenolik antioksidanlardır. Fenolik bileşiklerin bir kısmı meyve ve sebzelerin lezzetinin oluşmasında, özellikle ağızda acılık ve burukluk gibi iki önemli tat unsurunun oluşmasında etkilidirler. Bir kısmı ise meyve ve sebzelerin sarı, sarı-esmer, kırmızı-mavi tonlardaki renklerinin oluşmasını sağlamaktadırlar. Meyve ve sebzelerin işlenmelerinde enzimatik esmerleşme gibi değişik sorunlara da neden olmaktadır. Bu özellikler meyve ve sebzeler ile bunlardan elde edilen ürünler için son derece önemlidir [35-42]. Meyveler, özellikle içerdikleri fenolik bileşiklerin antioksidatif ve antimikrobiyal etkilerine bağlı olarak sağlık üzerine olumlu etkilerinden dolayı fonksiyonel gıda olarak değerlendirilmektedir [43]. Fenolik bileşiklere, beslenme fizyolojisi açısından olumlu etkileri nedeniyle "biyo flavonoid" adı da verilmektedir. [35]. Gıda bileşeni olarak fenolik bileşikler; enzim

inhibisyonuna neden olmaları ve değişik gıdalarda kalite kontrol kriteri olmaları gibi özellikleriyle önemlidirler [35-43]. Bitkisel antioksidanların beslenmedeki önemi son yıllarda bilim adamları tarafından çok yaygın olarak işlenen bir konudur. Özellikle bu grup besinlerdeki fenolik bileşikler, karotenoidler ve tokoferoller gibi minör gruplar yoğun olarak araştırılmaktadır.

Canlı organizma, serbest radikallerin etkisinden korunabilmesi için antioksidatif korunma sistemine sahip olduğu bilinmektedir. Bazı durumlarda antioksidatif koruyucu sistem iyi çalışmaz bunun sonucunda serbest radikallerin vücutta fazlalaştığı görülür. Serbest radikallerin vücutta artması sonucunda vücutta bazı hasarlar oluşur. Serbest radikallerin miktarı arttıkça sırasıyla yaşlanma hızlanır, hücre ölümü, doku ölümü daha sonra beyin damarlarında hasar oluşur [44]. Aerobik organizmalarda oksijen kullanımının doğal sonucu olarak reaktif oksijen türleri (ROT) meydana gelmektedir. Başta mitokondriyal elektron transportu olmak üzere ksenobiyotik metabolizması, fagositik aktivasyon, çeşitli sentez ve bozunma reaksiyonlarında ROT oluşmakta ve prooksidan/antioksidan dengenin prooksidanlar lehine kayması sonucunda gelişen oksidatif stres, çeşitli mekanizmalar ile biyomoleküllere hasar vermektedir [45]. Stabil bir molekül olan DNA da lipidler, karbohidratlar ve proteinler gibi kendiliğinden kimyasal oksidatif hasara uğrayabilmektedir. ROM (reaktif oksijen metabolitleri) oluşumundaki artış, antioksidan enzim düzeylerindeki azalma ve/veya DNA onarım mekanizmalarında defekt olması oksidatif DNA hasarının artmasına yol açmaktadır [45]. Oksidatif hasara bağlı olarak DNA'da, tek ve çift dal kırıkları, abazik alanlar, baz modifikasyonları (baz katılımı, bazlarda yeniden düzenlenme), şeker hasarı meydana gelebilir veya DNA ile protein arasında çapraz bağlanma olabilir [45-46]. Bu lezyonlardan bazıları fizyolojik koşullarda da oluşabilmektedir [47]. Son zamanlarda dietle alınan antioksidanların reaktif oksijen türlerini inhibe edebilme yeteneği üzerinde odaklanılmıştır. Eksojen antioksidanların serbest radikalleri süpürme gücüne sahip olduğu bilinmektedir. Antioksidanlar hücresel savunmayı arttırabildiği ve hücresel bileşenlerin oksidatif hasara uğramasını önlediği anlaşılmıştır [48]. Oksidatif DNA hasarı sonucunda memeli hücrelerinde modifikasyon gerçekleşir. Oksidatif hasar sonucunda kanser, yaşlanma, diabet gibi hastalıklar meydana gelir. DNA hasarında memeli hücrelerinde NER (Nükleotit eksizyon tamiri) ve BER (Baz eksizyon tamiri) farklı tamir mekanizmaları kullanılır. DNA hasarında biomarker 8

hidroksi guanin molekülüdür [49]. Kanser için DNA hasarının biomarker olduğu bilinmektedir [50].

1.2. Pekmez Türleri

1.2.1. Andız Pekmezi

Andız Cupressaceae familyasının *Juniperus drupacea* L. Türüne ait çok yıllık bir bitkidir [51]. Andız, Akdeniz Bölgesi'nde Toros Dağları  zerindeki bazı bölgelerde yeti ir. Andız ağacının kozalakları iki yılda olgunla maktadır. Olgunla an bu kozalakların etli kısımlarından pekmez yapılmaktadır [52]. Meyvenin etli kısımları 1/3 (meyve/su) oranında olacak miktarda alınır. Suda     nen maddeleri ekstrakte edilir. Elde edilen ekstraktlar kaynatılarak pekmez elde edilir. Andız meyveleri üzerinde yapılan fiziksel ve kimyasal çalışmada meyvenin  eker ve mineral madde bakımından zengin olduğu bilinmektedir. Andız pekmezinin içeriğinde bulunan  eker ve mineral madde miktarının hanup, üzüm ve dut pekmezinden daha az olduğu ve içeriğinde bulunan  ekerin çoktan aza doğru fruktoz, sakaroz ve glukozdan oluştuğu tespit edilmiştir. Andız pekmezi buruk bir tada sahiptir. Bunun sebebi yapısında bulunan polifenollerden kaynaklandığı d    nmektedir. Andız pekmezi yöre halkı tarafından çok faydalı besin olarak bilinir. Astım ve hemeroide iyi geldiği bilinmektedir [53].



Şekil 1.2.1.1. Andız meyvesinin görünümü

1.2.2. Keçiboynuzu Pekmezi

Keçiboynuzu (harnup), *Cerotonia siliqua* L. Cinsi içerisinde yer alan yeryüzünün bilinen en eski meyvelerinden biridir. Yavaş gelişir ve fakir topraklara adapte olur. Yüksek fenol ve polifenol içerir [54]. Akdeniz bölgesinde yayılmıştır [55]. Gıda endüstrisinde oldukça önemlidir. Genellikle şeker, sakız gibi gıda ürünlerinin üretiminde kullanılır [56]. Dünya keçiboynuzu meyvesi üretimi yaklaşık 310 bin ton olduğu tahmin edilmektedir. İspanya, İtalya, Portekiz, Fas, Yunanistan ve Kıbrıs başlıca üretilen ülkelerdir [54]. Türkiye’de meyve veren 304 bin keçiboynuzu ağacından ortalama 14 bin ton keçiboynuzu meyvesi üretilmektedir. Bu orana göre Türkiye % 5,9 üretim payı ile üretimde dünyada son sıralarda yer almaktadır. Ancak Türkiye ihracatçı ülkeler arasında % 9,2 oranındaki payı ile 4. sırada yer almaktadır [25]. Türkiye’de keçiboynuzu genellikle çerez, un, pekmez ve hayvan yemi olarak kullanılmaktadır. Son yirmi yıla kadar genellikle üretildiği bölgelerde tüketilen keçiboynuzu özellikle pekmez ve un üretimine başladıktan sonra tüm Türkiye’de tüketimi artmıştır. Keçiboynuzu meyvesinin şeker kamışından daha fazla miktarda şeker içerdiği bilinmektedir. Çekirdeği ayıklanmış keçiboynuzu meyvesinin ağırlıkça % 52’si şekerdir. Bundan dolayı pekmez ve konserve imalatı yapılabilen işletmelerde ürün olarak işlenmektedir. Gerek pekmez gerek un formundaki bu keçiboynuzu ürünlerinin insan sağlığı açısından yararı oldukça fazladır. Keçiboynuzu meyvesi içerdiği yüksek doğal şekerler, zengin mineral maddeler (özellikle çinko) ve vitaminler (A, B1, B2, B3, D, E) içermesinden dolayı, doğal güç ve besin kaynağıdır. Harnup meyvesinin yüksek sodyum ve potasyum içeriği sayesinde tansiyon, karaciğer ve akciğer üzerinde çok yaralı etkileri bulunmaktadır [57].



Şekil 1.2.2.1. Harnup meyvesinin görünümü

1.2.2. Dut Pekmezi

Dut bitkisi, Urticales takımının Morus cinsine dahildir. Dünyanın ılıman iklim bölgelerinde yetişir. Morus cinsinin 100 kadar türü tanımlanmıştır. Bu türlerden yaygın olarak 10-12 türün yetiştiği bilinmektedir. Farklı türleri vardır. Bunlar Morus alba, Morus rubra ve Morus nigra türleridir. Morus alba beyaz veya mor dut olarak bilinir. Meyveleri tatlı ve düşük asidik tat verir. Bozulmaya karşı dayanıklı olmadığından genellikle taze olarak tüketilir. Morus rubra, kırmızı dut olarak bilinir. Çok yüksek miktarda kuru madde miktarına sahiptir. Meyveleri tatlı ve düşük asidiktir. Morus nigra, siyah dut olarak bilinir. Olağanüstü bir renkli yapıya sahiptir. Meyveleri çok suludur. Çok düşük derecede asidik tada sahiptir [58]. Dut meyvesinin yetiştirilmesi ilk olarak yıllar önce Çin’de ipek böceği yetiştiriciliğinde kullanılmıştır. Hindistan’da, Afganistan ve Avrupa’da yıllardır, ipek böceği yetiştiriciliğinde kullanılmıştır [59]. Zengin antosiyanin ve antioksidan kaynağıdır [60-61]. Dut pekmezinin üretimi dutlar kaplara seçilir. Ayıklanır ve kaynatılmak için hazır hale geldikten sonra 20-30 kg dut için 8-10 L su eklenir. Su ve dut meyveleri homojen bir şekilde karıştırılır. Sonra kaynatılır, 5-6 saat kaynatıldıktan sonra süzülür ve süzöntü alınır, kurutulur ve pekmez elde edilir [20].



Şekil 1.2.2.1. Dut meyvesinin görünümü

1.2.3. Üzüm Pekmezi

Üzüm, *Vitis vinifera* L. Cinsine ait çok yıllık bir bitkidir. Diğer meyvelere oranla en fazla türe sahip olan meyve türleri arasında olduğu bilinmektedir. Üzümün 15,000 çeşidi vardır. Anavatanı anadolu olan üzüm çeşidi 1200'ün üzerindedir. Üzümün güçlü antioksidan özelliği E vitamininden 50, C vitaminiden ise 30 kat daha yüksektir. Sahip olduğu antioksidan özelliğinden dolayı insan sağlığı açısından faydalı olduğuna inanılmaktadır. Antioksidan ve antikanserojen olma özelliklerini taşımakta ve beyin hücrelerini korumaktadır. Üzümün yapısında bulunan antioksidanlar öğrenme eksikliği, hafıza problemleri ve yüksek tansiyon sorunlarında olumlu etki gösterdiği belirlenmiştir [62]. Üzümün birçok kronik hastalıklar üzerine pozitif etkilerinin belirlenmesi için araştırmalar yürütülmektedir [63]. Üzüm pekmezinin üretim aşamasında öncelikle üzüm meyveleri seçilir ve ayklanır. Taze üzümler ilk olarak yıkanır ve ezilir, sonra üzüm suyunu elde etmek üzere ezilmiş olan üzümler sıkılarak üzüm suyu elde edilir, daha sonra bu üzüm suyu, yaklaşık olarak % 90 kalsiyum karbonat içeren ve pekmez toprağı denilen bir toprak ilave edilerek kaynatılır. Kullanılan pekmez toprağı, üzüm suyunda doğal olarak bulunan tartarik ve malik asitleri kalsiyum tartarat ve kalsiyum malat ürünlerine dönüştürerek asitliği azaltmaktadır. Daha sonra ayırma ve arıtma işleminden sonra yaklaşık 65–68 °Brix değerine ulaşınca kadar kaynatılarak sıvı pekmez elde edilir [64-65].



Şekil 1.2.3.1. Üzüm meyvesinin görünümü

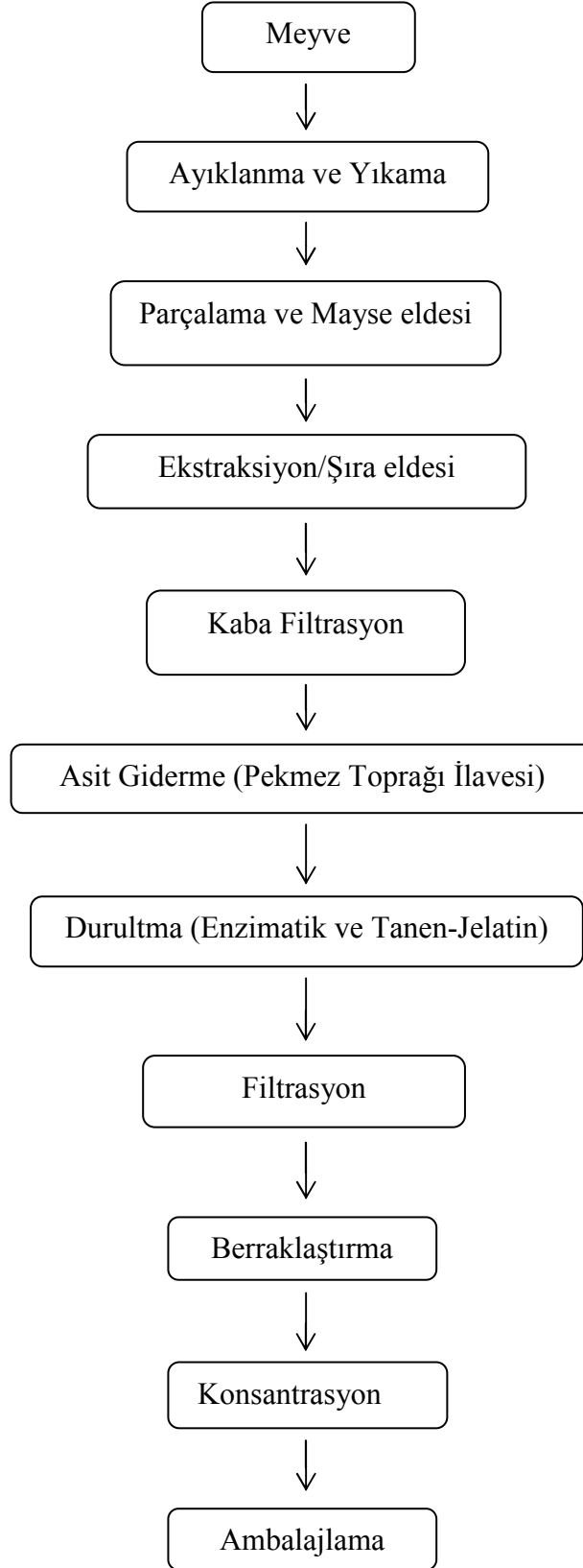
Tablo 1.1. Pekmez örneklerinin bileşimi [66].

Bileşen	Andız	Üzüm	Dut	Harnup
İnvert Şeker (%)	22,29	64,13	55,41	22,81
Sakkaroz (%)	12,68	-	8,02	41,3
Toplam Şeker (%)	34,97	64,13	60,12	41,30
Toplam Kuru Madde (%)	72,91	77,12	69,70	75,01
Çözünebilir Kuru Madde (%)	72,85	74,32	66,50	71,70
pH	5,31	5,26	5,49	5,35
Protein (%)	0,72	-	-	-
Lipid (%)	-	-	-	-
Toplam Kül (%)	3,79	3,72	1,88	1,45
K (mg/kg)	18,84	929	438	423
Ca (mg/kg)	1499,00	132,00	96,00	135,00
Mg (mg/kg)	843,80	73,00	67,00	50,00
P (mg/kg)	1445,00	78,00	54,00	55,00
Na (mg/kg)	35,50	33,00	52,00	14,00
Fe (mg/kg)	6,91	1,45	0,93	0,34
Cu (mg/kg)	3,73	0,39	0,44	0,36
Mn (mg/kg)	10,71	0,62	0,43	0,45
Zn (mg/kg)	12,79	0,12	0,48	0,12

Tablo 1.2. Pekmezde Ölçülen Bazı Parametreler [67].

Pekmez Çeşitleri	pH	% Toplam Kül Miktarı	⁰ Briks	Bağıl Viskozite
Dut (Şitoğlu)	4,95	2,62	74,50	2,26
Üzüm (Şitoğlu)	5,11	2,45	71,25	1,56
Andız (Şitoğlu)	5,07	1,86	68,70	1,49
Harnup (Şitoğlu)	5,24	1,22	69,00	1,35

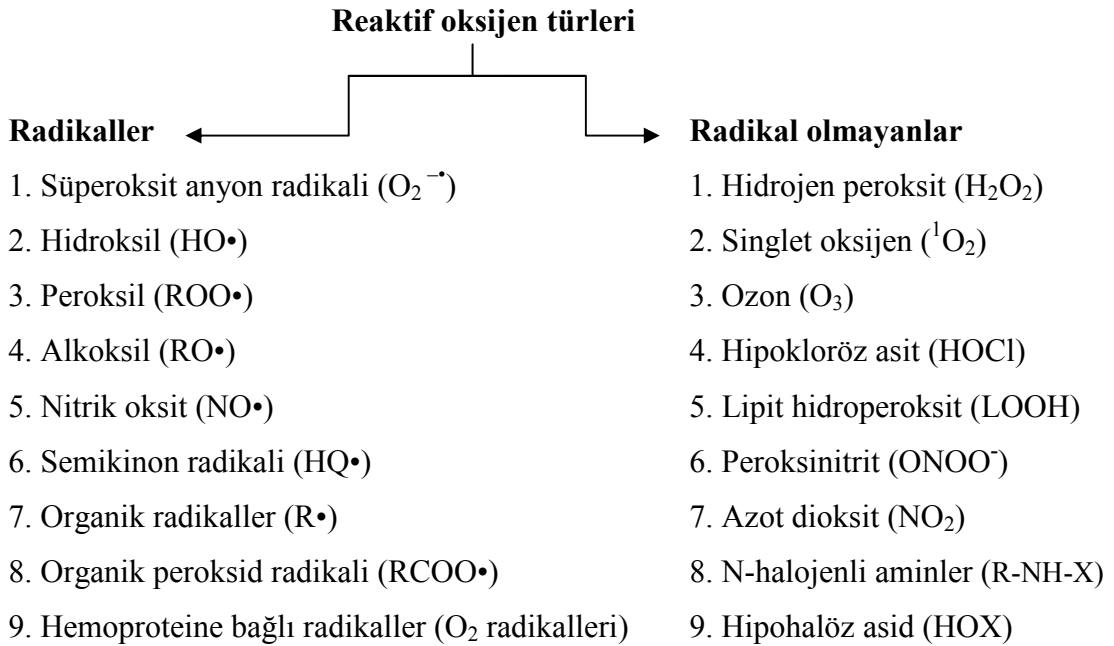
1.2.5. Fabrikalarda Pekmez Üretimi



Şekil 1.2.5.1. Fabrikalarda pekmez üretim aşamaları [68]

1.3. Serbest Radikaller ve Reaktif Oksijen Türleri

Serbest radikaller bir veya birden fazla ortaklanmamış elektron ihtiva eden atom veya moleküllerdir. Bu tip maddeler ortaklanmamış elektronlardan dolayı oldukça reaktiftirler. Orbitalini doldurup stabil hale gelmek için başka elektrona ihtiyaç duyarlar. Ortaklanmamış elektronlar serbest radikalleri reaktif hale getirirler [69]. Bu bileşikler organizmada normal metabolik yolların işleyişi sırasında oluştuğu gibi, çeşitli dış etmenlerin etkisiyle de oluşmaktadır. Yarı ömrü kısa olmasına rağmen, yapılarındaki dengesizlikten dolayı çok aktif yapıya sahip olan serbest radikal türleri, tüm hücre bileşenleri ile etkileşebilmektedirler. Aerobik solunum metabolizmasına sahip olan memelilerde serbest radikaller öncelikle oksijenden türemektedir [70].



Şekil 1.3.1. Reaktif oksijen türleri [71]

Hücrede çeşitli reaksiyonlar gerçekleşir ve su oluşur. Bu reaksiyonlar sırasında hücre kendisi için gerekli olan enerjiyi sağlar. Fakat bu süreçte oksijenin %1-3'ü tam olarak suya dönüşmez, süper oksit anyonu ve hidroksil radikali ve hidrojen peroksit oluşur [72]. Biyolojik sistemlerde mitokondri ve NAD(PH) oksidaz en önemli serbest radikal kaynağıdır. Oksijenli solunum yapan canlılarda serbest

radikaller belirli düzeye kadar faydalıdır. Fazla miktarda serbest radikal oranı DNA, lipit, protein ve hücre zarını hasara uğramasında rol oynar [15].

1.3.1. Serbest Radikallerin Oluşum Faktörleri

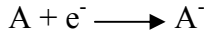
1. Normal molekülde, molekülün yapısındaki kovalent bağın tüm kısımlarında ortaklanmamış bir elektron kalacak şekilde homolitik parçalanması sonucunda oluşur.

2. Normal molekülün, elektronlarından bir tanesini kaybetmesi sonucunda oluşur.

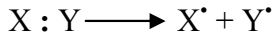
3. Normal moleküle, tek bir elektron ilavesi sonucunda oluşur.

Serbest radikaller elektriksel yük olarak, pozitif yüklü veya nötral olabilirler.

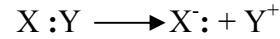
a) Elektron transferi ile radikal oluşumu:



b) Homolitik füzyonla radikal oluşumu:



c) Heterolitik füzyonla radikal oluşumu:



Biyolojik sistemlerde elektron transferi ile radikal oluşumu homolitik füzyondan daha yaygındır. Homolitik füzyon; yüksek sıcaklık, ultraviyole ışığı veya iyonize radyasyondan elde edilecek enerjiye ihtiyaç duymaktadır. Heterolitik füzyonda ise serbest radikaller oluşmamakta ve ürün olarak sadece yüklü gruplar meydana gelmektedir [73]. Serbest radikallerin zararlı etkilerini engellemek için organizmada antioksidan savunma sistemleri veya kısaca antioksidanlar olarak adlandırılan çeşitli savunma sistemleri gelişmiştir. Serbest radikal ve antioksidan düzeyleri arasında denge korunamadığı durumlarda hücre hasarı gibi bir çok patolojik durum oluşur [74].

1.3.2. Serbest Radikal Oluşumunu Artıran Faktörler

1.3.2.1. Eksojen Faktörler

1. Diyetel faktörler: Çok doymamış yağ asitleri içeren besinlerle beslenme, alkol, kalori bakımından zengin gıdalarla beslenme (obesite), hayvansal proteinlerce zengin beslenme, sebze ve meyvelerin az tüketilmesi.

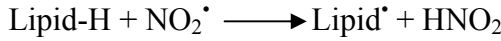
2. Çevresel faktörler: Egzoz gazları, sigara dumanı, hava kirliliği (O₃, NO₂, SO₂, hidrokarbonlar), radyasyon, tarımda kullanılan kirleticiler (asbest, pestisitler, vb.).
3. İlaçlar: Kanseri engelleyici ilaçlar, glutatyon tüketimi gerçekleştiren ilaçlar [70].

1.3.2.2. Endojen(İçsel) Faktörler

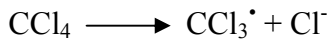
1. Fiziksel egzersizler / sedanter yaşam
2. Stres Kaynaklı Faktörler
3. Yaşlılık sonucunda meydana gelen aksaklıklar.
4. Doku hasarı ve kronik hastalıklar (ateroskleroz, kanser, kronik inflamasyon, iskemi reperfüzyon hasarı gibi).
5. Diyetel antioksidan alımını etkileyen koşullar (iştahsızlık, malabsorpsiyon, kolestat) [70].

Hücrelerdeki serbest radikal oluşumu bazı yabancı toksik maddeler tarafından da arttırılabilir.

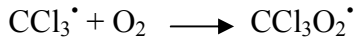
Toksinler serbest radikaldir. Kirli havanın koyu rengini veren azot dioksit gazı (NO₂•) bir serbest radikaldir. Bu radikal lipid peroksidi için iyi bir başlatıcıdır.



Sağlığa zararlı bir bileşik olan karbon tetraklorür (CCl₄) karaciğerde cyt P450 tarafından triklorometil serbest radikaline dönüştürülebilir.



CCl₃• radikalinin oksijenle reaksiyona girmesi sonucunda meydana gelen peroksit radikalide kuvvetli bir lipid peroksidasyonu başlatıcısıdır.



Toksik maddeler antioksidan aktiviteyi düşürür. Bundan dolayı reaktif oksijen türleri karaciğerde antioksidan savunma sistemlerinden daha güçlü etki gösterir [75].

1.3.3.1. Süperoksit Radikali (O₂•)

Süperoksit radikali, oksijen molekülünün bir elektron alması sonucunda oluşur. Diğer radikallerin oluşması süperoksit radikalinin birikme sonucuna bağlıdır. Süperoksit radikali en kolay ve en fazla oluşan radikal türü olmasına rağmen, aktivitesi düşüktür [76]. Diğer radikallerin oluşmasına yol açtığından dolayı

önemlidir. Süperoksit oluşumu özellikle mitokondri iç zarındaki solunum zincirinde elektronca zengin aerobik ortamda spontan olarak oluşur. Süperoksit radikali ksantin oksidaz ve bir grup flovoenzimler tarafından oluşturulmaktadır. Diğer süperoksit üreten enzimler lipooksijenaz ve siklooksijenazdır. Fagositik hücrelerin NADPH bağımlı oksidaz enzim kompleksi fazla miktarda süperoksit radikali oluşturmaktadır ki molekül süperoksit molekülü süperoksit dismutaz (SOD) tarafından hızla hidrojen peroksit ve moleküler oksijene dönüşmektedir. Serbest radikaller karşısında organizmanın uzun süreli korunmasız kalabilmesi için bu maddelerin düşük konsantrasyonları bile biyolojik olarak önemli moleküllerin tahribatı ile sonuçlanır ve sonucunda DNA'da hasara, doku tahribatına ve hastalıklara yol açmaktadır [77].

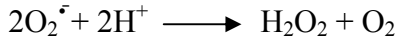
1.3.3.2. Hidrojen Peroksit

Hidrojen peroksit radikalinin oluşumu iki şekilde meydana gelmektedir.

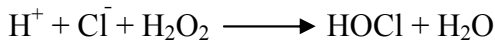
1. Oksijenin iki elektron alarak indirgenme sonucunda H_2O_2 oluşur.



2. Biyolojik sistemlerde süperoksitin üretilmesi yoluyla oluşmaktadır ve iki süperoksit anyon radikali birbiriyle, hidrojen peroksit ve oksijeni verecek şekilde reaksiyon oluştururlar [78].



Süper oksit radikallerini temizleyen bu reaksiyona dismutasyon reaksiyonu denir. Bu reaksiyon SOD tarafından veya spontan olarak gerçekleşebilir. H_2O_2 serbest radikal değildir. Biyolojik membranlara kolaylıkla girebilmektedir. Bundan dolayı oldukça önemli bir yere sahiptir. Nötrofil fagozomlarında bulunan miyeloperoksidaz enzimiyle reaktif serbest oksijen radikali olan HOCl oluşumuna sebep olmaktadır.



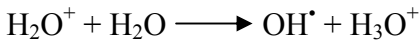
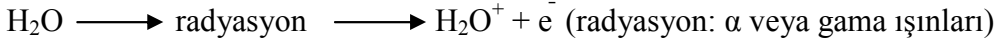
H_2O_2 ortamda B grubu(geçiş) metallerinin varlığında önemli serbest oksijen radikali (ROT) olan $OH^{\cdot}$ radikalinin oluşmasını sağlamaktadır. H_2O_2 'nin önemli bir diğer görevi ise intraselüler signal molekülü olarak rol almasıdır. H_2O_2 oluşuktan sonra katalaz, glutatyon peroksidaz ve peroksiredoksinler enzim sistemleri tarafından uzaklaştırılmaktadır [77].

1.3.3.3. Hidroksil Radikali (OH•)

Hidroksi radikali biyolojik sistemlerde diğer ROT' lardan daha fazla hasar veren, biyomoleküllerle reaksiyona girebilen güçlü bir radikaldır [77]. Oluşabilmesi için ortamda B grubu geçiş metallerinin bulunması gereklidir.

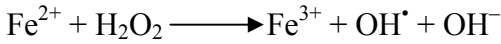
Üç şekilde meydana gelmektedir.

1. Radyasyon-Su

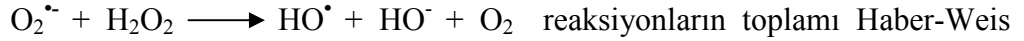
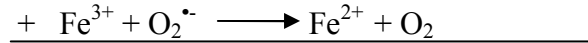
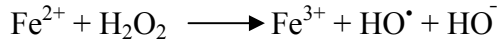


2. Fenton ve Haber-Weiss reaksiyonu

a) Fenton reaksiyonu: Geçiş metalleriyle (Fe, Cu, Co gibi) hidrojen peroksitin hidroksil radikale indirgenmesidir.



b) Süperoksitin doğrudan hidrojen peroksitle tepkime vermesi sonucu gerçekleşen Haber-Weiss reaksiyonu



reaksiyonudur.

3. Hidrojen peroksidin fotolizi ile,



OH• radikali canlı hücrelerde bulunan moleküllerin tümüyle tepkime verebilmektedir [73]. Lipid peroksidasyonunu başlatabilir, DNA iplikçiklerinde kırılmalara neden olabilir ve hemen her organik molekülü okside edebilir [78].

1.3.3.4. Singlet Oksijen

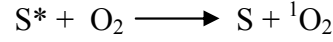
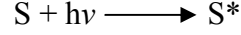
Singlet oksijen reaktif oksijen türüdür hem elektron transferiyle hemde enerji transferiyle oluşur.

a) Elektron transfer reaksiyonu: Biyolojik sistemlerde, nötrofilde bulunan miyeloperoksidaz enzimi Cl⁻ iyonu ve H₂O₂ den hipoklorit oluşumunu katalizleyebilir. Cl⁻ + H₂O₂ → HOCl + H₂O

Miyeloperoksidaz Oluşan hipoklorit H₂O₂ ile singlet oksijen(¹O₂) oluşturur.



b) Enerji transfer reaksiyonu: Singlet oksijen üretiminin bir diğer yolu kemoterapotik ajanların fotosensitizasyonu ile oluşur. Kemoterapotik ajan radyasyondan enerjiyi absorbe eder ve bu enerjiyi moleküler oksijene transfer ederek singlet oksijen oluşturur.



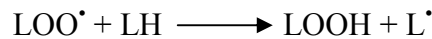
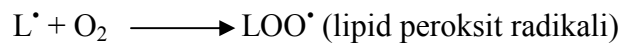
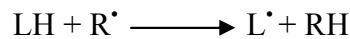
Oksijen, enerji emilimi gerçekleştirmesi sonucunda, dış yörüngesindeki elektronlarını değiştirerek aynı veya farklı bir orbitale yerleştirmektedir. Hibritleşmiş durumdaki bu oksijene singlet oksijen denilmektedir. Reaktif olmayan fakat reaktif oksijen radikalleri grubunda olan singlet oksijenin sigma ve delta olmak üzere iki tipi mevcuttur [79]. Sigma formu çok enerjik olmasından dolayı yarı ömrü çok kısadır, sigma formunun hızlı bir şekilde bozunmasıyla delta formu oluşmaktadır. Singlet oksijen, nükleik asitler (DNA, RNA), proteinler, lipitler ve steroller içerisine alan çok sayıda biyolojik hedeflerle reaksiyon gerçekleştirerek hücrede zararlı etkilere sebep olurlar [80].

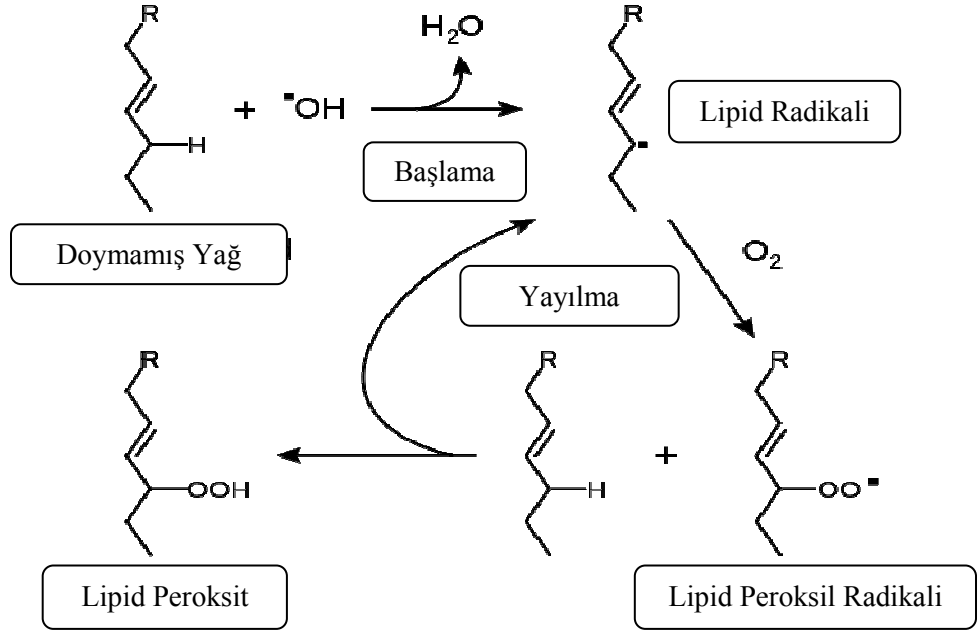
1.4. Serbest Radikallerin Biyolojik Hedefleri

1.4.1. Serbest Radikallerin Membran Lipidlerine Etkileri

Hücre zarı ve hücre içerisinde bulunan mitokondri ve endoplazmik retikulum gibi organeller membran fosfolipidlerindeki doymamış yağ asitlerinin varlığından dolayı oksidatif saldırılara karşı duyarlıdır [81].

Zar yapısındaki kolesterol ve yağ asitlerinin doymamış bağları, serbest radikallerle kolayca reaksiyona girerek peroksidasyon ürünlerini meydana getirirler. Poliansature yağ asitlerinin oksidatif yıkımı, lipid peroksidasyonu olarak adlandırılmaktadır ve çok zararlıdır. Zararlı olmasının sebebi sürekli devam etmekte olan zincir reaksiyonu şeklinde ilerlemesidir. Lipid peroksidasyonu sonucu gerçekleşen zar hasarı geri dönüşümü mümkün olmayan bir durumdur [82].





1.4.1.1. Lipid peroksidasyonunun mekanizması [83]

1.4.2. Serbest Radikallerin Proteinler Üzerine Etkileri

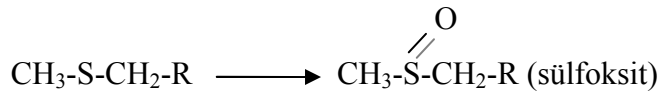
Serbest radikaller aminoasitlerden bazılarıyla tepkime gerçekleştirerek enzimlerin aktivitelerini ortadan kaldırmaktadır. Modifiye olmuş bir fonksiyona sahip olmayan proteinlerin oluşmasına neden olmaktadır. En çok hasar oluşturan aminoasitler sülfür içerenlerdir [77]. Triptofan, tirozin, fenilalanin, histidin gibi halkalı yapıya sahip amino asitler en çok oksidasyona maruz kalırlar.

Oksidanlarla indüklenmiş aminoasit modifikasyonu

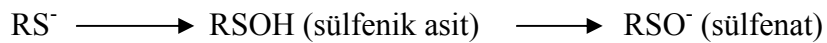
Sulfidril Oksidasyonu:



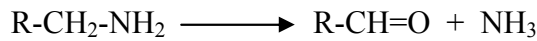
Tiyoether (methionine) Oksidasyonu:



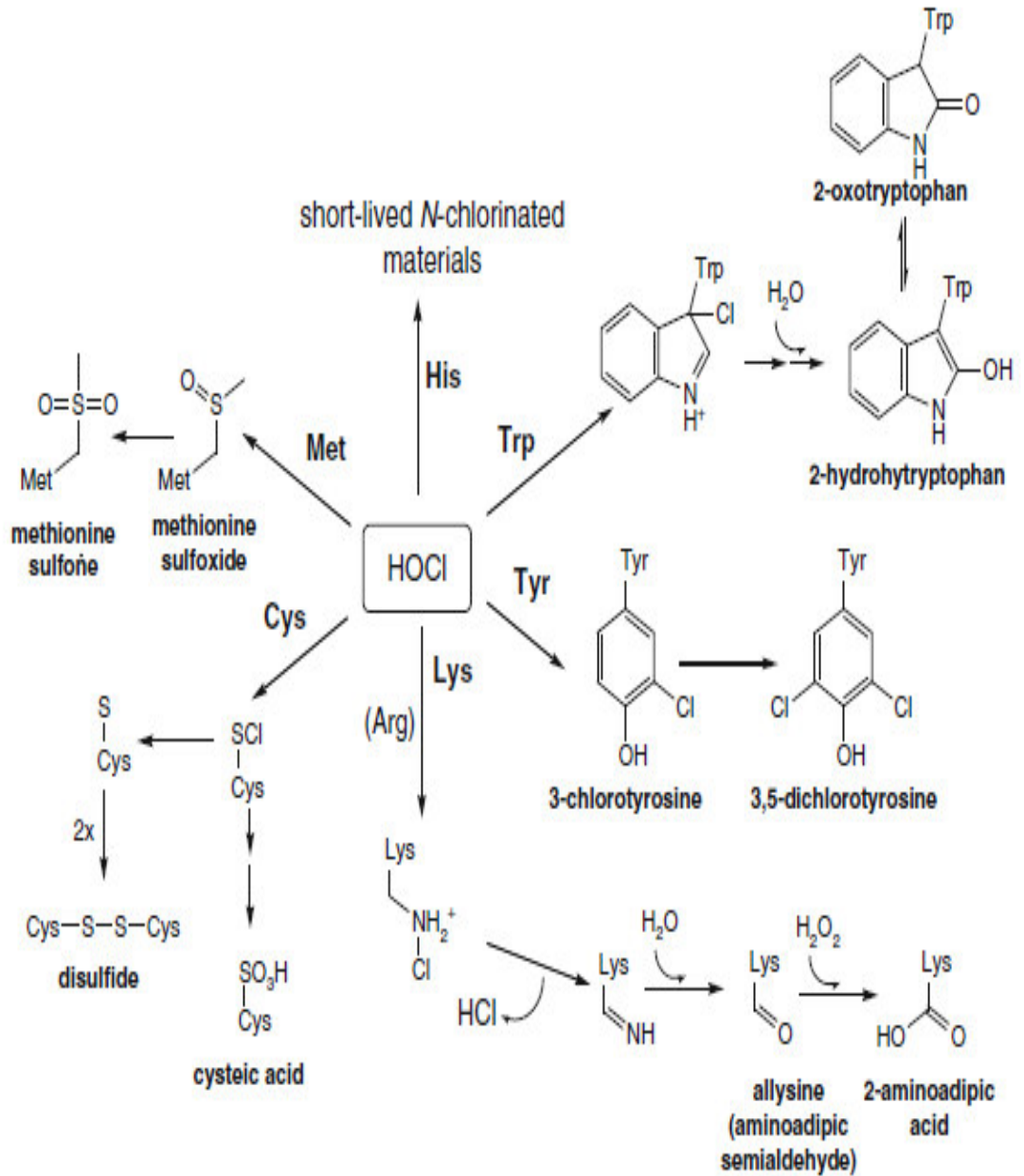
Thiolate Anyon Oksidasyonu:



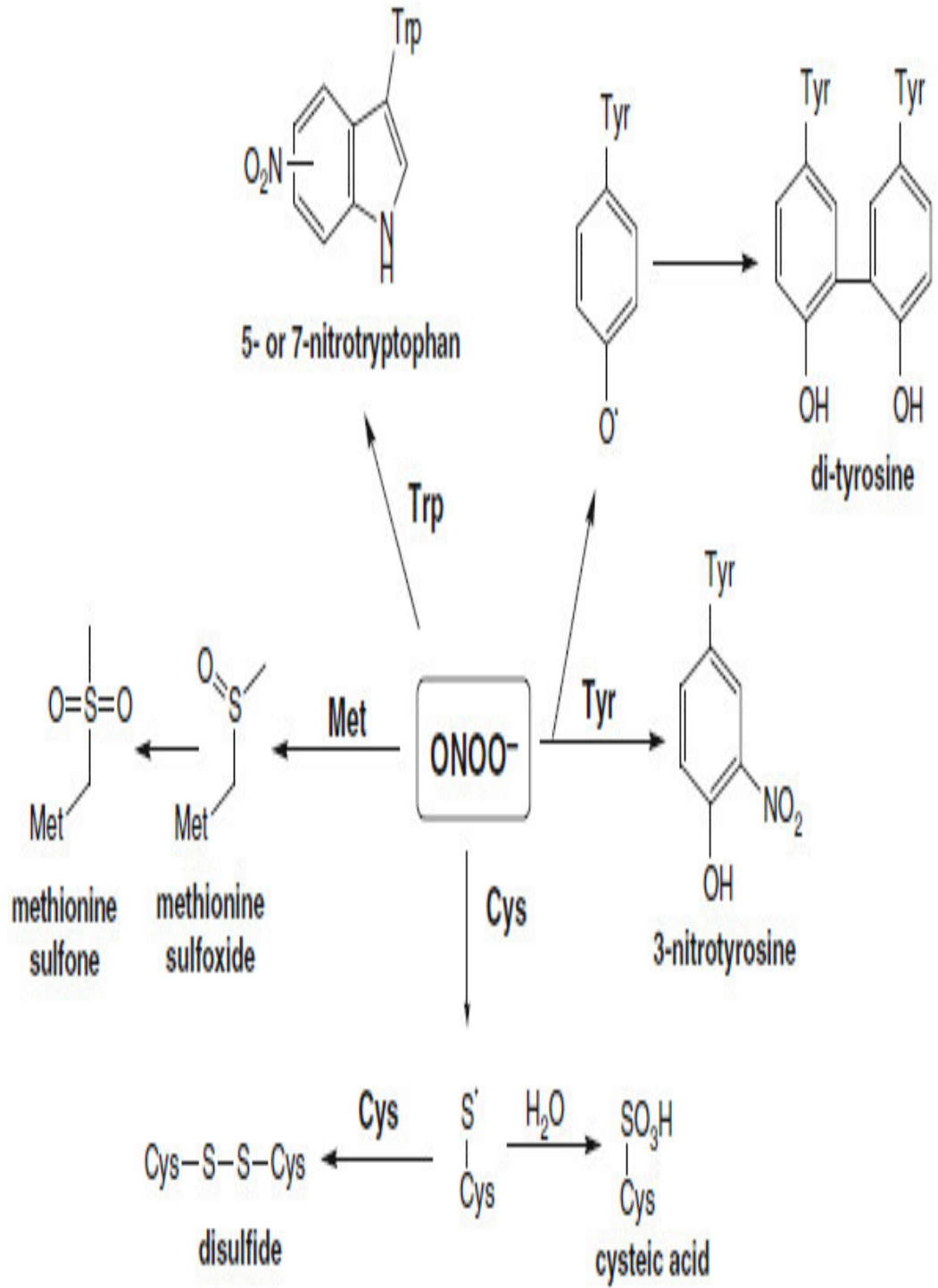
Deaminasyon:



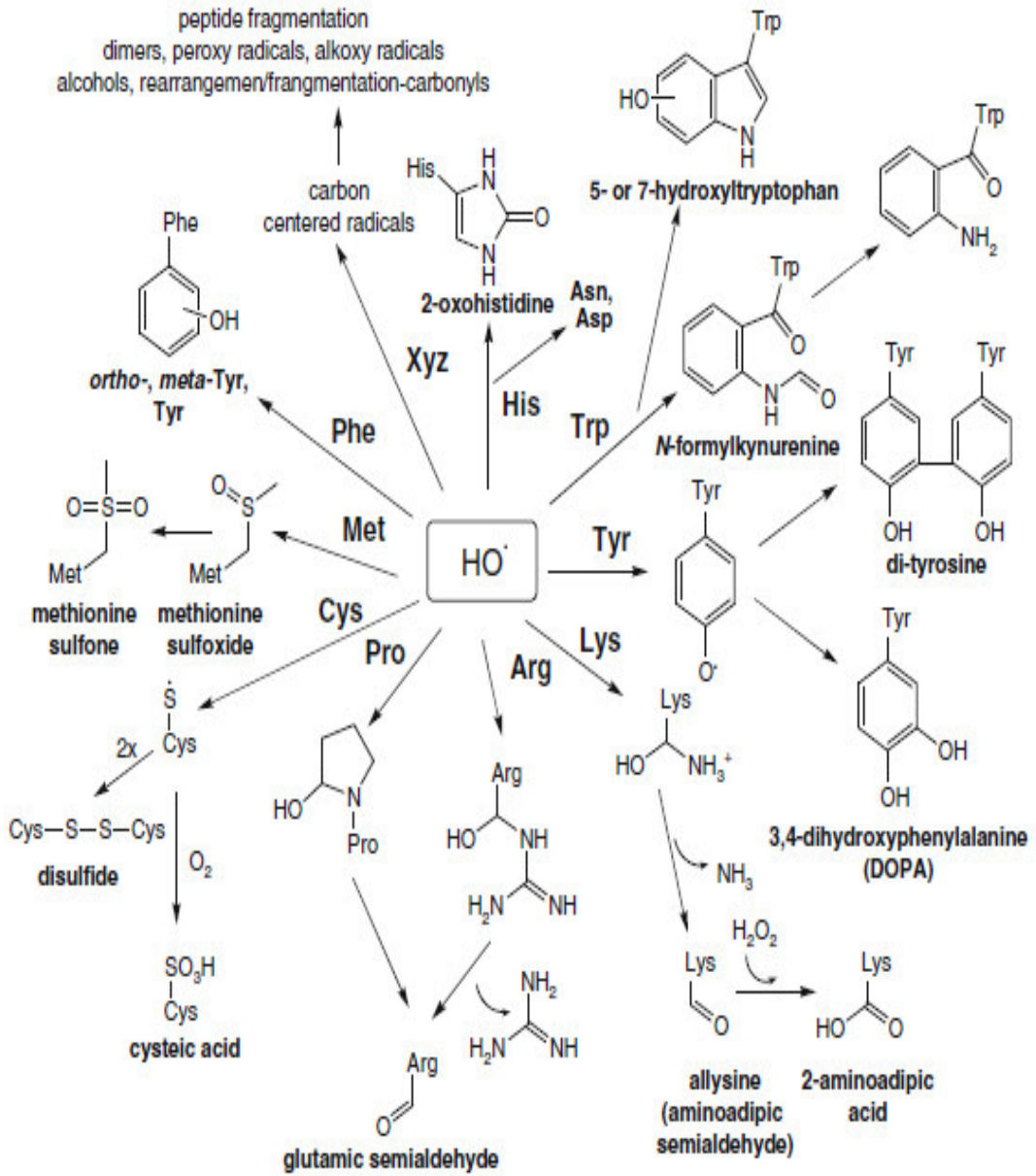
Oksidasyon sonucunda proteinlerin sekonder ve tersiyer yapılarında gerçekleşen Değişiklikler proteinlerin fonksiyonlarını etkilemektedir. Enzim veya reseptör fonksiyonuna sahip membran proteinleri, özellikle serbest radikallerin modifikasyonuna duyarlı olmalarından dolayı protein oksidasyonu ile önemli hücrel ve membran fonksiyonları bozulmaktadır. Protein yapısındaki hasarın belirlenebilmesi için, protein karbonillerinin belirlenmesi yaygın olarak kullanılan bir belirteçtir [82].



Şekil: 1.4.2.1. Hipokloröz asit ile amino asit kalıntılarının oksidasyon ürünleri [84].



Şekil: 1.4.2.2. Peroksi nitrit (ONOO^-) ile amino asit kalıntılarının oksidasyon ürünleri [84].



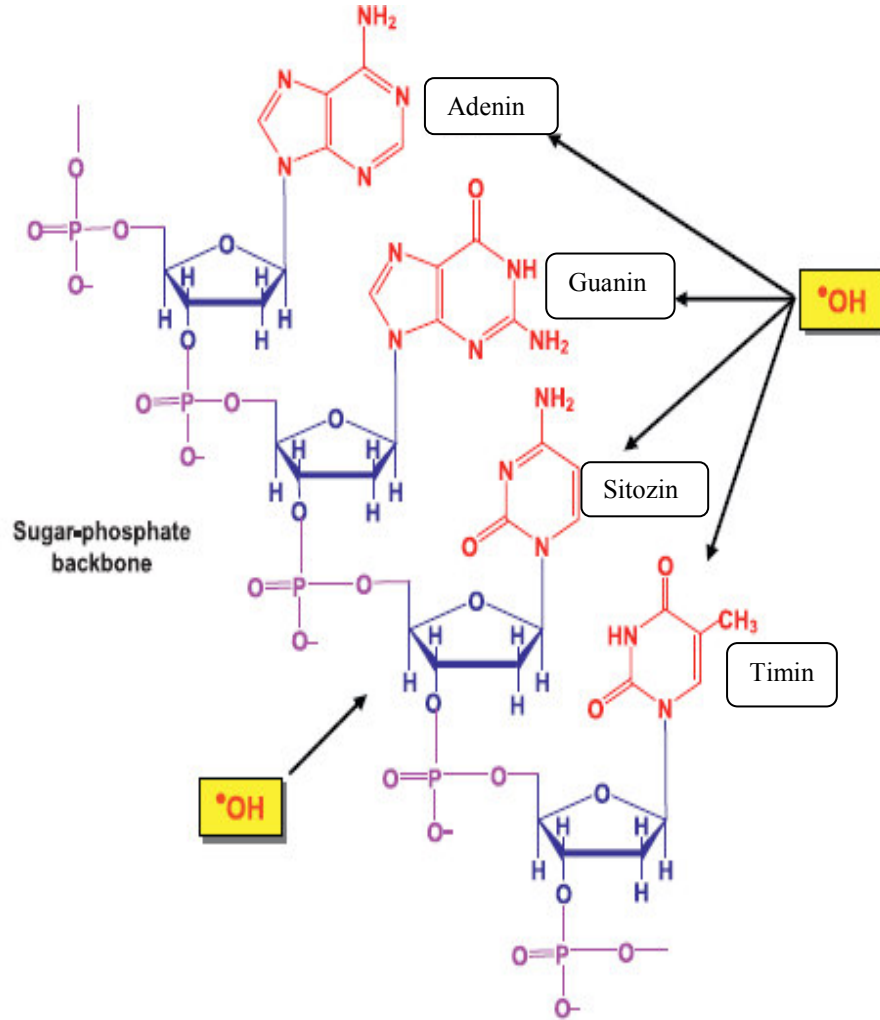
Şekil:1.4.2.3. Hidroksil radikali ile amino asit kalıntılarının oksidasyon ürünleri [84]

Hem proteinleri serbest radikallerden önemli ölçüde zarar görürler. Oksihemoglobin proteinin $O_2^{\bullet-}$ ve H_2O_2 ile reaksiyonu sonucunda methemoglobin oluşumunu gerçekleştirir [85].

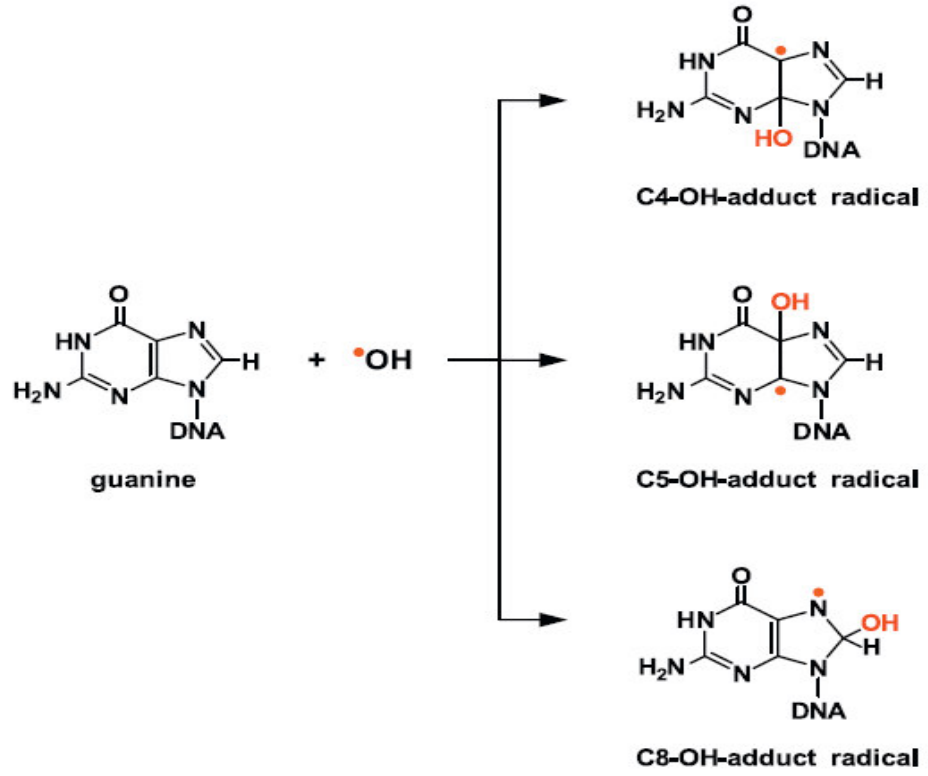
1.4.3. Serbest Radikallerin DNA Üzerine Etkileri

Reaktif oksijen türleri (ROT) hücrel metabolizma ve hücredeki eksojen ajanlar tarafından üretilir. Bu reaktif oksijen türleri (ROT) hücredeki karbonhidratların, proteinlerin, yağların ve DNA'nın hasara uğramasına neden

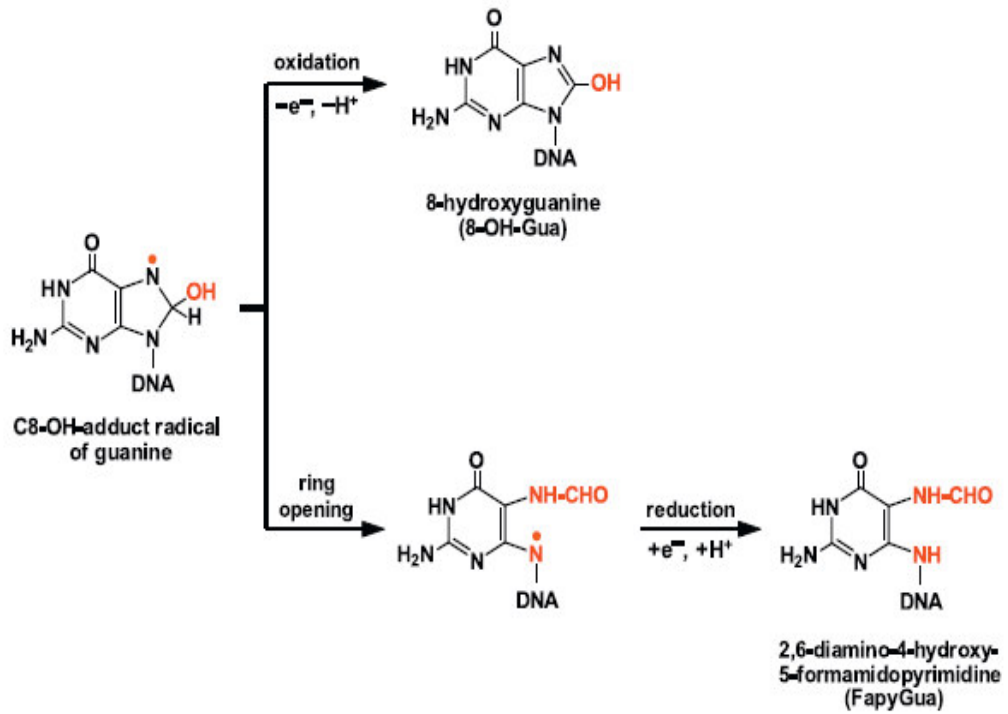
olurlar. DNA'ya hasar veren hidroksil radikalleri pürin ve pirimidin bazlarına saldırarak mutasyonu gerçekleştirir. Oksidatif stresten en çok etkilenen bazlar DNA yapısındaki guanin ve sitozindir. Deoksiguanozindeki 8 numaralı karbona bir oksijen atomu bağlanması sonucunda 8-hidroksiguanozin oluşur. Bu bileşiğin fizyolojik pH da 8-oksoguanozine dönüşür bu dönüşüm sonucunda DNA da anormal bir baz dizilişi ve sonucunda mutasyon oluşur [82]. Kardiovasküler ve nerodejeneratif hastalıklara öncülük ederler [86]. Yaşlanma ve kanser DNA hasarı sonucunda gerçekleşmektedir [87]. Askorbik asit Fe iyonlarını ortamdaki uzaklaştırır. Hidrojen peroksit'in ortamda bulunan demir iyonları ile reaksiyonu sonucunda ortamda hidroksil iyonları oluşur. Bu oluşan iyonlar DNA yapısında hasar oluşturur [88].



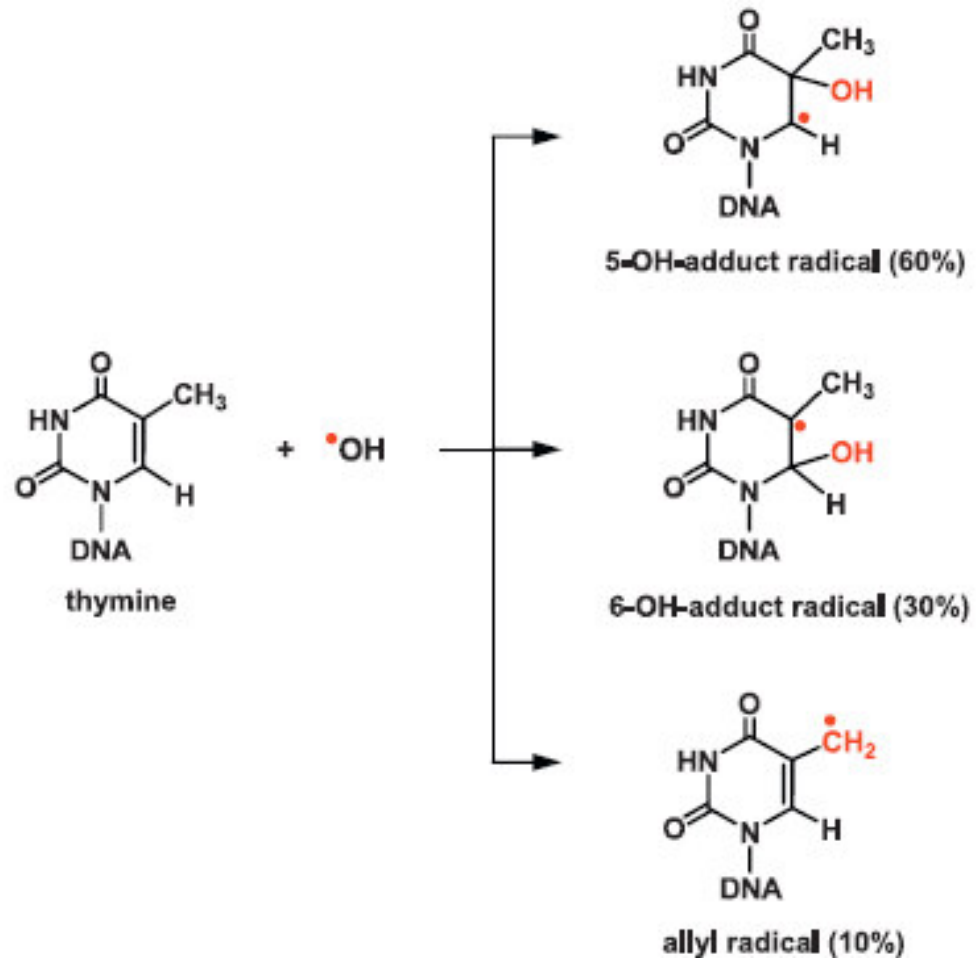
Şekil: 1.4.3.1. Hidroksil radikalının DNA üzerinde etki ettiği bölgeler [89].



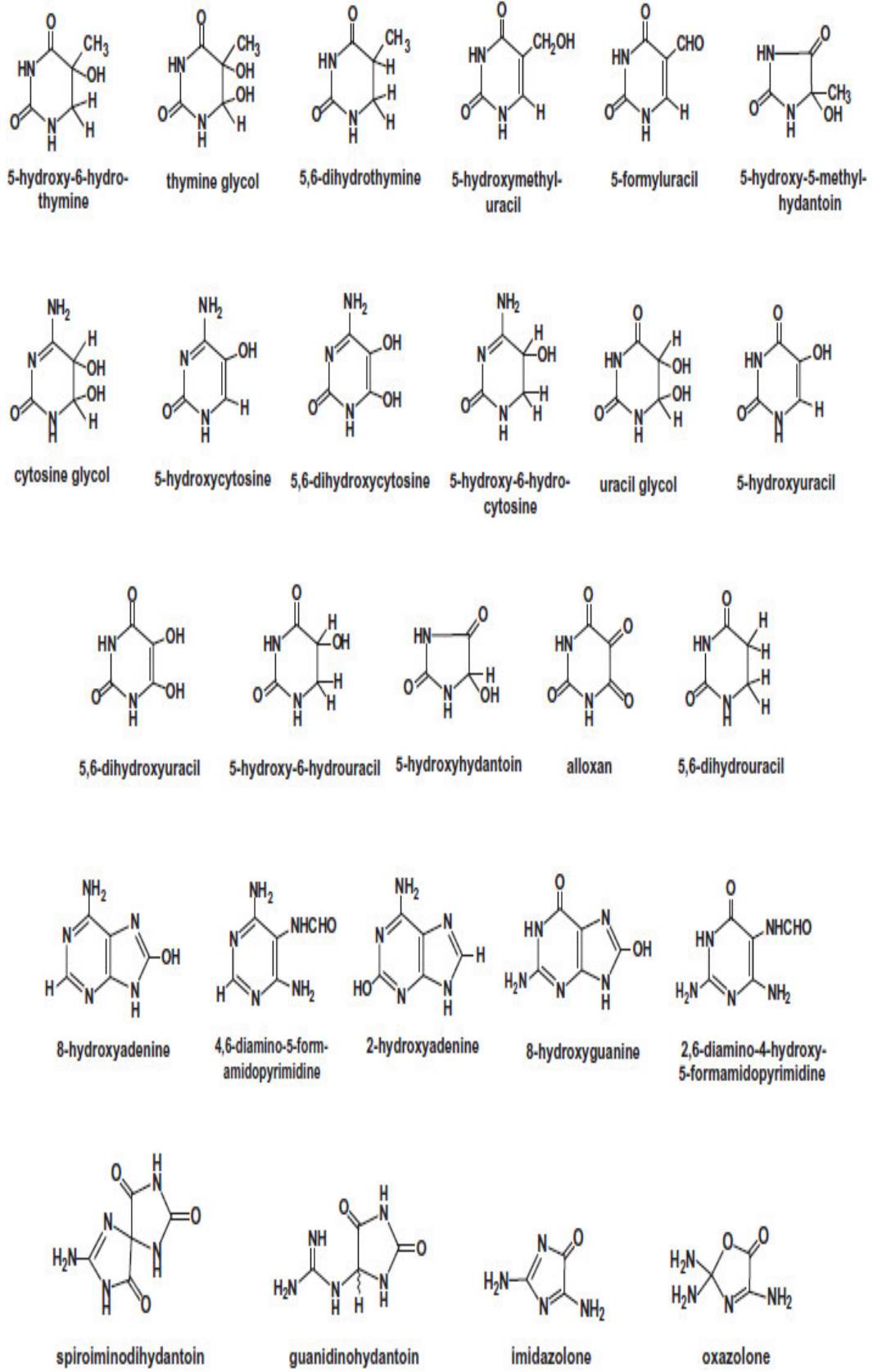
Şekil: 1.4.3.2. Guaninin hidroksil radikali ile reaksiyonu [89].



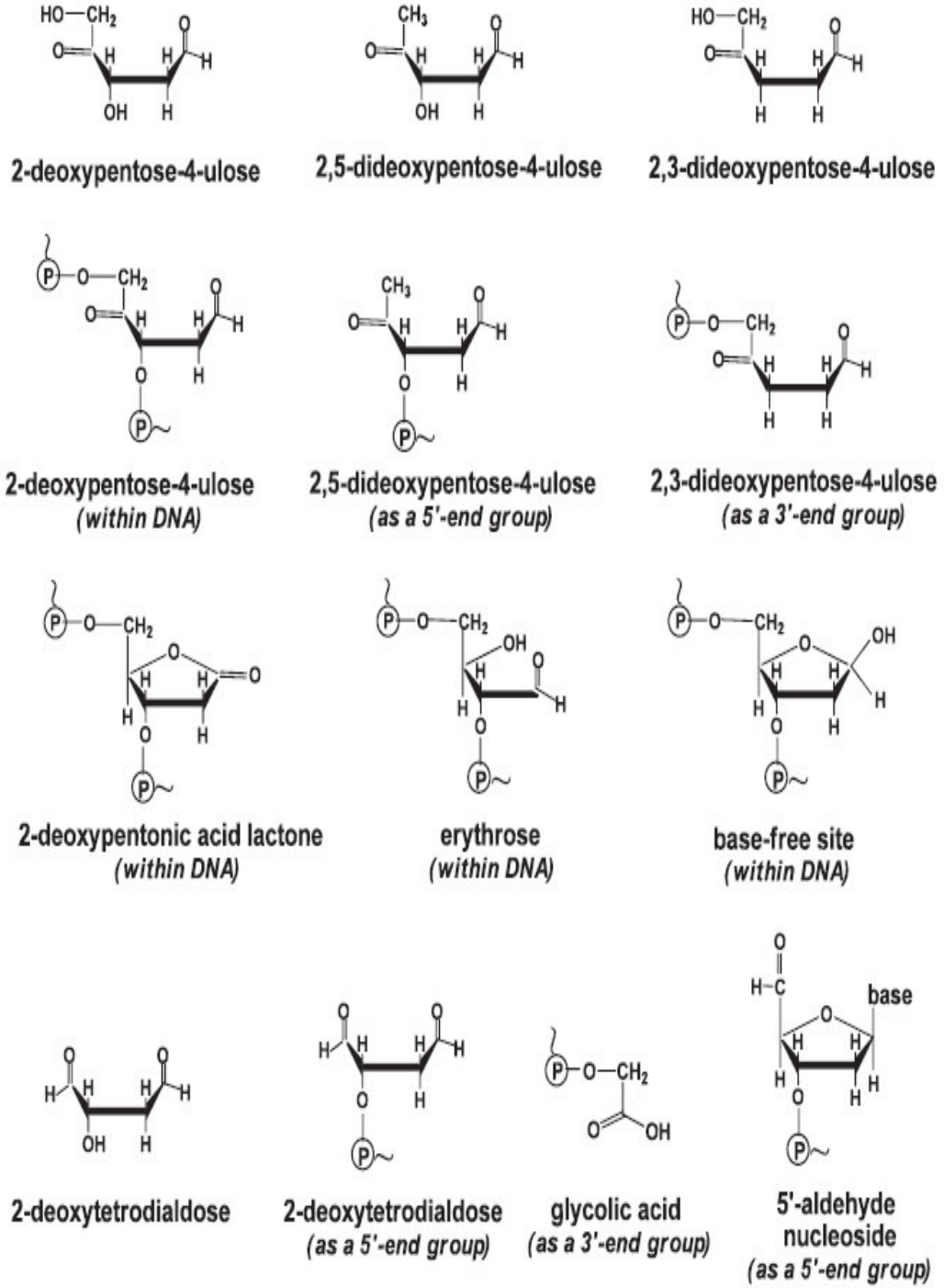
Şekil: 1.4.3.3. Guaninin C8-OH-adduct radikalının reaksiyonu ile 8-OH-Guanin ve Fapy Guanin oluşumu [89].



Şekil: 1.4.3.4. Timinin hidroksil radikali ile reaksiyonu [89].



Şekil: 1.4.3.5. Oksidatif olarak indüklenmiş başlıca DNA bazlarının yapısı [89].



Şekil: 1.4.3.6. Oksidatif olarak indüklenmiş başlıca DNA'nın 2'-deoksiriboz şekerinin yapıları [89].

1.5. Oksidatif Stres ve Hastalıklar

Oksidatif stres reaktif oksijen türleri ile antioksidan mekanizması arasındaki dengesizliğin göstergesidir. Sies tarafından 1985 yılında ilk defa tanımlanmıştır. Sies 1991 yılında kitabının ikinci baskısında kesin olarak tanımlamıştır. Prooksidan ve antioksidan arasındaki dengesizlik olarak tanımlamıştır [90]. Oksidatif stress enzimatik ve enzimatik olmayan antioksidanların tam olarak serbest radikalleri temizleyemediği durumlarda gerçekleşir. Bu dengesizliğin sonucunda oksidatif hasar gerçekleşir. Bu hasarın sonucunda biyomoleküllerde oksidatif hasar oluşur. Bu hasar sonucunda oksidatif stres gerçekleşir. Oksidatif stresin sonucunda yaşlanma, kanser, parkinson gibi hastalıklar oluşur [91].

1.5.1. Yaşlanma

Canlı molekül, hücre, doku, organ ve sistemlerinde zamanın ilerlemesinde meydana gelen, geriye dönüşü olmayan yapısal ve işlevsel değişikliklerin tümüdür. Yaşlanmada ilk olarak serbest radikallerin yaşlanmaya etkisini 1956 yılında Denham Harman tarafından tanımlanmıştır. İlk çalışmasında serbest radikallerin yaşlanmayı tetiklediğini anlamıştır. Serbest radikallerin yaşlanma teorisi ile ilişkisi kompleks bir yaklaşımdır. Bu yaklaşıma göre oksijenli solunum yapan canlılarda oluşan serbest radikaller canlı hücrelerin DNA, protein ve lipidlerinde hasar oluşturur. Yaşlanmada serbest radikallerin etkisi prooksidan oluşumu ve antioksidan savunma sistemi arasında gittikçe artan bir denge bozukluğudur. Yaşlanmada serbest radikal hipotezinin temel varsayımı oksijenli solunum yapan hücrelerde antioksidan savunma mekanizmasının yetersizliği ve fizyolojik koşullarda bile rezidüel prooksidanların belirli derecede oksidatif stres oluşturabileceğidir [92].

1.5.2. Kanser

Vücut hücrelerinin kontrolsüz bir şekilde çoğalması ile meydana gelen hastalıktır. Vücutta hızlı hücre çoğalması sonucunda tümör oluşur ve bunlara kanser denir [87]. Oksidatif stres DNA’ da kalıcı bozuklukların oluşmasına öncülük eder. Oksidatif hasar sonucunda normal olmayan kromozomlar oluşur. DNA’da

gerçekleşecek olan tamir mekanizmasını tıkar ve sonuçta DNA’da doğru olmayan kopyalar gerçekleşir. Mutasyonlar sonucunda kanser dokusu oluşur [93].

1.5.3. Parkinson

Genelde orta yaşlı kişilerde görülür. Titremeli felç hastalığı olarak tanımlanır. Bu hastalık beynin belirli bölgesindeki nöronların kaybedilmesi sonucunda oluşur. Oksidatif stresin bu hastalığa en önemli etkisi sinir hücrelerinde hasar oluşturarak bozulmasını sağlamasıdır. Bunun en önemli kanıtı normal beyindeki substantia nigra pars compacta (SNc) içerisindeki oksidatif stresin parkinson hastalarındaki oranından daha az düzeyde bulunmasıdır [94].

1.5.4. Diabet

Halk arasında şeker hastalığı olarak bilinir. İki tür diabet hastalığı vardır. Bunlardan tehlikeli olanı tip 1 türüdür, sürekli insulin kullanımı gereklidir. Tip 2 türü en yaygın olan türüdür. Kaslarda ve yağ dokularına glikoz alımı azalır. Hücre dışında şeker aşırı miktarda artar. Bunun sonucunda doku hasarı, kalp hastalıkları, katarakt gibi hastalıklar oluşur. Oksidatif stresin oluşumu diabetin oluşmasına sebep olan en büyük etkidir. Serbest radikaller pankreasta hasar oluşturur. Bu hasar sonucunda diabet hastalığı gerçekleşir [95]. Kan şekerinin aşırı derecede artması çeşitli kaynaklardan meydana gelen ROT formu sebep olur. Bu kaynaklar oksidatif fosforilasyon, glikoz otooksidasyonu, NAD(P)H oksidaz, lipooksigenaz, sitokrom P 450 monooksijenaz ve nitrik oksit (NOS) sentezidir [94].

1.5.5. Kardiyovasküler Hastalıklar

Kalp hastalığı olarak bilinir. Kalp hastalıklarının oluşmasının en önemli sebebi oksidatif strestir. Reaktif oksijen türlerinin oluşturduğu oksidatif stres kardiyovasküler doku hasarı ile doğrudan ilişkilidir. Oksidatif stres sonucunda kalp dokularında hasar oluşur. ROT’ların meydana getirdiği oksidatif stres bazı kalp hastalıklarının oluşmasında rol oynar. Bu hastalıklar damar sertliği, iskemik kalp hastalığı (kalp kasının yeterli beslenememesi), yüksek tansiyon gibi kalp hastalıklarıdır [94].

1.5.6. Alzheimer

Sinir hücrelerinin oksidatif strese maruz kalması sonucunda ölümü olarak tanımlanır [96]. Günlük yaşamsal aktivitelerde azalma ve bilişsel yeteneklerde bozulma meydana gelir. Erken belirtilerinden biri hafıza kaybıdır. Sıklıkla unutkanlık meydana gelir. Serbest radikallerin sinir hücrelerine hasar verdiği açık bir şekilde belirlenmiştir. Hidroksil radikalının alzheimer hastalığına önemli derecede sebep olduğu anlaşılmıştır [97]. Serbest radikaller beyin hücrelerinin yaşlanmasına sebep olurlar. Beyin hücreleri yüksek miktarda yağ asit içerir. Kalıcı bir şekilde hasar gerçekleşir. Beyin yüksek miktarda oksijen tüketir. Beyin de antioksidan seviyesi düşer. Beyindeki Fe^{2+} katalizörünün oksidatif olayı sonucunda hasar oluşur [98].

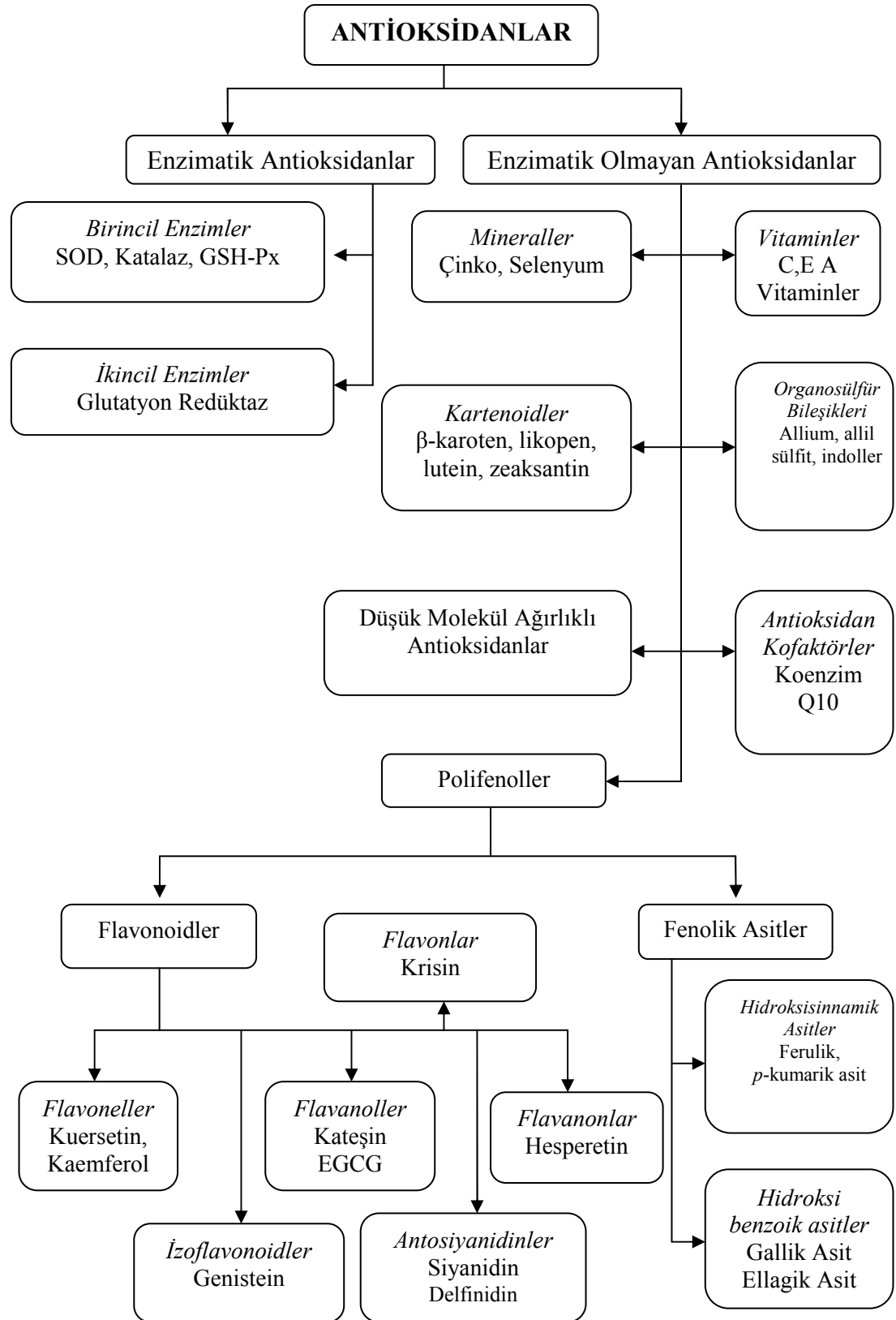
1.5.7. Down Sendromu

Genetik düzensizlik sonucunda insanda bulunan 21 kromozom çiftinde fazladan bir kromozom bulunması durumu ve bunun sonucunda ortaya çıkan hastalığa verilen isimdir. Vücut yapısı ve fonksiyonlarında değişiklik meydana gelir. El ve ayaklarda ölçsüz büyümeler ve öğrenme güçlüğü hastalarda meydana gelir. Bu hastalığın serbest radikallerle ilişkisi bu hastaların eritrositlerinde SOD aktivitesi ve enzim oluşumunun artması hastalığın oluşmasının serbest radikallerle ilişkili olduğu tahmin edilmektedir [99].

1.5.8. İltihaplanma

Canlı hücrenin içsel veya dışsal doku hasarına karşı verdiği tepkidir. Serbest radikaller ve reaktif oksijen türleri oksijenli solunum yapan canlıların dokularında hasar oluşturur. Bu hasar sonucunda vücut bu zararı iyileştirici yönde tepki gösterir. Bunun sonucunda dokuda iltihaplanma gerçekleşir [100]. Dokuların hasara uğraması sonucunda oluşacak enfeksiyonlara karşı tepki olarak iltihaplanma gerçekleşir. İltihaplanma diyabet, kanser, kalp damar ve nerodejaneratif hastalıkları engelleyici yönde etki gösterir. Reaktif oksijen türlerinin verdiği hasar sonucunda iltihaplanma gerçekleştirir. Reaktif oksijen türlerinin oluşturduğu hasarı antioksidanların bertaraf ettiği belirlenmiştir [101].

1.6. Antioksidanlar

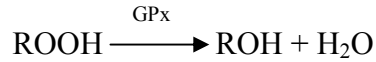


Şekil .1.6.1. Antioksidanların Şematik Gösterimi [102].

Hücreler, oksidatif hasarı önleyici, azaltıcı veya yok edici mekanizmalara sahiptirler. Bu mekanizmalara antioksidan savunma mekanizmaları denilmektedir. Bu savunma mekanizmasını gerçekleştiren hücre içi veya hücre dışı yapılara ise antioksidanlar denilmektedir.

Antioksidanlar dört ayrı şekilde fonksiyona sahiptirler [103].

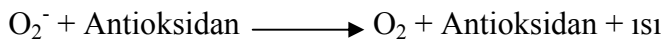
1) Toplatıcı Etki: Serbest radikalleri başka bir zayıf moleküle çevirme veya onları tutma özelliğine sahiptir. Antioksidan enzimler toplatıcı etkiye sahiptir. Glutasyon peroksidaz enzimi H_2O_2 oluşumunu azaltır [93].



2) Bastırıcı Etki: Serbest radikallerle etkileşerek onlara bir hidrojen aktarılmasıyla etkilerini azaltma. Vitaminler ve flavonoidler bu tür etkiye sahiptir.

3) Onarıcı Etki: Onarıcı etki ile lipid, protein ve DNA gibi yapılarda oluşan hasarı yeniler. Serbest radikallerin oluşturduğu hasarın onarılması antioksidanların onarıcı etkiye sahip olduğunu gösterir.

4) Zincir Kırıcı Etki: Antioksidanlar serbest radikallerle etkileşir. Bu etkileşim sonucunda serbest radikal zincirlerini kırarak etkilerini engelleme özelliğine sahiptir. Hemoglobin ve mineraller zincir kırıcı etkiye sahiptir [104]. Ticari antioksidanlardan fenoller ve aromatik aminler zincir kırıcı etkiye sahiptir. Bu antioksidanlar kendi yetenekleriyle trap peroksil radikalleriyle etkileşerek aşağıdaki reaksiyonu gerçekleştirir [93].

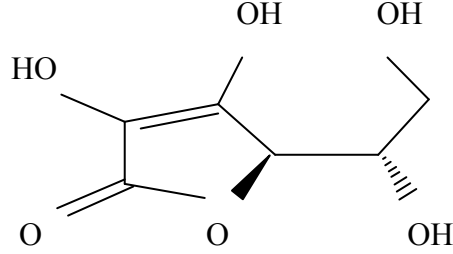


1.7. Sentetik Antioksidanlar

1.7.1. C Vitamini

Canlı organizmada birçok hidroksilasyon reaksiyonlarında indirgeyici etkiye sahiptir. Bu özelliğinden dolayı güçlü bir antioksidandır. Süperoksit ve hidroksil radikali ile etkileşerek onları ortamdan temizler. C vitamini süperoksit haricinde ferri demiri (Fe^{3+}), ferro demire (Fe^{2+}) indirgeyen tek ajan olma özelliğine sahiptir. Demir bakır gibi iyonların yokluğunda güçlü bir antioksidandır. $O_2^{\cdot-}$, $\cdot OH$, $^1O_2$ ile kolayca reaksiyona girer ve bu zararlı radikalleri etkisizleştirir. Fakat demir, bakır gibi iyonların varlığında zararlıdır [105]. Sulu fazda bulunmasına karşın lipid

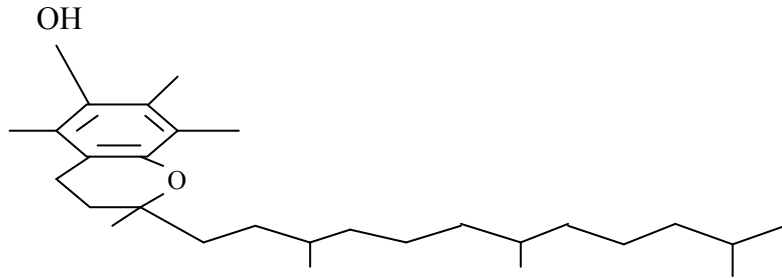
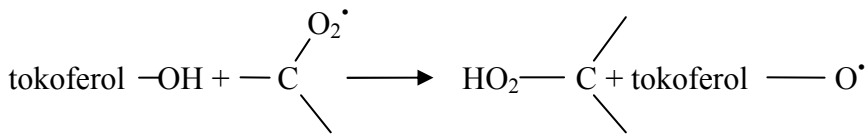
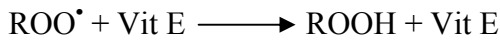
peroksidasyonunu başlatıcı radikalleri temizleyerek lipidleri zararlı oksidasyon hasarına karşı korur. Tokoferoksil radikalının α -tokoferole dönüşümünü engeller. Böylece E vitamini ile LDL'yi oksidasyona karşı korur [106].



Şekil 1.7.1.1. C Vitamininin kimyasal yapısı [83]

1.7.2. E Vitamini

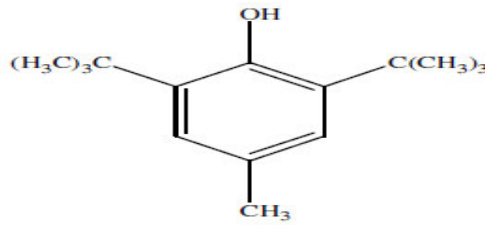
Farklı çeşitleri vardır. γ -tokoferol mısır yağında ve soya fasulyesinde bulunur. En önemli formu α -tokoferoldür, en aktif olan üyesidir. Buğday tohumunda, ay çiçeğinde ve ayçiçeği yağında bol bulunur. Reaktif oksijen türlerinin üretilmesini azaltır [107]. En önemli görevi hücre zarı membranında bulunan fosfolipitlerin poliansature yağ asitlerini ve özellikle LDL'yi serbest radikallerin zararlarından korumaktır. Peroksil radikallerini yakalayarak lipidleri korurlar [108].



Şekil 1.7.2.1. α -tokoferolün kimyasal yapısı [83]

1.7.5. BHT (2,6-ditersiyeer btil-4-metil fenol)

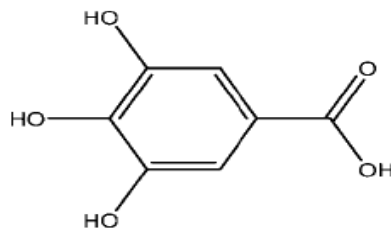
Beyaz renkli kristal yapıya sahiptir. Isıya karşı dayanıklıdır. Kuvvetli antioksidan etkiye sahiptir. Gıda maddelerini bozulmaya karşı dayanıklı hale getirir. Katı, sıvı yağlar ve sıvı yağ içeren gıdalarda yağların bozulmasını yavaşlatır. Çeşitli tahıl ürünleri, sakız, patates cipsi gibi bitkisel kaynaklı yağların kullanıldığı ürünlerde, bu ürünlerin havaya maruz kalmalarından kaynaklanabilecek renk, aroma değişimlerini önlemektedir. İlk defa soya yağının otooksidasyonunda bozunma ürünlerinin tayin edilmesiyle tespit edildi. Soya yağına UV ışınları etki etmesiyle BHT-1, BHT-2, BHT-3 ve BHT-4 formları meydana gelir [111].



şekil 1.7.5.1. BHT' nin kimyasal yapısı [83]

1.7.6. Gallik Asit(3,4,5-trihidroksi benzoik asit)

Gallik asit, (C₆H₂(OH)₃COOH) açık formülüne sahip bir organik asittir. Saf gallik asit renksiz kristal yapıya sahiptir. Çoğu kimyasal araştırmalarda ve endüstride Folin-Ciocalteau analizleri kullanılarak çeşitli fenolik madde içeriklerinde standart olarak kullanılır [112]. Gallik asit anti-viral ve anti-fungal özelliklere sahiptir. Gallik asit canlı hücrelerinin oksidatif hasara uğramasına karşı koruyucu etki gösterir. Gallik asit üzüm, çay yaprakları ve sumakta bol miktarda bulunur [113].



şekil 1.7.6.1. Gallik asitin molekül yapısı [83]

1.8. Doğal Antioksidanlar

1.8.1. Fenolik Maddeler

Bitkilerin ikincil metabolizma ürünü olarak tanımlanmıştır. Bitkilerde en yaygın maddeler grubu olarak bilinir. Bitkilerin meyve, sebze, tohum çiçek, dal ve yapraklarında bulunabilirler. Fenolik bileşikler gıda kalitesinde önemlidir. Gıdaların rengi, besleyiciliği ve antioksidan kapasiteleri ile ilişkilidir. Fenolik bileşiklerin gıdalarda koruyucu rolü üzerinde çalışmalar yapılmıştır. Bitkilerde bulunan fenolik maddeler bitki dokusunun UV ışınlardan zarar görmesini engeller [114]. Antioksidan aktivitelerinden dolayı fenolik maddelerin reaktif oksijen türlerini temizlediği bilinmektedir. Fenolik asitler ve flavonoidler olmak üzere iki gruba ayrılır. Bitkisel fenolik bileşiklerde flavonoidler baskın grup olarak tanımlanır. Fenolik asitler antioksidan aktivite gösterirler ve sağlık için önemli olduğu bilinir [115]. Flavonoidler bitkisel çayların, meyve ve sebzelerin doğal yapılarında bulunan polifenolik antioksidanlardır [35]. Meyve ve sebzelerin içeriğinde bulunan fenolik bileşiklerin antioksidan özelliğinden dolayı kanser ve kardiovasküler hastalıklar üzerinde etkili olduğu bilinmektedir [116]. Meyveler içerdikleri fenolik bileşiklerin antioksidatif ve antimikrobiyal etkilerine bağlı olarak sağlık üzerindeki olumlu etkilerinden dolayı fonksiyonel gıda olarak tanımlanmaktadır [43]. Ayrıca gıda bileşeni olarak fenolik bileşikler enzim inhibisyonuna sebep olmaları ve değişik gıdalarda kalite kontrol kriteri olma gibi özelliklerinden dolayı önem taşımaktadır [35].

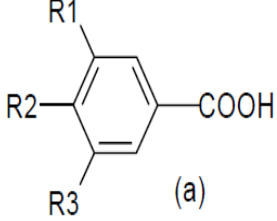
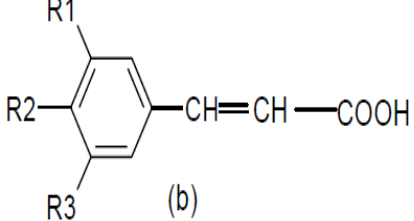
1.8.2. Fenolik bileşiklerin kimyasal yapısı

Fenolik bileşikler fenolik asitler ve flavonoidler olmak üzere iki gruptur [117].

1.8.3. Fenolik asitler

Genellikle bitkisel gıdalarda temin edilir. Hidroksi benzoik ve hidroksisinamik asitler olarak iki gruba ayrılırlar. Hidroksibenzoik asitler C_6-C_1 fenilmetan yapısındadır, bitkisel gıdalarda genellikle eser miktarda bulunurlar. Salisilik asit, m-hidroksibenzoik asit, gallik asit, vanilik asit eser miktarda bulunan

türleridir . Hidroksisinamik asitler C₆-C₃ fenilpropan yapısındadırlar. Fenilpropan halkasına bağlanan OH grubunun konumu ve yapısına göre farklı özellik gösterirler. Çok yaygın bulunanları; ferulik asit, p-kumarik asit, o-kumarik asit ve kafeik asittir [35,118].

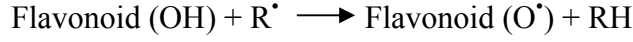
							
Asit	R1	R2	R3	Asit	R1	R2	R3
p-Hidroksibenzoik	H	OH	H	p-kumarik	H	OH	H
Prokateşik	H	OH	OH	Kafeik	H	OH	OH
Vanilik	CH ₃ O	OH	H	Ferulik	CH ₃ O	OH	H
Siringik	CH ₃ O	OH	CH ₃ O	Sinapik	CH ₃ O	OH	CH ₃ O
Gallik	OH	OH	OH				

Tablo 1.8.3.1. Fenolik Asitlerin Kimyasal Yapı Gösterimi [35] a) Benzoik asit türevleri b) Sinamik Asit Türevleri

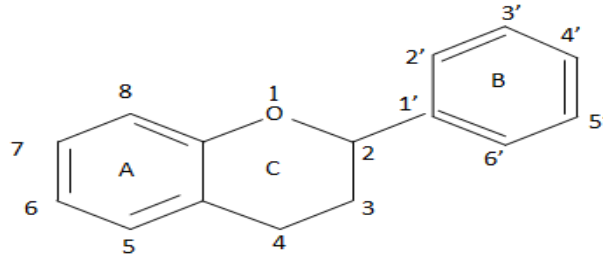
1.8.4. Flavonoidler

Bitkisel yapıda bulunan fenolik maddelerin en önemli ve en büyük grubunu oluşturmaktadır. Polifenolik yapıdadırlar. Son zamanlarda en çok çalışmanın yapıldığı antioksidan grubu olduğu bilinmektedir. Bitki ve meyvelerde bol bulunur. Bitki ve meyvelerin renkli yapıda olmasına katkıda bulunur. Biyolojik ve farmakolojik etkiye sahiptir. Antioksidan, antitümör, antiviral gibi etkiye sahip oldukları bilinmektedir [119]. Son zamanlarda bitki ve meyvelerde izole edilerek çok fazla çeşidi tanımlanmıştır. Sağlığa faydalı olduğu bilinmektedir. Flavonoid şeker bileşikleri farklı yöntemlerle elde edilmiştir. Bu yöntemlerden bazıları sıvı kromatografi, elektro spray iyonizasyon, kütle spektrometrisi yöntemleri kullanılarak tanımlanmıştır. Antitümör, antioksidan etkilerinin olduğu bilinmektedir [120]. Antosiyanidin, kateşinler, izoflavonlar ve flavonoller gibi türleri vardır [121]. Yapılan araştırmalarda belirtildiği gibi bu tür antioksidanların kanser, kalp damar hastalıkları üzerinde olumlu yönde etki ettiği gözlenmiştir [122]. Flavonoidler

serbest radikaller tarafından oksitlenir. Oksitlenme sonucunda ve radikallerle oluşturduğu bileşikler sayesinde daha kararlı duruma geçerler. Flavonoidlerin hidroksil gruplarının yüksek reaktif gücü sayesinde radikaller inaktif olur [123].



Burada $\text{R}^{\bullet}$ serbest radikali, $\text{O}^{\bullet}$ ise serbest oksijen radikalini simgeler. Seçilmiş Flavonoidler serbest radikalleri doğrudan süpürürler. Diğer flavonoidlerde peroksinitritleri süpürebilirler. Epikateşin ve rutin yüksek radikal süpürücü flavonoid türleridir. Flavonoidler LDL'nin oksidasyonunu in vitro ortamda engelleyebilir. LDL'yi korur ve damar sertliğini önlediği bilinmektedir [123].

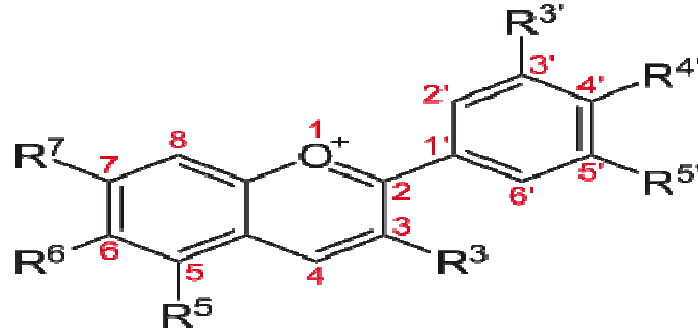


Şekil 1.8.4.1. Flavonoidlerin Temel Yapısı [124].

1.8.5. Antosiyanidinler

Bitki ve meyvelerin renk kalitesinde önemlidir. Bitkilerin besleyici özelliğinde antosiyanidinler ile ilişkilidir. Bitki ve meyvenin UV ışınlarında zarar görmesini önlerler [125]. Yüzyıllar öncesinde insan beslenmesi ile ilgisi olduğu bilinmektedir. Kuzey Amerika, Hindistan, Çin ve Avrupa'da bazı hastalıkların tedavisinde bitkisel ilaç olarak kullanılmıştır. Polifenollerin flavonoid grubuna dahildir. $\text{C}_6\text{-C}_3\text{-C}_6$ iskelet yapısına sahiptirler. Doğada çok nadir serbest halde bulunurlar. Kırmızı, mavi, mor ve siyah renkli yapıya sahiptirler. Hücre stoplazmasında bulunurlar. Glikozit bağ yapıya sahip olanlar suda çözünürler. Doğada daima bir veya birden fazla şeker molekülleriyle esterleşmiş halde bulunurlar. Meyvelerin genellikle kabuk kısmında bol bulunurlar. Özellikle elma ve üzüm kabuğunda bol miktarda bulunur. Antosiyanidinler güçlü antioksidan etkiye sahiptirler. Üzüm kabuğu, bitki yaprakları, kırmızı soya, kırmızı fasulyede elde edilen ekstraktları antikanserojen etki göstermiştir. Çilek ve yaban mersini türlerinin

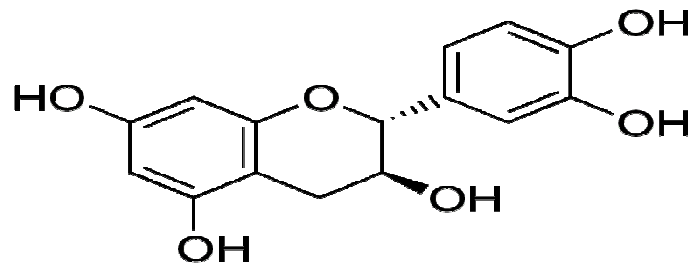
ekstraktları HCT 116 kolon kanseri hücrelerini inhibe ettiği yapılan çalışmalarla belirlenmiştir. Kolon kanseri ve bağırsak kanserini önlediği bilinmektedir [126]. Son zamanlarda antosiyaninler veya ekstraktları ile ilgili yapılan çalışmalarda antosiyaninlerin görme bozuklukları, akciğer hasarı ve iltihaplanmayı azaltıcı yönde etki ettiği anlaşılmıştır. Serbest radikalleri temizleyici etki gösterdiği bilinmektedir. [127,128].



Şekil 1.8.5.1. Antosiyanidinlerin genel yapısı [83]

1.8.6. Kateşinler

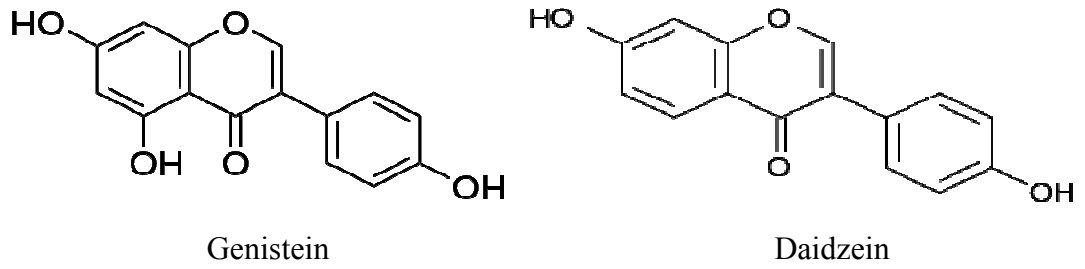
Flavonoid biyosentezinde ara ürün olarak ortaya çıkarlar. Gıdalarda yaygın olarak bulunan flavonoid grubunu oluşturur. Renksiz yapıya sahiptirler. Çay yapraklarında bol bulunur. Elma ve çilekte bulunur. Yeşil çay bol miktarda kateşin içermektedir. Zayıflama diyetlerinde yağ yakıcı etkiye sahip olduğu bilinmektedir [129]. Kateşinler Cu^{2+} ve Fe^{2+} iyonlarını şelatlayıcı etkiye sahiptirler. Bu yüzden serbest radikallerin oluşturduğu hasarı önlediği bilinir. Kateşinler akciğerde, kan serumunda ve beyinde meydana gelen oksidasyondan lipidleri korurlar [98].



Şekil 1.8.6.1. Kateşinlerin genel yapısı [83]

1.8.7. İzoflavonlar

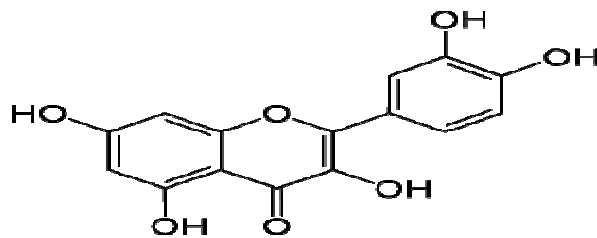
İlk defa Hlasiwetz tarafından 1855 yılında izole edildiğine inanılır [130]. Bitkilerde elde edilen polifenolik yapıya sahip bileşiklerdir. Genellikle baklagillerde bol miktarda bulunur. Soyada önemli miktarda bulunur. En önemli çeşitleri genistein ve daidzein'dir. Genistein ve daidzein'in diyetle alımı prostat ve akciğer kanseri hücrelerini azalttığı bilinmektedir. İzoflavonların aşırı alımı, çocuklar için zararlıdır [131]. Vücut tarafından sentezlenemediğinden dışarıdan alımı gerçekleştirilir. Günlük tavsiye edilen alım miktarı 40 mg'dır [132].



Şekil 1.8.7.1. Genistein ve Daidzein'in molekül yapısı [83]

1.8.8. Flavonoller

En önemli üyesi kuersetin'dir. Kuersetin çok kuvvetli antioksidan etkiye sahip bir flavonol türüdür. Narenciye, patates, ıspanak ve deniz yosununda elde edilmektedir. Yemek borusu, mide, deri gibi kanser türlerine karşı koruyucu etki gösterdiği bilinmektedir. Kolesterolü düşürücü, pıhtılaşmayı azaltıcı, kalp ve damar sistemi hastalıklarını önleyici etkiye sahip olduğu bilinmektedir [133].



Şekil 1.8.8.1. Kuersetin'in molekül yapısı [83]

1.9. Fenolik Maddelerin İnsan Sağlığına Etkisi

Fenolik bileşikler antioksidan etki göstermektedirler. Bu özelliklerinden dolayı serbest radikalleri temizleme etkisine sahiptirler. Fenolik maddeler ağır ve radyoaktif metalleri temizleme etkisine sahiptirler [134]. Çeşitli reaktif oksijen türlerini vücuttan uzaklaştırarak vücudun dirençli ve sağlıklı olmasını sağlarlar. Bilindiği gibi serbest radikaller DNA'ya saldırarak, DNA hasarına ve bunun sonucunda günümüzde en büyük tehlike olan kanser ve erken yaşlanmaya sebep olurlar. Antioksidanlar serbest radikallerin vermiş olduğu bu zararları bertaraf ederek farmakolojik etki göstermektedir. Flavonoidlerin yüksek antioksidan etkiye sahip oldukları ve bunu sonucunda kalp damar hastalıkları üzerinde etkili olduğu belirlenmiştir [122]. Kiraz meyvelerinde bulunan kırmızı renkteki maddenin antosiyanin olduğu ve bu maddenin ağrı kesici etkiye sahip olduğu belirlenmiştir. 20 tane kirazda 12-25 miligram antosiyanin bulunduğu ve bunun aspirinden 10 kat daha fazla etkiye sahip olduğu belirlenmiştir [135]. Ayrıca fenolik bileşiklerin antimutajenik, antikanerojen, antimikrobiyal özelliklere sahip olduğu yapılan bir çok araştırma sonucunda tespit edilmiştir [136]. Kanser, kalp hastalıkları ve beyin damarlarına bağlı hastalıklarda ölüm oranı ve tümör oluşumunun diyetteki meyve ve sebzelerin miktarıyla ters orantılı olduğu belirtilmiştir. Bol miktarda meyve ve sebze tüketilmesiyle kan basıncının düştüğü, meyve ve sebzelerin bu etkiyi yapılarında bulunan antioksidanlarla sağladıkları, bu antioksidan etkinin ise C ve E vitamini ile α -karotenden çok fenolik maddelerden kaynaklandığı kaydedilmiştir [137]. Fenolik maddelerin aşırı alınması sonucunda toksik etki gösterdiği ve gırtlak kanserine sebep olduğu öne sürülmektedir. Düzenli olarak fenolik madde alındığında vücudun koruma mekanizmasını geliştirir ve kanser riskini azalttığı ve toksisitesinin de düştüğü belirtilmiştir [124]. Herpes simplex virüsünün yol açtığı deri yaralarını onarmaktadır. Fenolik maddelerin deri kanserine karşı koruyucu etki gösterdiği anlaşılmıştır [138]. Serbest radikallerin lipid peroksidasyonuna sebep olduğu bilinmektedir. Fenolik bileşiklerin lipid peroksidasyonunu önleyici rol oynadığı yapılan çalışmalarda belirlenmiştir [139]. Flavonoid türlerinden kateşin yeşil çayda bol miktarda bulunur. Yeşil çayın vücut ısını dengeleyici etki gösterdiğini, yağ oksidasyonunu dengelediği bilinmektedir. Bu sonuçlara göre flavonoidlerin düzenleyici etkiye sahip olduğu belirlenmiştir [140]. Ayrıca fenolik maddelerin antiviral, iltihaplanmayı engelleyici ve antioksidan etki gösterdiği belirlenmiştir

[119]. Fenolik maddelerin kemiklerde mineral madde yoğunluğunu arttırdığı belirlenmiştir [123].

Tablo: 1.9.1. Antioksidanlar ve uygulama alanları [93]

Antioksidan	Bitkisel kaynakları	Uygulama alanları
β -karoten $C_{40}H_{56}$	<i>Elaeis oleifera</i> , <i>Elaeis Guineensis</i> <i>Momordica Cochinchinnensis</i> Spreng <i>Eurycoma Longifolia</i> <i>Zanthoxylum Myriacanthum</i>	Ağrı kesici, romatizma ve ağrı vermeyen tümörler için krem şeklinde kullanımı, karın ağrısı ve antitümör olarak kullanımı yaygındır.
α -tokoferol $C_{29}H_{50}O_2$	<i>Citrus Hystrix</i> <i>Calamus Scipronum</i> <i>Averrhoa Belimbi</i>	Antiseptik özelliğe sahiptir. Genellikle yüksek ateş ve karın ağrısı için kullanılır. Saç bakımında etkilidir. Hemoroide iyi gelir.
Askorbik asit $C_6H_8O_6$	<i>Apium Graveolens</i> <i>Sauropus Androgynous</i>	Eklem iltihaplanması, hafif bel ağrısı ve romatizma tedavisinde kullanılır.
Palmitik Asit $CH_3(CH_2)_{14}COOH$	<i>Elaeis Oleifera</i> , <i>Elaeis Guineensis</i>	Kanser, romatizma ve baş ağrısı tedavisi için kullanılır.
Beta Sitosterol $C_{29}H_{50}O$	<i>Morinda Citrifolia</i> <i>Alpinia Officinarum</i> <i>Sida Acuta</i>	Diabet, yüksek kan basıncı, deri hastalıkları, yaşlanma, bağırsak kanseri ve karın ağrısı için tedavi edicidir.
Selenyum	<i>Astragalus Membranaceus</i> <i>Valeriana Officinalis</i> <i>Achillea Millefolium</i>	Kanser hastalarında uygulanan kemoterapinin etkilerini azaltır. Bazı kalp damar hastalıklarında etkilidir.
Kuersetin $C_{15}H_{10}O_7$	<i>Blumea Balsamifera</i>	Pankreas hastalığına karşı tedavi edicidir.
Tannik asit $C_{76}H_{52}O_{46}$	<i>Costus Spinosa</i>	Deri tahrişini önler.
Anthraquinone $C_{14}H_8O_2$	<i>Cassia Acutifolia</i>	Kurt oluşumunu engeller. Yılan sokması ve rahim hastalıklarında etkilidir.

2. KAYNAK ÖZETİ

N. Güngör [41] Pekmezlerde antioksidan aktivite tayini ve fenolik madde miktarı ile ilgili yaptığı yüksek lisans tez çalışmasında, dut pekmezi su ekstraktlarının antioksidan aktivite gücünü ve fenolik madde miktarını incelemiştir. Antioksidan aktivite yöntemi olarak β -karoten beyazlatma yöntemi çalışılmıştır. Bu çalışmada kullanılan örneklerden bir tanesinde, 0-6 aylık depolama süresinde antioksidan aktivite gücü başlangıçta % 10,65 hesaplanmıştır. 6 ay sonunda % 9,9 olarak hesaplanmıştır. Fenolik madde içeriğinin başlangıçta 17,56 μg GAE/mg örnek olarak hesaplanmıştır. 6 ay sonunda 9,78 μg GAE/mg örnek olarak hesaplanmıştır. Depolama sonucunda ölçümlerin azaldığı görülmüştür. Pekmez örneklerinin antioksidan aktivitesi değerlerini % 10,58-35,17 değer aralığında hesaplamıştır. Standart olarak BHA kullanılmıştır. Antioksidan aktivite tayini 100 mg/L'de % 61,46 ; 200 mg/L'de ise % 80,12 olarak belirlenmiştir.

Ö. Aras [141] Araştırmasında yaş üzümün toplam fenolik, toplam flavanol, toplam flavonol ve kırmızı üzüm çeşitlerinde antosiyanin miktarları çeşitlere göre değişmiş olup, kırmızı üzüm çeşitlerinin bu bileşikler, beyaz üzüm çeşitlerine göre çok daha yüksek miktarda içerdikleri belirlenmiştir. Toplam fenolik madde miktarı kırmızı üzümlerde 2,88-3,42 mg/g ; beyaz çeşitlerde ise 1,87-2,22 mg/g arasında değiştiği tespit edilmiştir. Ayrıca araştırmasında pekmezde toplam fenolik madde miktarını 9,82323 mg/L, üzüm suyunda ise toplam fenolik madde miktarını 295,82 mg/L olarak hesaplamıştır.

F. Özdemir [53] vd. Andız meyvesinden farklı yöntemle ve geleneksel yöntemle üretilen pekmezin toplam fenolik madde miktarı ve bazı fenolik madde bileşimi belirlenmiştir. Andız pekmezinin fonksiyonel gıda olarak tüketilebilirliği araştırılmıştır. Araştırmada üretilen pekmez örneklerinin toplam fenolik madde miktarı 1600-2070 mg/kg arasında bulunmuştur. Geleneksel yöntemle üretilen andız pekmezinin toplam fenolik madde miktarı ise 1133 mg/kg olarak tespit edilmiştir.

K. Schwarz [142] vd. Zencefil, biberiye, kahve, Japon, Çin ve Hint çayları, kahve, üzüm ve domates kabuğunu kullandıkları araştırmalarında farklı ekstraksiyon yöntemleri ile ürünlerde toplam fenolik bileşik miktarlarını belirlemişlerdir. Araştırma sonucunda en yüksek toplam fenolik bileşik içeriğinin 1,6 mmol/g ile üzüm kabuğunda elde edildiğini ifade etmişlerdir.

G. J. Soleas [143] vd. Kırmızı ve beyaz üzüm suyunun fenolik madde içeriklerini araştırmışlar. Elde edilen sonuçların oldukça değişken olduğunu belirledikleri araştırmalarında beyaz üzüm sularında 254-389 mg/L, kırmızı üzüm sularında 1407–2246 mg/L arasında toplam fenolik bileşik tespit edilmiştir.

Ş. Alpar [65] Üzüm pekmezinin DPPH antioksidan aktivite tayinini incelemiştir. Bu çalışmada pekmez yapım aşamasında kaynatma süresince antioksidan aktivite gücünde artışın olduğu gözlenmiştir. Başlangıç şıra aşamasında % 12,17 hesaplanmıştır. Son pekmez aşamasında DPPH antioksidan aktivite gücü % 93,40 olarak hesaplanmıştır.

S. Ercişli [144] vd. Dut meyveleri ile ilgi yapılan çalışmada siyah dut ve kırmızı dut türlerinin fenolik madde içeriği ve DPPH antioksidan aktivite tayinleri üzerinde yapılan çalışmada, morus nigra(siyah dut) türüne ait fenolik madde miktarını 2149 µg GAE/g meyve, DPPH radikal süpürme gücünü 18,98 TEAC µmol/g meyve olarak hesaplamıştır. Aynı çalışmada morus rubra (kırmızı dut) türüne ait fenolik madde içeriği 1690 µg GAE/g meyve, DPPH radikal süpürme gücünü 11,21 TEAC µmol/g meyve olarak hesaplamıştır.

A. R. Selçuk [145] vd. Üzüm pekmezi yapımında sonra atık olarak kullanılan üzüm çekirdeklerinin antioksidan aktivite tayinleri incelenmiş FRAP 36,2 ; DPPH 40,8 ; ABTS 26,8 µmol Trolox eşdeğeri/g kuru madde olarak hesaplanmıştır.

A. Davalos [146] vd. Üzüm sirkesinin ve üzüm suyunun antioksidan aktivite tayinini incelemiştir. Oksijen radikal absorblama kapasitesi (ORAC) floresein (FL) kullanılarak araştırılmıştır. ORAC-FL değerleri 14,6-25 µmol TEAC/mL kırmızı üzüm suyu, 4,5-11,5 µmol troloks eşdeğerliği/ml beyaz üzüm suyu, 3,5-11,1 µmol troloks eşdeğerliği/mL beyaz üzüm suyu değerlerini bulmuştur. Sonuç olarak üzüm suyunun ve üzüm sirkesinin iyi antioksidan kaynağı olduğunu göstermiştir.

I. I. Rockenbach [147] vd. Brezilya'da yetişen farklı üzüm türlerinin (Cabernet Sauvignon, Merlot, Bordeaux ve Isabel) fenolik madde ve antioksidan kapasitesini araştırmışlar. Cabernet Sauvignon üzüm türünde en yüksek fenolik madde içeriğini 74,75 mg GAE/g meyve, antioksidan aktivite ölçülmüş, en yüksek ABTS 485,42 µmol troloks eşdeğerliği/g meyve, en yüksek DPPH radikal süpürme gücü 505,52 µmol TEAC/g meyve olarak hesaplanmıştır. Sonuç olarak üzüm türlerinin yüksek antioksidan aktivite kapasitesine sahip olduklarını göstermiştir.

H. El Hajaji [148] vd. Harnup meyvelerinin farklı türlerinde yaptıkları çalışmada harnup meyvesinin metanol ve etilasetat ekstraktlarının fenolik madde

içeriği ve DPPH radikal süpürme gücünü araştırmışlar. Spontaneous female cinsinin etilasetat ekstraktının fenolik madde içeriğini 0,46 g/L (GAE), DPPH radikal süpürme gücü ($IC_{50} = 2,8$) değerleri hesaplanmıştır. Metanol ekstraktının fenolik madde içeriğini 0,54 g/L (GAE), DPPH radikal süpürme gücünü ($IC_{50} = 1,8$ g/L) değerleri hesaplanmıştır. Spontaneous male cinsinin fenolik madde içeriği etanol ekstraktı 0,52 g/L (GAE), DPPH radikal süpürme gücü ($IC_{50} = 2,5$ g/L) değerleri hesaplanmıştır. Metanol ekstraktları fenolik madde içeriği 0,76 g/L (GAE), DPPH radikal süpürme gücü ($IC_{50} = 0,7$ g/L) değerleri hesaplanmıştır. Grafted female türünün etilasetat ekstraktı fenolik madde içeriği 0,58 g/L (GAE), DPPH radikal süpürme gücü ($IC_{50} = 1.6$ g/L) değerleri hesaplanmıştır. Metanol ekstraktları fenolik madde içeriği 0,62 g/L (GAE), DPPH radikal süpürme gücü ($IC_{50} = 1$ g/L) değerleri hesaplanmıştır. Antioksidan aktivite tayininde standart olarak BHT kullanılmıştır. BHT nin DPPH radikal süpürme gücü ($IC_{50} = 0,2$ g/L) olarak hesaplanmıştır. Çalışmanın sonucunda harnup meyvelerinin türlerine göre farklı miktarda fenolik madde içeriğine sahip oldukları ve yüksek antioksidan aktivite gücü gösterdikleri anlaşılmıştır.

N. Miceli [149] vd. Andız meyvesinin fenolik madde içeriği ve antioksidan aktivite tayinini araştırmışlar. Fenolik madde içeriğini $48,06 \pm 0,99$ mg GAE/g ekstrakt, antioksidan aktivite tayini ölçümlerinde DPPH radikal süpürme gücü (IC_{50} $0,38 \pm 0,02$ mg/mL), Fe^{2+} şelatlama aktivitesi (IC_{50} $2,26 \pm 0,06$ mg/mL) ve standart olarak TBA (IC_{50} $2,47 \pm 1,13$ μ g/mL) değerleri hesaplanmıştır. Sonuç olarak andız meyvesinin yüksek fenolik madde içeriğine sahip olduğu ve yüksek antioksidan aktivite gücüne sahip olduğu anlaşılmıştır.

A. A. Memon [150] vd., Dut çeşitlerinin yaprak ve meyvelerinin antioksidan kapasitesi ve Fenolik madde miktarını araştırmışlar. *Morus nigra* L. Türüne ait yaprakların fenolik madde içeriğini $11,79 \pm 0,51$ mmol/100 g GAE, DPPH radikal süpürme gücünü $65,99 \pm 3,27$ μ mol/100 g Kuersetin eşdeğerliği olarak hesaplamışlar. Aynı türe ait meyvenin fenolik madde içeriğini $3,89 \pm 0,04$ mmol/100 g GAE değerini hesaplamıştır. *Morus alba* L. Türüne ait yapraklarda fenolik madde içeriğini $8,33 \pm 0,11$ mmol/100 g GAE, DPPH radikal süpürme gücünü $48,13 \pm 1,20$ μ mol/100 g Kuersetin eşdeğerliği değerini hesaplamıştır. Aynı türün meyvelerinde fenolik madde içeriğini $4,56 \pm 0,08$ mmol/100 g GAE, DPPH radikal süpürme gücünü $22,85 \pm 2,78$ μ mol/100 g Kuersetin eşdeğerliği olarak hesaplamıştır. *Morus leavigata* W. Türüne ait yapraklarda fenolik madde içeriğini

10,48 ± 0,26 mmol/100 g GAE, DPPH radikal süpürme gücünü 76,88 ± 4,20 µmol/100 g Kuersetin eşdeğerliği değerini hesaplamıştır. Aynı türün fenolik madde içeriğini 11,38 ± 0,43 mmol/100 g GAE, DPPH radikal süpürme gücünü 54,99 ± 2,66 µmol/100 g Kuersetin eşdeğerliği değerini hesaplamıştır.

N. A. Srouer [151] Yüksek Lisans Tez çalışmasında; harnup meyve kabuklarında kavurmanın etkisiyle ABTS radikal süpürme gücündeki değişimi araştırmıştır. Kavurma işlemi geçirmemiş halinde 76,8 – 149,8 µmol TEAC/g kuru madde, kavurulmuş harnup meyvesindeki, ABTS radikal süpürme gücünü 70,7 – 204,05 µmol TEAC/g kuru madde değer aralığında hesaplamıştır.

S. Kamiloğlu [152] "Farklı pekmez ve pestil çeşitlerinin antioksidan özelliklerinin incelenmesi", adlı çalışmasında pekmez örneklerinden karadut pekmezinin, pestil örneklerinden ise erik pestilinin tüm analiz yöntemleri için en yüksek değerleri verdiği görülmüştür. Karadut pekmezinin ait toplam fenolik madde miktarı 385,22 mg GAE/100 g örnek, antioksidan aktivite gücü sonuçlarına bakıldığında ise CUPRAC yönteminin en yüksek antioksidan kapasite değerini verdiği belirlenmiştir. Karadut pekmezi: 1423,33 mg TEAC/100 g örnek değeri ölçülmüştür. Erik pestilinde 2545,62 mg TEAC/100 g örnek değeri ölçülmüştür. Üzüm pekmezindeki antioksidan aktivite tayini yöntemi olarak DPPH çalışmıştır. DPPH: 45,28 mg TEAC/100 g örnek değeri ölçülmüştür. Keçi boynuzu pekmezinin fenolik madde miktarı 80,60 mg GAE/100 g örnek değeri tespit edilmiştir [152].

N. İzgi [66], Yüksek Lisans Tez çalışmasında; Andız pekmezinin su ekstraktlarında DPPH radikal süpürme gücü ve fenolik madde miktarını araştırmıştır. Andız pekmezinin ortalama olarak EC₅₀ değerlerine göre antioksidan aktivite tayini EC₅₀ 0,442 (µg/mL) olarak hesaplanmıştır. Toplam fenolik madde miktarı ortalama 1622 (mg/kg), EC₅₀ değerleri DPPH'in % 50'sinin inhibisyonunu sağlayan örnek konsantrasyonu olarak tanımlanmıştır. Yüksek değerlerde süpürme göstermiştir.

G. K. Jayabrakasha [153] vd., Üzüm çekirdeğinin antioksidan aktivitesini araştırmışlar. Antioksidan aktivite yöntemi olarak β-karoten beyazlatma yöntemi çalışılmış. Üzüm çekirdeğinin farklı ekstraktları hazırlanmış. 100 ppm derişimdeki eksrtaktlardan, aseton % 65, metanol % 66, etanol % 77,3; farklı hacimlerde hazırlanmış, etanol-su (9-1) % 81, etanol-su (17-3) % 89,3 ve etanol-su (4-1) % 83,3 aktivite gösterdiği rapor edilmiştir. Üzüm çekirdeği yüksek antioksidan aktivite gücü göstermiştir.

Bilimsel kaynaklarda pekmezler ile ilgili yapılan çalışmalar oldukça azdır. Bunun sebebi büyük olasılıkla pekmezlerin ülkemize özgü bir ürün olduğu ve dünyaca tanınmamış olduğu düşünülmektedir.

3. MATERYAL ve YÖNTEMLER

3.1. Materyal

Yapmış olduğum çalışmanın deneyler kısmında kullanılan araç-gereç ve kimyasal maddeler aşağıda verilmiştir.

3.1.1. Araç Gereçler

Deneylerde, Memmert (WBU 45) ısıtıcı, İka (RV 05 Basic 1B) Rotari Evaporatör, Heraeus (Fuktion Line) etüv, Shimadzu (AX 200) 0,0001 duyarlılıkta terazi, Hana (HI 190M) magnetik karıştırıcı, Hana (pH 211) pH metre, Memmert (WB14) çalkalamalı su banyosu, Shimadzu (UV-1601) Spektrofotometre, Heidolph (Reax Top) vorteks, santrifüj cihazı (Minstral 1000), Hettich (Universal 32R) santrifüj, Brand (transferpette) otomatik pipetler, teknik (B8) distile su üretme cihazı, 3 ml-disposable küvet (Pharmacia LKB Novaspec II), parafilm, eppendorf tube (Biorad) kullanıldı.

3.1.2. Kimyasallar

Analizlerde kullanılan kimyasal maddeler; $MnCl_2$ (Merck), BHT (Butil Hidroksi Toluen) (Safç), Demir klorür tetrahidrat (Merck), Sodyum tiyosülfat (Merck), Amonyum molibdat tetrahidrat (Sigma), Sülfürik asit (Merck), 2-Deoxy-D-Ribose (Alfa Aesar), Aluminum klorür heksahidrat (Sigma Aldrich), Sodyum nitrit (Sigma Aldrich), Sodyum karbonat dekahidrat (Sigma Aldrich), α -tokoferol (Sigma Aldrich), Askorbik Asit, Etanol (Sigma Aldrich) Metanol (Sigma Aldrich), DPPH (2,2-Diphenyl-1-pirylhydrazyl) (Sigma Aldrich), Tween 20 (Sigma Aldrich), Trilkoro asetik asit (Alfa Aesar), Demir (III) klorür (Merck), Troloks (Sigma Aldrich), Potasyum dihidrojen fosfat (Riedel), Hidrojen peroksit (Sigma Aldrich), Linoleik asit (Sigma Aldrich), ABTS (2,2'-azinobis-3-ethylbenzothiazoline-6 sulphonic acid) (Fluka), Potasyum peroksodisülfat, $K_3Fe(CN)_6$ (Fluka), Trans β -karoten (Sigma),

Kloroform (Merc), Potasyum ferri siyanür (Merck), Kloroform (Merck), temin edilmiştir.

3.2. Pekmez Örneklerinin Temin Edilmesi ve Ekstraksiyon Hazırlanması

Pekmez örnekleri Dut (Şitoğlu), Üzüm (Şitoğlu), Harnup (Şitoğlu), Malatya ilinde, Andız (Keboy) Mersin ilinden bulunan süper marketlerden temin edildi. Daha sonra her örneğin metanol, etanol ekstraktları diğer deneyler için hazırlandı.

1. Metanol Ekstraktı Hazırlanması

50 g pekmez örneği tartılarak alüminyum folyo ile kaplanmış erlene alındı, üzerine 100 mL metanol ilave edilerek erlenin ağzı parafilm ile kapatılarak karıştırıcıda 180 rpm'de 90 dakika karıştırıldı. Karışım buzdolabında bir gün bekletildi. Tekrar karışıma 50 mL metanol eklendi sonra 180 rpm'de 90 dakika karıştırıldı. Karıştırıldıktan sonra 8000 rpm de 30 dakika santrüfjüj edildi. Süpernatant alındı. Çökelti kısmı 50 ml metanol ile karıştırıldı ve karışım tekrar santrüfjüj edildi. Süpernatant alındı ve önceki ile birleştirildi. Süpernatantlar rotary evaporatörde kurutuldu. Örneklerden 13-17 g değerleri arasında ekstrakt elde edildi. Kuruyan ekstraktlar siyah cam şişelere alınarak buzdolabında +4 °C saklandı.

2. Etanol Ekstraktı Hazırlanması

50 g pekmez örneği tartılarak alüminyum folyo ile kaplanmış erlene alındı, üzerine 100 mL etanol ilave edilerek erlenin ağzı parafilm ile kapatılarak karıştırıcıda 180 rpm'de 90 dakika karıştırıldı. Karışım buzdolabında bir gün bekletildi. Tekrar karışıma 50 mL etanol eklendi karıştırıcıdan 180 rpm'de 90 dakika karıştırıldı. Karıştırıldıktan sonra 8000 rpm de 30 dakika santrüfjüj edildi. Süpernatant alındı. Çökelti kısmı 50 mL etanol ile karıştırıldı ve karışım tekrar santrüfjüj edildi. Süpernatant alındı ve önceki ile birleştirildi. Süpernatantlar rotary evaporatörde kurutuldu. Örneklerden 5-11 g değerleri arasında ekstrakt elde edildi. Kuruyan ekstraktlar siyah cam şişelere alınarak buzdolabında + 4 °C saklandı.

3.2.1. Stok çözeltilerin Hazırlanması

BHT örneğinden belirli bir miktar tartım yapıldı. Etanolde magnetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. 1 mg/mL derişimde stok çözeltili hazırlandı. Stok çözeltili diğer deneylerde kullanılmak için siyah cam şişelerde +4 °C 'de buz dolabında saklandı.

Troloks örneğinden belirli bir miktar tartım yapıldı. Etanolde magnetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. 1 mg/mL derişimde stok çözeltili hazırlandı. Stok çözeltili diğer deneylerde kullanılmak için siyah cam şişelerde +4 °C'de buz dolabında saklandı.

Askorbik Asit örneğinden belirli bir miktar tartım yapıldı. Distile suda magnetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. 1 mg/mL derişimde stok çözeltili hazırlandı. Stok çözeltili diğer deneylerde kullanılmak için siyah cam şişelerde +4 °C' de buz dolabında saklandı.

Gallik Asit örneğinden belirli bir miktar tartım yapıldı. Çözgen olarak distile su kullanıldı 3 µg/mL derişimde gallik asit çözeltilisi hazırlandı. 20 mg/mL örnekler için hazırlamış olduğumuz stok çözeltilerimizden belirli seyreltmeler yapılarak 1 µg/mL derişimde örneklerin çözeltilisi hazırlandı. Elde edilen çözeltili bekletilmeden fenolik madde tayini için kullanıldı.

Pekmez ekstraktlarından belirli bir miktar tartım yapıldı. Metanol ekstraktı için metanol çözgeni, etanol ekstraktı için etanol çözgeni kullanılarak stok çözeltiler hazırlandı. 20 mg/mL derişimde stok çözeltili hazırlandı. Stok çözeltili diğer deneylerde kullanılmak üzere siyah cam şişelerde saklandı +4 °C' de buz dolabında saklandı.

İndirgeme gücü testleri için pekmez ekstraktlarından belirli bir miktar tartım yapıldı. Distile suda 1 mg/mL derişimde stok çözeltili hazırlandı. Elde edilen stok çözeltili İndirgeme gücü testlerinde kullanılmak için siyah cam şişelerde +4°C' de buz dolabında saklandı.

3.3. Antioksidan Aktivite Testleri

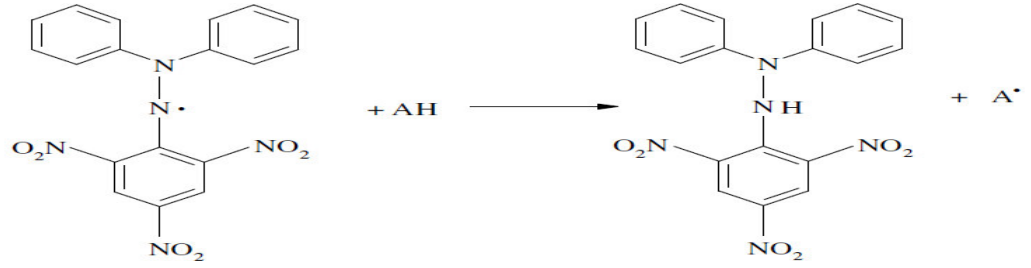
3.3.1. İndirgeme Gücü Tayini

İndirgeme gücü tayinini Hwang [154] vd'nin kullandığı yöntemde küçük değişiklikler yapılarak uygulanmıştır. Distile suda hazırlanmış 1 mg/mL derişimdeki stok çözeltiden 1µg/mL derişimde seyreltme yapıldı. Elde edilen seyreltmelerdeki (50 µL) pekmez ekstratları cam tüplere konuldu ve 1 mL ye saf suyla tamamlandı. Kontrolde örnek yerine saf su kullanılmıştır. Her tüpe 2,5 mL 0,2 M fosfat tamponu (pH: 6,6) ve 2,5 mL %1'lik potasyumferrisiyanür ilave edilerek karışım su banyosunda 50 °C'de 20 dk inkübasyona bırakılmıştır. Su banyosundan alınan tüplerin üzerine 2,5 mL %10' luk trikloro asetik asit eklenip, reaksiyon durdurulmuş, tüpler çalkalanmış daha sonra santrifüj cihazının tüplerine alınan örnekler, 3000 dev/dak'da 15 dk santrifüj işlemine tabii tutulmuştur. Santrifüj sonucu ayrılan süpernatantdan 1,25 mL alınarak üzerine 1,25 mL saf su ve 0,25 ml % 0,1' lik FeCl₃.6H₂O çözeltisi ilave edilmiş, renklenen çözelti 24 saat oda sıcaklığında aynı zamanda karanlıkta bekletildi. 700 nm' deki absorbansı köre karşı okunmuştur. Kör olarak küvete örnek içermeyen distile su eklenmiştir. Düşük absorbans değeri indirgeme gücünün yüksek olduğunun göstergesidir.

3.3.2. DPPH Radikal Süpürme Aktivitesi Tayini

DPPH Radikal Süpürme Gücü yönteminde DPPH'ın antioksidan molekülleriyle etkileşiminin sonucunda hidrojen vermesiyle indirgenir. İndirgenmenin sonucunda absorbans değeri düşer. Absorbansta gerçekleşen düşüş ne kadar yüksek olursa radikal yakalama gücü o kadar yüksektir. Absorbansta gerçekleşen düşüş DPPH'ın mor renkten sarı renk tonuna dönüşmesiyle belirlenir [155].





Şekil 3.3.2.1. DPPH radikalının indirgenmesi [156]

Diphenyl Picryl Hydrazyl (DPPH) sentetik radikali kullanılarak maddelerin radikal süpürme gücü değerinin ölçümü, Yen ve ark., [157]'a göre ve deneylerin yapılması için gerekli bazı değişiklikler yapılarak gerçekleştirilmiştir. Bir miktar DPPH tartılarak etanolde çözüldü. UV spektrofotometrede 517 nm de $0,700 \pm 20$ absorbans değeri verene kadar etanol eklendi. Daha sonra pekmez örneklerinin 20 mg/mL stok çözeltisinden spektrofotometre tüpü içerisine bu ekstraktların; 0,1mL'si üzerine 2,9 mL DPPH çözeltisi eklendi. Spektrofotometre tüpleri birkaç kez ters düz edildi. Karanlıkta 30 dk bekletildikten sonra UV spektrofotometre cihazında 517 nm' de ölçüm alınıp kaydedildi. % Süpürme gücü aşağıdaki formüle göre hesaplandı.

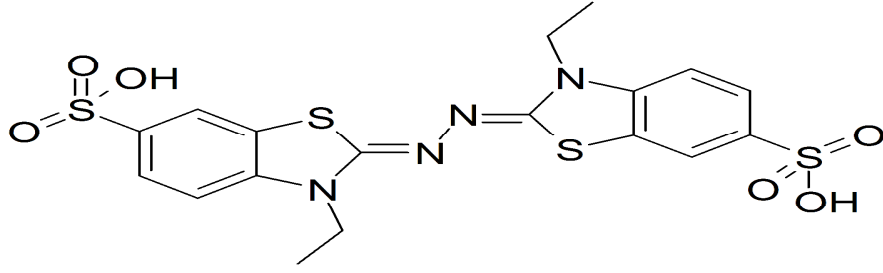
$$\% \text{ Süpürme aktivitesi RSG} = 1 - [A_{\text{Ö:30}} \div A_{\text{K:30}}] * 100$$

$A_{\text{Ö:30}}$: Örneğin 30. dakikadaki absorbansı

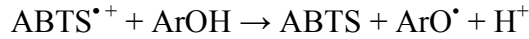
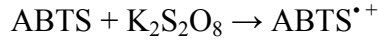
$A_{\text{K:30}}$: Kontrolün 30. dakikadaki absorbansı

3.3.3. ABTS Radikal Süpürme Aktivitesi Tayini

ABTS radikali süpürme aktivitesi Re [158] vd., yaptığı çalışmaya göre yapıldı. Antioksidan aktivite gücünü ABTS radikali kullanılarak ölçen bu metot hidrojen verici ve serbest radikal zincirlerini kırıcı etkiye sahip antioksidan maddelerin aktivitelerini ölçmede etkilidir.



Şekil 3.3.3.1. ABTS'nin kimyasal yapısı [83]



ABTS molekülü yukarıdaki reaksiyonları gerçekleştirerek radikalleri ortamdan uzaklaştırır. Örneklere uygulanan ABTS yöntemi sonuçları % radikal yakalama şeklinde değerlendirilmiştir. ABTS radikali; potasyum peroksodisülfat (6,6 mg) ve ABTS (30 mg)'nin 7,8 mL sulu çözeltisinin oda sıcaklığında 24 saat bekletilmesiyle elde edilmiştir. Elde edilen renkli çözelti saf su ile absorbansı 734 nm'de $0,700 \pm 0,20$ olacak şekilde seyreltilerek gerekli ABTS çözeltisi elde edilmiştir. 20 mg/mL stok çözeltimizden 3 mL'lik küvetlere, 50µL madde eklenip saf suyla 100 µL'ye tamamlanmıştır. Kör numune için küvete 100 µL saf su konmuştur. Farklı konsantrasyonlardaki çözeltilere 2,4 mL ABTS radikal çözeltisi ilave edildikten sonra tüpler birkaç kez ters düz edildi. Daha sonra köre karşı 737 nm'de absorbansları ölçülerek antioksidan aktivite (AA) hesaplanmıştır; % Süpürme gücü aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Süpürme aktivitesi} = 1 - [\text{A}_{\text{Ö:30}} - \text{A}_{\text{K:30}}] * 100$$

$\text{A}_{\text{Ö:30}}$: Örneğin 30.dakikadaki absorbansı

$\text{A}_{\text{K:30}}$: Kontrolün 30. dakikadaki absorbansı

3.3.4. H₂O₂ Süpürme Kapasitesi Tayini

H₂O₂ radikal değildir. H₂O₂ Fenton ve Haber-Weis reaksiyonlarıyla OH[•] radikali oluşumuna neden olduğu için oksidatif stres oluşumunda önemlidir. Dolayısıyla ortamda bulunan H₂O₂ süpürme gücü antioksidatif aktivite için belirleyici yöntem olabilir. H₂O₂ süpürme gücü ölçümü Zhao [159] yönteminde

küçük değişiklikler yapılarak belirlendi. 20 mg/mL stok çözeltimizden gerekli seyreltmeler yapıldı. 1 mL 0,1mm H₂O₂ ve 1 mL (4 mg/mL) konsantrasyonda hazırlanmış örnek karıştırılır. 100 µL % 3'lük amonyum molibdat eklenir. 2M 10 mL H₂SO₄ ve 1,8 M 7,0 mL KI ilave edilir. Karıştırılan çözelti 5 mM Na₂S₂O₃ ile sarı renk kayboluncaya kadar titre edilir. % Süpürme gücü aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır.

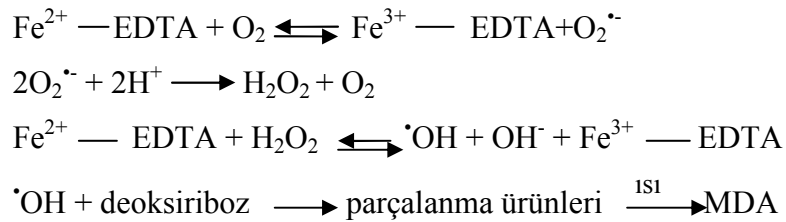
% Süpürme Aktivitesi=(V₀- V₁)/V₀*100 olarak hesaplanır.

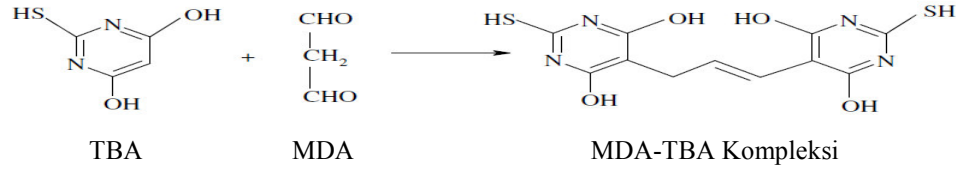
V₀=Örnek yokken kontrol için harcanan Na₂S₂O₃ miktarı

V₁=Örnek varken harcanan Na₂S₂O₃ miktarı

3.3.5. Deoksiriboz Yöntemi

Hidroksil radikali fraksiyonunun DNA'daki şeker grubu ile etkileşmesi, beş karbon atomunun herhangi birinden bir H atomunun çıkarılmasıyla olmaktadır. Şeker radikalleri birçok farklı reaksiyonla meydana gelmektedir. Oksijensiz sistemlerde C₄' merkezli radikaller parçalanmaya uğrarlar ve DNA zincirleri kırılarak sağlam baz ve değişikliğe uğramış şeker serbest kalır. Baz ve şeker radikallerinin reaksiyonları; değişik modifiye baz ve şekerler, kontrolsüz baz dizilimi, zincir kırılmaları ve DNA-protein çapraz bağlarını meydana getirirler. Hidroksil radikal yakalama aktivitesinin ölçümü deoksiriboz metoduyla yapılmaktadır. Bu yöntemde göre; düşük absorbans değeri; yüksek deoksiriboz parçalanmasının inhibisyonu anlamına gelmektedir. Yüksek oranda reaktif hidroksil, DNA, yağlar ve proteinler üzerinde oksidatif zararlara neden olabilmektedir. Hidroksil yakalama aktivitesi yüksek ürünler, OH grubunu nötralize edip hidrojen atomuna dönüştürerek inaktif hale getirdikleri için önemlidir [154].





Şekil 3.3.5.1. Deoksiriboz metodu ile TBA-MDA kompleksinin oluşumu [156].

Bu deney küçük değişikliklerle Halliwell vd., yöntemine göre yapıldı [160]. Pekmez örneklerinin stok çözeltisinden 1 µg/mL derişimde seyreltme yapıldı. Seyreltmeden 10 µL örnek alındı. BHT' nin stok çözeltisinden (1 µg/mL) derişimde seyreltme yapıldı ve bu seyreltmeden cam tüplere 10 µL örnek eklendi. 50 mM pH 7,4 potasyum fosfat tamponu içinde 200 mM 2-deoksiriboz çözeltisi hazırlandı. 1M H₂O₂, 100 mM EDTA, 500 mM askorbik asit çözeltisi hazırlandı. 0,5 mM FeCl₃ çözeltisi (FeCl₃ bozulma süresi kısa olduğundan) anlık hazırlanarak karışım üzerine eklendi ve 37 °C 'de inkübe edildi. Reaksiyona 1 mL % 1'lik TBA ve 1 mL % 2'lik TCA ilave edilerek reaksiyon durduruldu. Daha sonra tüpler kaynar sıcak su banyosunda 15 dk ısıtıldı. (TBA nın oda sıcaklığında kristallenmesini engellemek için tüpler kaynar su banyosunda bulunduğu esnada örnekler alınarak ölçüm yapıldı) Karışımın absorbansı 532 nm' de köre karşı ölçüldü. Karışımın absorbans miktarındaki azalma deoksiribozun oksidasyonunun azaldığını gösterir. % Süpürme gücü aşağıdaki formüle göre hesaplandı.

$$\% \text{ İnhibisyon} = (A_K - A_0) / A_K * 100$$

A_K = kontrolün absorbansı

A_0 = Ekstaktların veya standartların aralığında ölçülen absorbans

3.3.6. β-Karoten Beyazlatma Yöntemi

Antioksidan aktivite ölçümü, Moure [161] vd., göre ve deney şartlarının gerektirdiği bazı değişiklikler yapılarak uygulanmıştır. 2 mg kristal trans-beta-karoten, 10 ml kloroform içinde çözülerek stok beta-karoten çözeltisi hazırlanmıştır. 250 mL'lik yuvarlak tabanlı bir balona; 40 µL linoleik asit ve emülgatör olarak 500 µL tween-20 konularak üzerine β-karoten çözeltisinden 1 mL konulmuş ve hızla

kariştırılarak balon içeriğinin homojen bir şekilde çözünmesi sağlanmıştır. Kloroform rotary evaporatörde 40  C’de vakum altında 5 dakikada uzaklaştırılmıştır. Balona 100 mL destile su, yavaşça konularak ve kuvvetlice çalkalanarak tam bir emülsiyon oluşması sağlanmıştır. Bu emülsiyon ışıktan ve havadan etkilenmeyeceği soğuk bir yerde kullanılıncaya kadar saklanmıştır. Bu emilsyondan; 20 mg/mL derişimdeki stok çözeltiden 50  L örnek eklendi ve metanol ile 100 mL’ye tamamlandı. rnek içeren her bir tüpe bu emilsyondan 5 mL ilave edildi. Tüpler 50  C’de su banyosuna konuldu. Belli aralıklarla (30 dk) 90 dakika boyunca emülsiyonların 470 nm’de absorbansı ölçülür. Negatif kontrol için örnek yerine 100 L metanol kullanılmıştır. Pozitif kontrol olarak askorbik asit ve troloks kullanılmıştır. Antioksidan aktivite (AA), aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır;

$$AA = [(A_{:90} - A_{K:90}) / (A_{K:0} - A_{K:90})] * 100$$

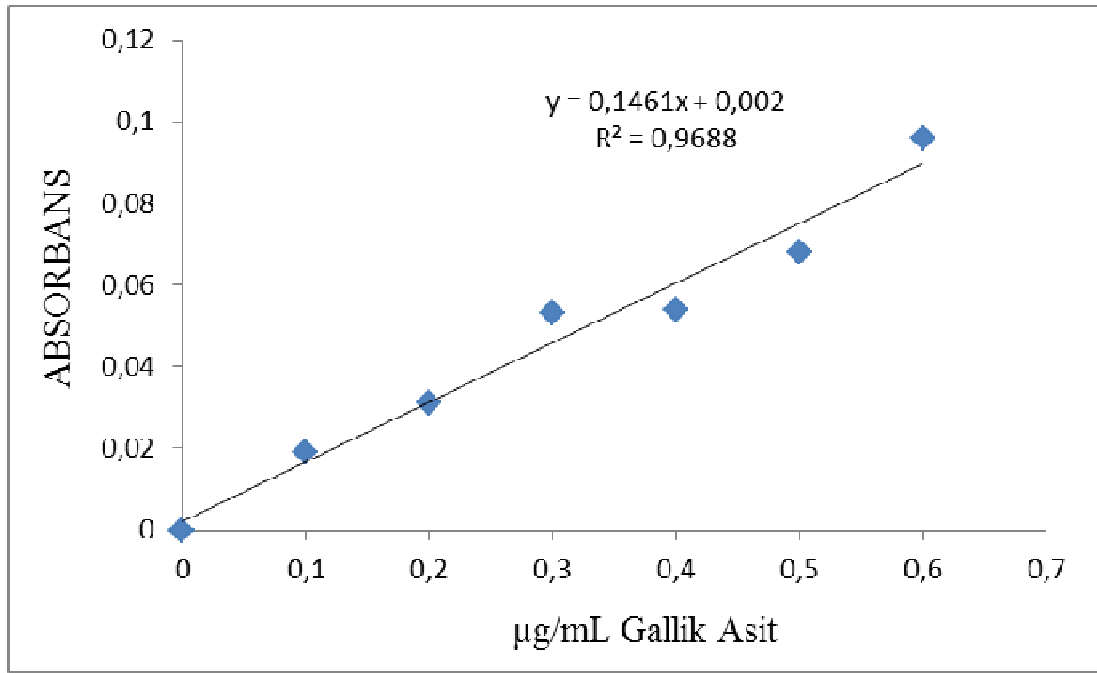
$A_{:90}$: Örneğin 90. Dakikadaki absorbansı

$A_{K:90}$: Kontrolün 90. Dakikadaki absorbansı

$A_{K:0}$: Kontrolün 0. Dakikadaki absorbansı

3.3.7. Toplam Fenolik Bileşik Tayini

Bu yöntemin en önemli dezavantajı analiz esnasında ortamda bulunan askorbik asit gibi indirgen maddelerle etkileşime uğramasıdır [162]. Pekmez ekstraktlarında, toplam fenolik madde miktarlarının hesaplanmasında Folin-Ciocalteu (F-C) metodu tercih edilmektedir [155]. 1  g/ml olacak şekilde pekmez ekstraktlarından stok çözelti hazırlandı. Her örnekten 40  L alınıp 200  L Folin-Ciocalteu reaktifi ile kariştırıldı. 1160  L distile su, 3 dakika sonra 600  L % 20’lik sodyum karbonat (Na_2CO_3) ilave edilmiştir. Karişım çalkalanarak kariştırılır. Daha sonra 37  C’ de su banyosunda 20 dakika inkübe edildi. 765 nm dalga boyunda absorbans ölçülür. Standart olarak gallik asit kullanılmıştır.

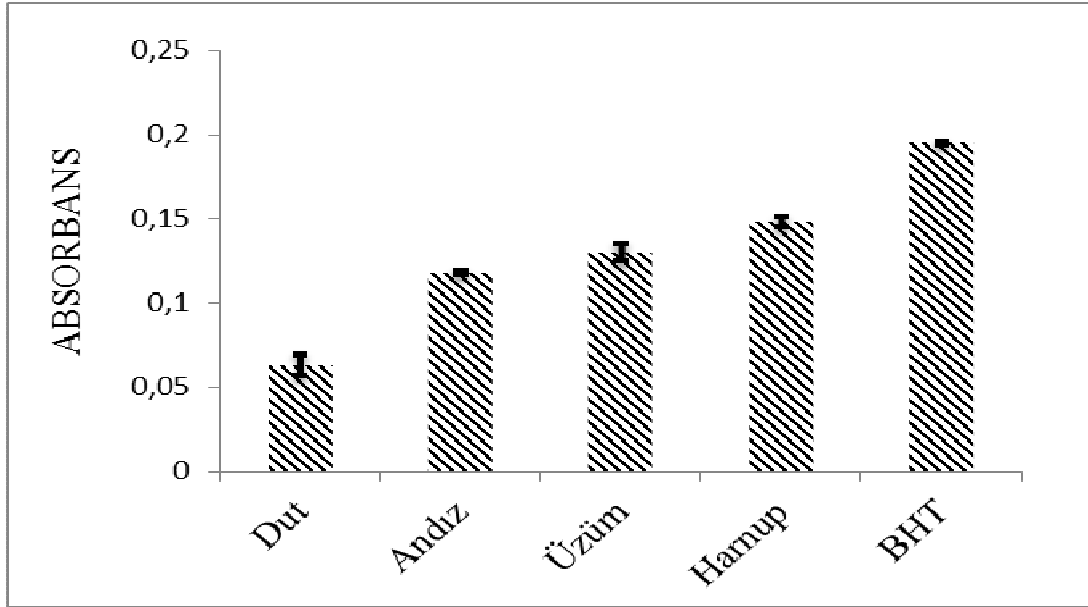


Şekil: 3.3.7.1. Gallik asit standart grafiği

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1. İndirgeme Gücü Tayini Sonuçları

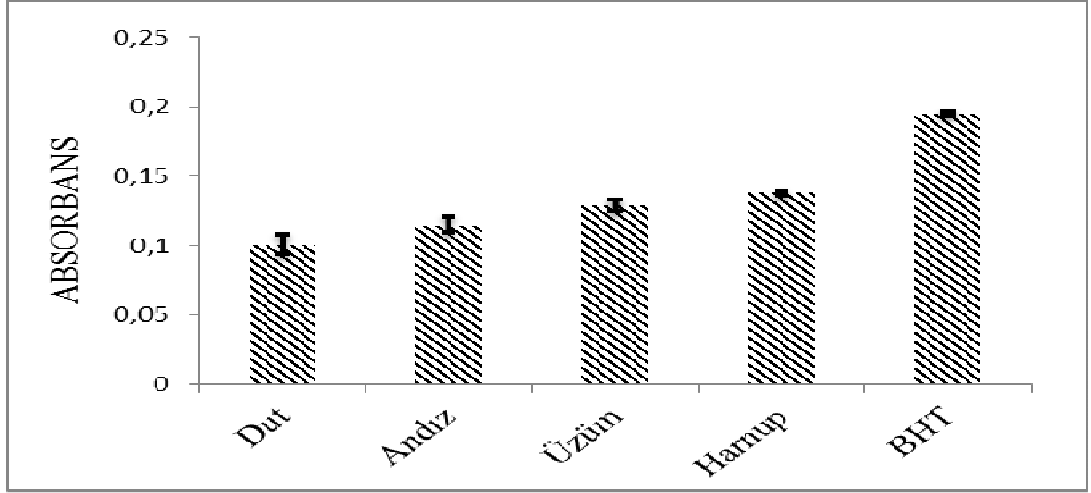
4.1.1. Metanol Ekstraktları İndirgeme Gücü Sonuçları



Şekil 4.1.1.1. Pekmez örneklerinin metanol ekstraktları İndirgeme Gücü antioksidan aktivite ölçüm testi karşılaştırmalı grafiği.

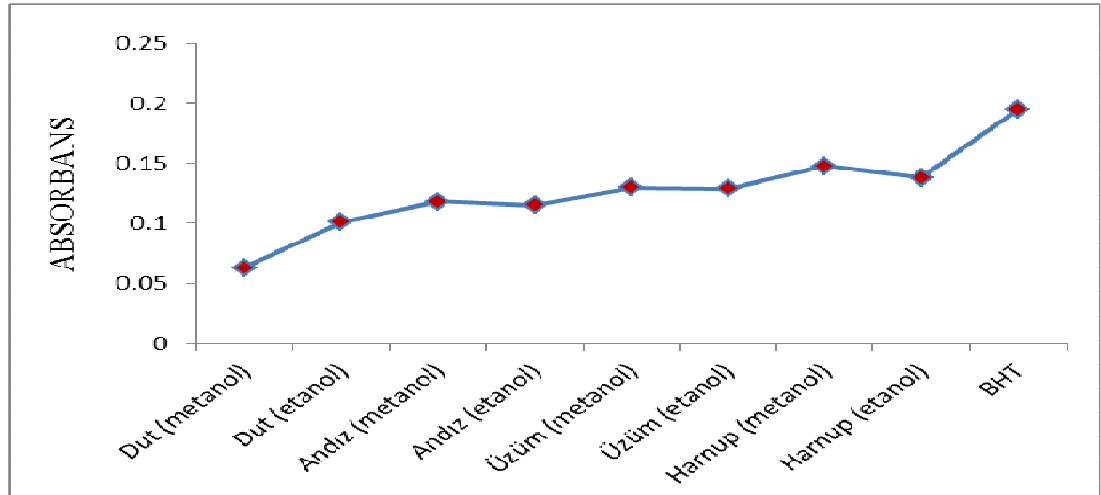
Grafikte örneklerin 50 µg/mL derişimde göstermiş oldukları absorbans değerleri; BHT $0,195 \pm 0,0017$; Harnup pekmezi $0,157 \pm 0,0031$; Üzüm pekmezi $0,13 \pm 0,0054$; Andız pekmezi $0,118 \pm 0,0011$ ve Dut pekmezi $0,063 \pm 0,0071$ absorbans değerlerinin göstermiştir. Absorbans değerinin küçük olması indirgeme gücünün yüksek olduğunu gösterir.

4.1.2. Etanol Ekstraktları İndirgeme Gücü Tayini Sonuçları



Şekil 4.1.2.1. Pekmez örneklerinin etanol ekstraktları İndirgeme Gücü antioksidan aktivite ölçüm testinin karşılaştırmalı grafiği.

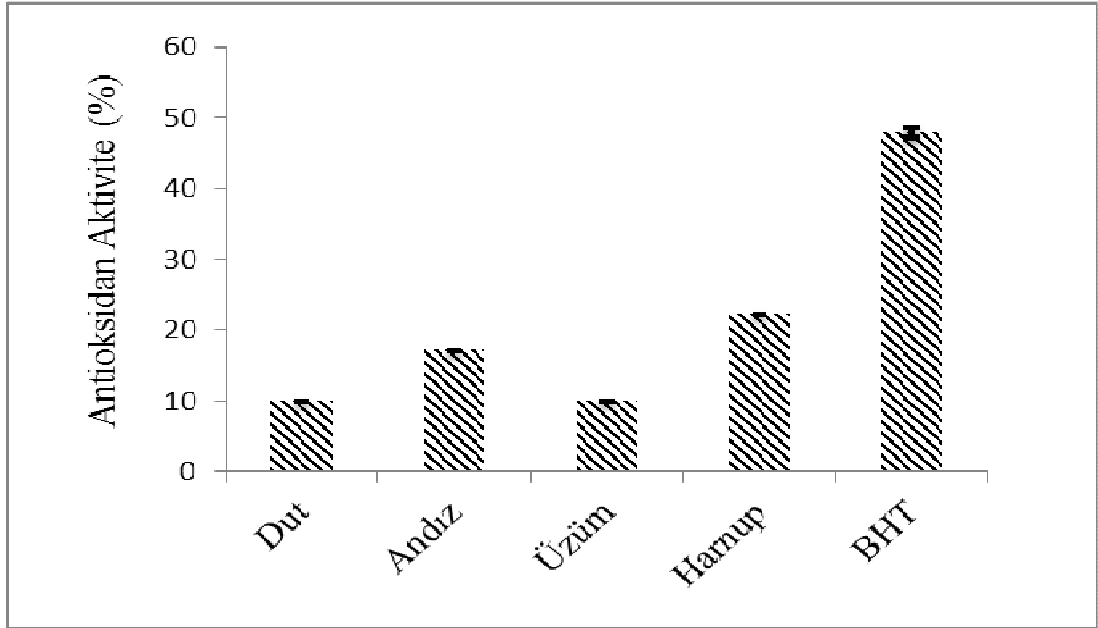
Grafikte örneklerin 50 µg/mL derişimde göstermiş oldukları absorbans değerleri; BHT $0,195 \pm 0,0017$, Harnup pekmezi $0,138 \pm 0,0017$; Üzüm pekmezi $0,129 \pm 0,0041$; Andız pekmezi $0,115 \pm 0,0054$ ve Dut pekmezi $0,101 \pm 0,0071$ absorbans değerlerinin göstermiştir. Absorbans değerinin küçük olması indirgeme gücünün yüksek olduğunu gösterir.



Şekil 4.1.2.2. Pekmez örneklerinin metanol-etanol ve BHT'nin 50 µg/mL derişimde ekstraktları İndirgeme Gücü antioksidan aktivite ölçüm testinin karşılaştırmalı grafiği.

4.2. DPPH Radikal Süpürme Aktivitesi Tayini Sonuçları

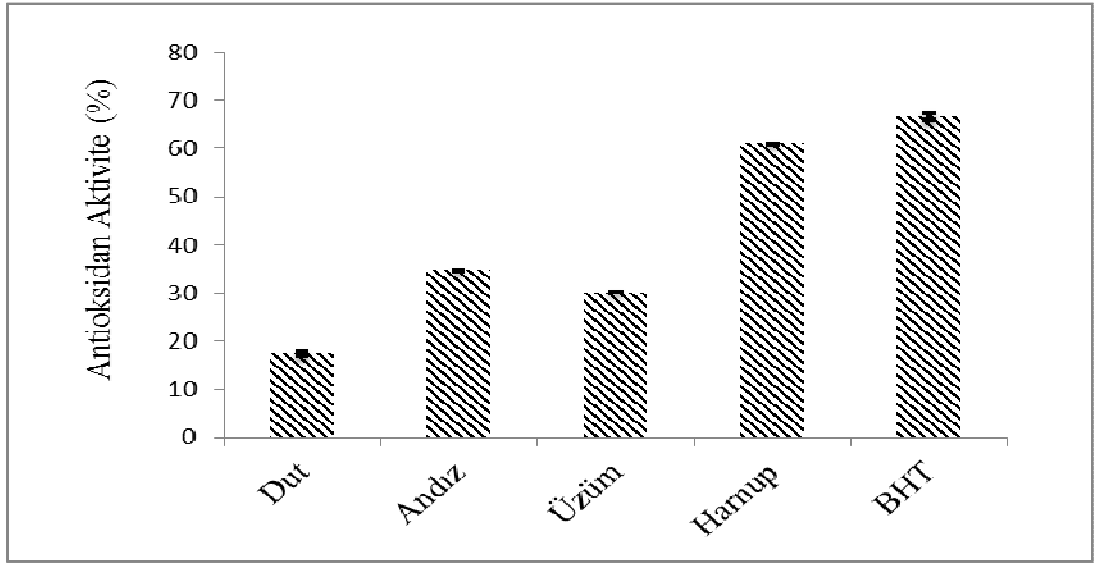
4.2.1 Metanol Ekstraktları DPPH Radikal Süpürme Aktivitesi Tayini Sonuçları



Şekil 4.2.1.1. Pekmez örneklerinin metanol ekstraktları DPPH Radikal Süpürme Gücü karşılaştırmalı grafiği.

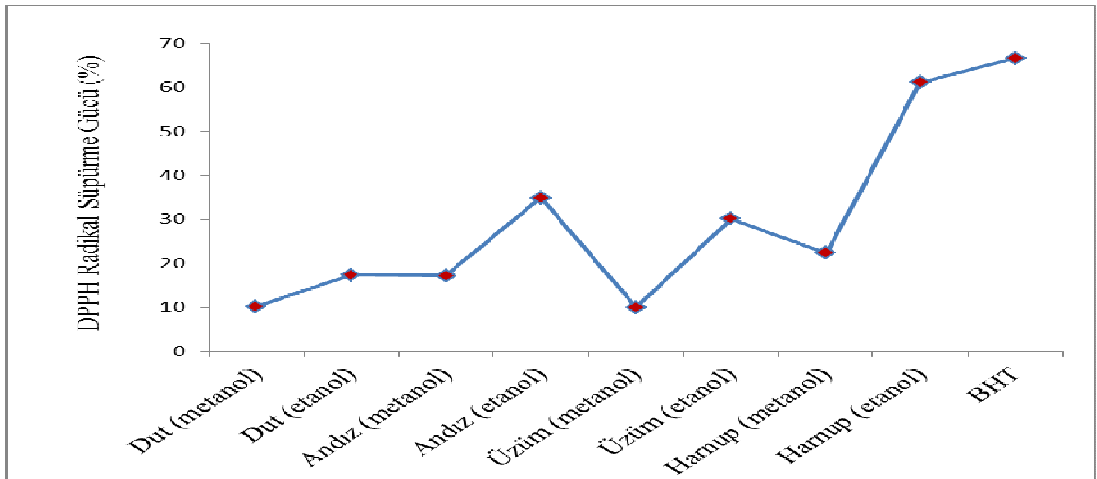
Grafikte örneklerin 2000 µg/mL derişimde göstermiş oldukları % antioksidan aktivite gücü; Harnup pekmezi % 22,35 ± 0,20; Andız pekmezi % 17,20 ± 0,22; Dut pekmezi % 10,14 ± 0,14 ve Üzüm pekmezi % 10 ± 0,15; BHT ise 10 µg/mL derişimde % 47,94 ± 0,67 aktivite göstermiştir.

4.2.2. Etanol Ekstraktları DPPH Radikal Süpürme Aktivitesi Tayini Sonuçları



Şekil 4.2.2.1. Pekmez  rneklerinin etanol ekstraktları DPPH radikal süpürme gücü karşılaştırmalı grafiği.

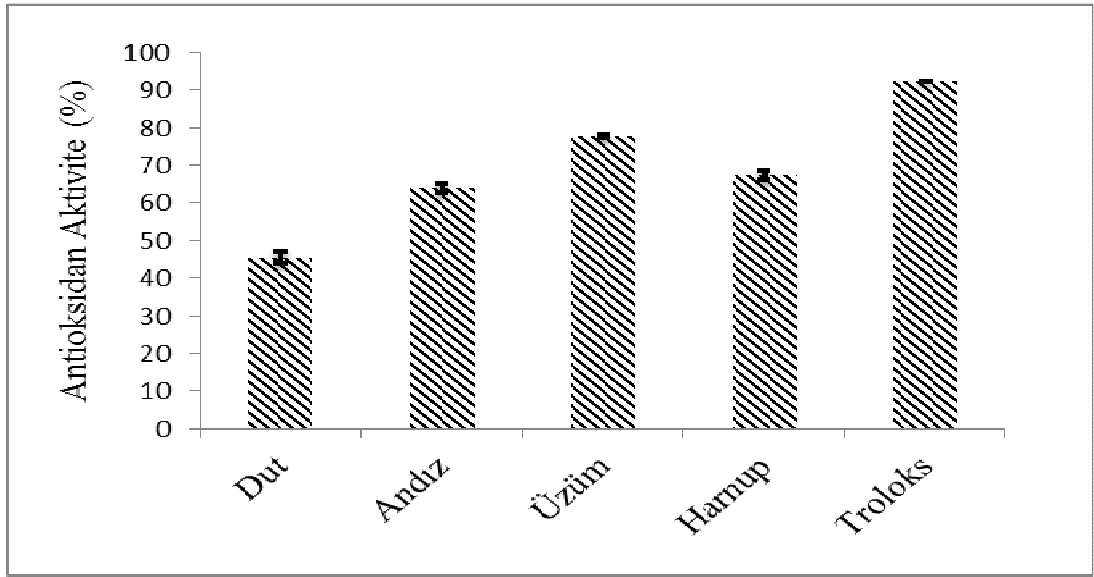
Grafikte örneklerin 2000 µg/mL derişimde göstermiş oldukları % antioksidan aktivite gücü; Harnup pekmezi % 61,17 ± 0,3; Andız pekmezi % 34,85 ± 0,16; Dut pekmezi % 17,35 ± 0,07; üzüm pekmezi % 30,14 ± 0,10 ve BHT 20 µg/mL derişimde % 66,66 ± 0,89 gücünde aktivite göstermiştir.



Şekil 4.2.2.2. Pekmez  rneklerinin metanol-etanol ekstraktları (2000 µg/mL) ve BHT'nin (20 µg/mL) derişimde DPPH radikal süpürme gücü karşılaştırmalı grafiği.

4.3. ABTS Radikal Giderme Aktivitesi Tayini Sonuçları

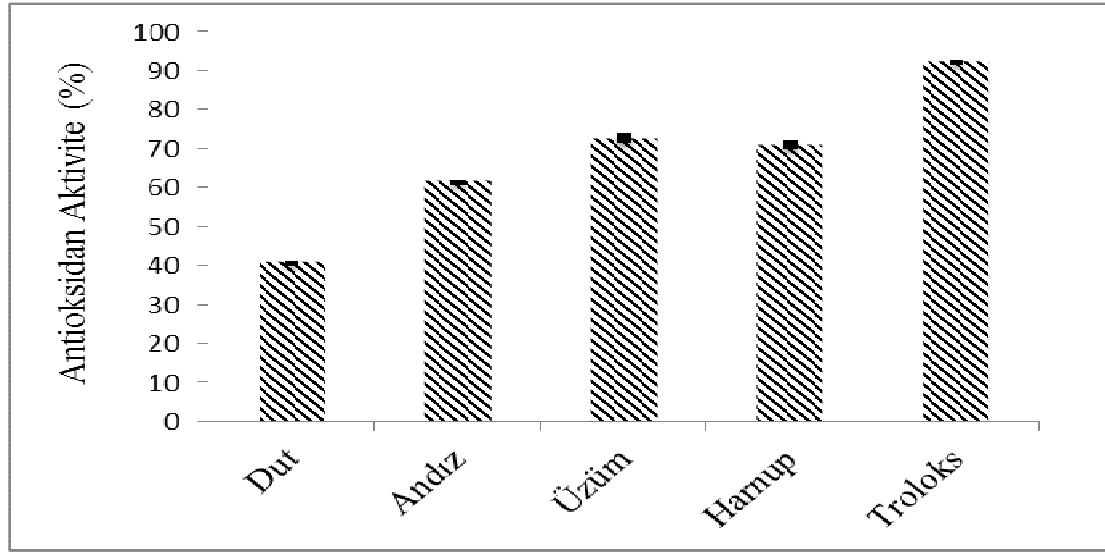
4.3.1. Metanol Ekstraktları ABTS Radikal Giderme Aktivitesi Tayini Sonuçları



Şekil 4.3.1.1. Pekmez örneklerinin metanol ekstraktları ABTS Radikal Giderme Gücü karşılaştırmalı grafiği.

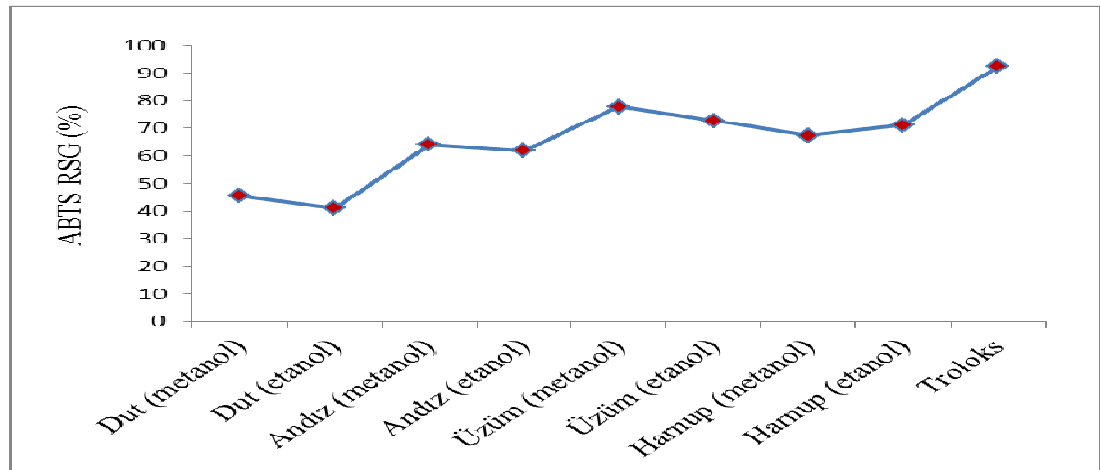
Grafikte örneklerin 1000 µg/mL derişimde göstermiş oldukları % antioksidan aktivite gücü; Üzüm pekmezi % 77,85 ± 0,33, Harnup pekmezi % 67,45 ± 1,09, Dut pekmezi % 45,54 ± 1,58 ve Andız pekmezi % 64,07 ± 1,24 ve Troloks 50 µg/mL derişimde % 92,5 ± 1,98 gücünde antioksidan aktivite göstermiştir.

4.3.2. Etanol Ekstraktları ABTS Radikal Giderme Aktivitesi Tayini Sonuçları



Şekil 4.3.2.1. Pekmez örneklerinin etanol ekstraktları ABTS Radikal Giderme Gücü karşılaştırmalı grafiği.

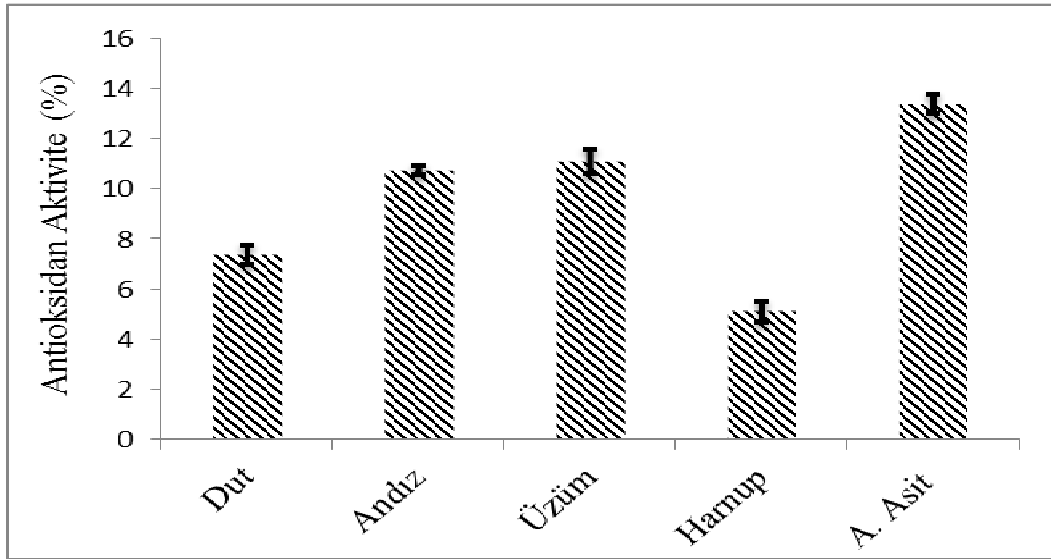
Grafikte örneklerin 1000 µg/mL derişimde göstermiş oldukları % antioksidan aktivite gücü; Harnup pekmezi % $71,13 \pm 0,56$; Andız pekmezi % $61,82 \pm 0,43$; Üzüm pekmezi % $72,76 \pm 0,72$; Dut pekmezi % $41,07 \pm 0,35$ ve Troluks 50 µg/mL derişimde % $92,5 \pm 0,18$ gücünde antioksidan aktivite göstermiştir.



Şekil 4.3.2.2. Pekmez örneklerinin metanol-etanol ekstraktları (1000 µg/mL) ve Troluksun (50 µg/mL) derişimde ABTS Radikal Giderme Gücü karşılaştırmalı grafiği.

4.4. H₂O₂ Radikal Süpürme Tayini Sonuçları

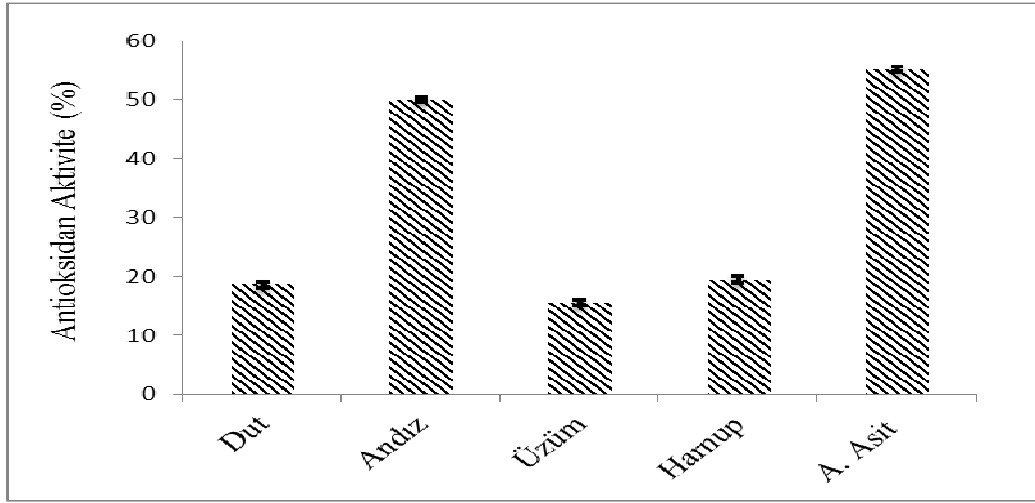
4.4.1. Metanol Ekstraktları H₂O₂ Radikal Süpürme Tayini Sonuçları



Şekil 4.4.1.1. Pekmez türlerinin metanol ekstraktları H₂O₂ Radikal Süpürme Aktivitesi karşılaştırmalı grafiği.

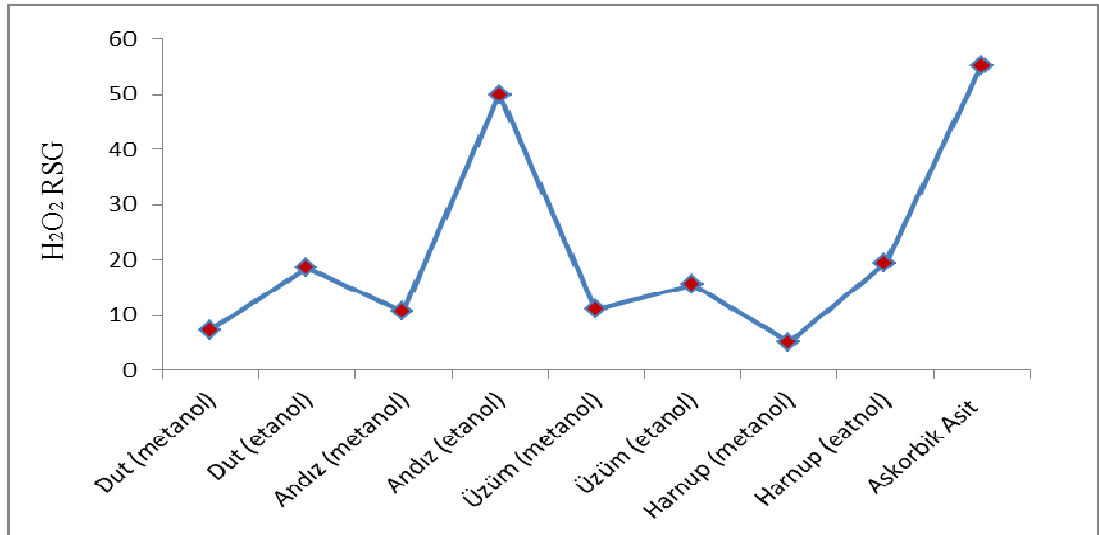
Grafikte örneklerin 4000 µg/mL derişimde göstermiş oldukları % antioksidan aktivite gücü; Andız pekmezi % 10,75 ± 0,18; Harnup pekmezi % 5,11 ± 0,41, Dut pekmezi % 7,38 ± 0,36; Üzüm pekmezi % 11,11 ± 0,50 ve askorbik asit 100 µg/mL derişimde % 13,41 ± 0,40 gücünde antioksidan aktivite göstermiştir.

4.4.2. Etanol Ekstraktları H₂O₂ Radikal Süpürme Tayini Sonuçları



Şekil 4.4.2.1. Pekmez örneklerinin etanol ekstraktları H₂O₂ Radikal Süpürme Aktivitesi karşılaştırmalı grafiği.

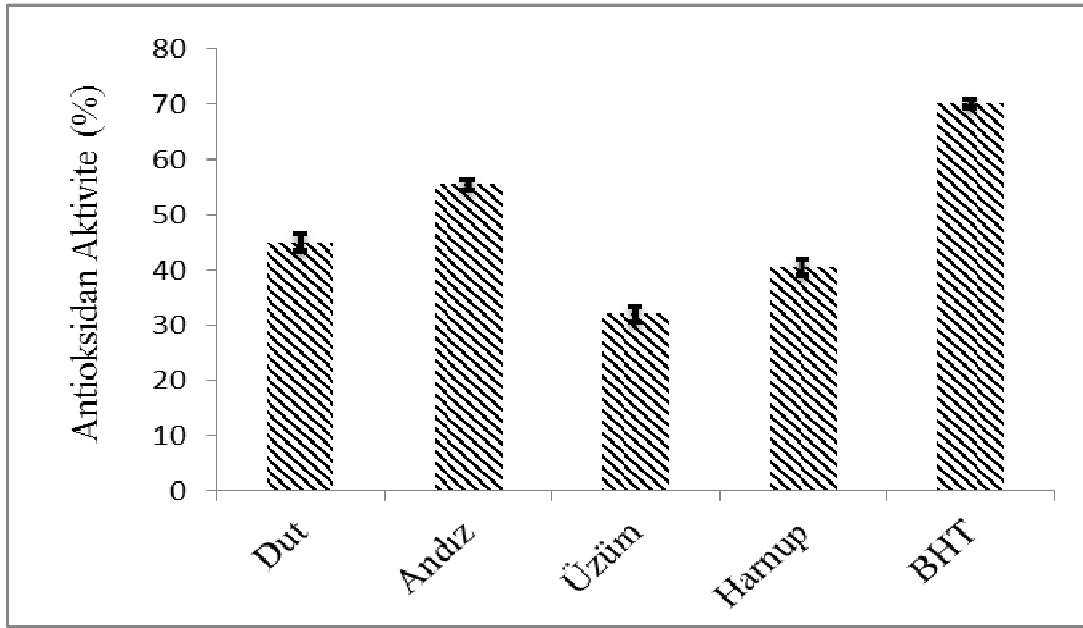
Grafikte örneklerin 4000 µg/mL derişimde göstermiş oldukları % antioksidan aktivite gücü; Andız pekmez % 50 ± 0,53, Harnup pekmezi % 19,44 ± 0,59; Dut pekmezi % 18,61 ± 0,53; Üzüm pekmezi % 15,55 ± 0,56 ve askorbik asit 250 µg/mL derişimde % 55,16 ± 0,40 gücünde antioksidan aktivite göstermiştir.



Şekil 4.4.2.2. Pekmez örneklerinin metanol-etanol ekstraktları (4000 µg/mL) ve Askorbik Asit (250 µg/mL) derişimde H₂O₂ Radikal Süpürme Aktivitesi karşılaştırmalı grafiği.

4.5. Deoksiriboz Yöntemi OH Süpürme Tayini Sonuçları

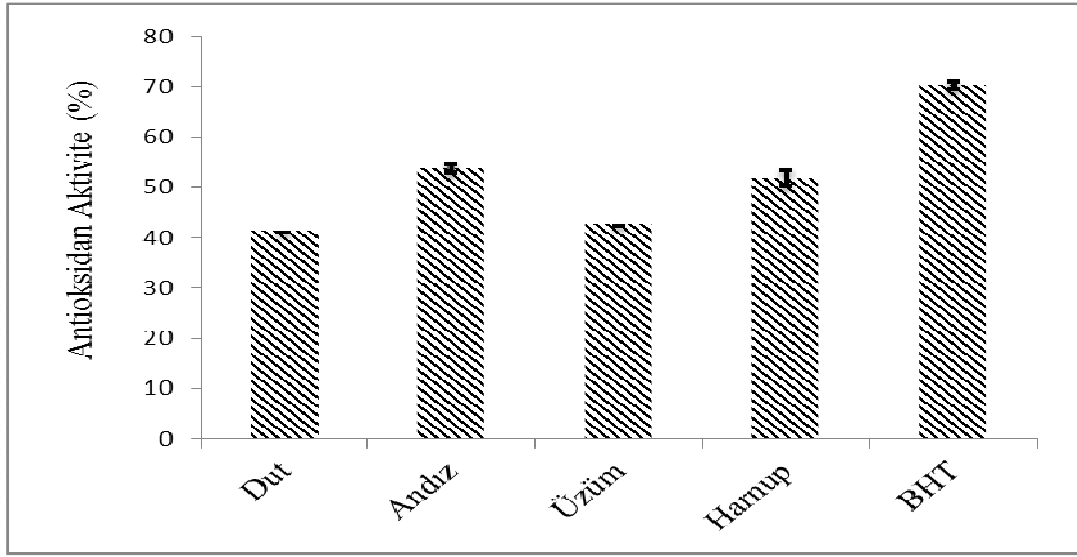
4.5.1. Metanol Ekstraktı Deoksiriboz Yöntemi OH Süpürme Tayini Sonuçları



Şekil 4.5.1.1. Pekmez  rneklerinin metanol ekstraktları Deoksiriboz Yöntemi ile OH Radikal Süpürme Gücü karşılaştırmalı grafiği.

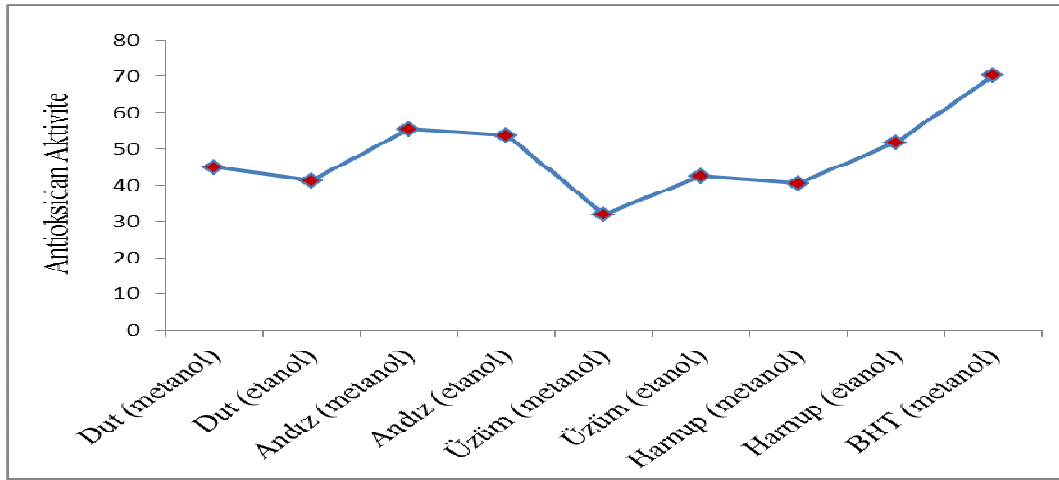
Grafikte örneklerin 10 µg/mL derişimde göstermiş oldukları % antioksidan aktivite gücü; Harnup pekmezi % 40,57 ± 0,51; Andız pekmezi % 55,43 ± 0,99; Dut pekmezi % 44,92 ± 0,51; üzüm pekmezi % 32,06 ± 1,41 ve BHT % 70,28 ± 0,72 gücünde antioksidan aktivite göstermiştir.

4.5.2. Etanol Ekstraktı Deoksiriboz Yöntemi OH Süpürme Tayini Sonuçları



Şekil 4.5.2.1. Pekmez örneklerinin etanol ekstraktları Deoksiriboz Yöntemi ile OH Radikal Süpürme Gücü karşılaştırmalı grafiği.

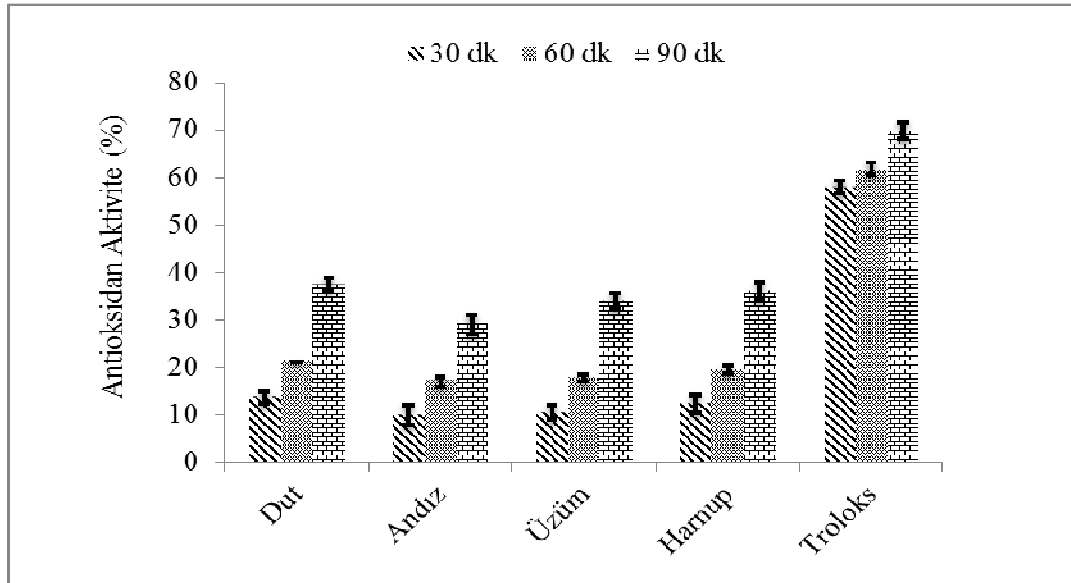
Grafikte örneklerin 10 µg/mL derişimde göstermiş oldukları % antioksidan aktivite gücü; Hamup pekmezi % 51,81 ± 1,53; Andız pekmezi % 53,8 ± 0,90; Üzüm pekmezi % 42,57 ± 0,17, Dut pekmezi % 41,3 ± 0,20 ve BHT % 70,28 ± 0,72 aktivite göstermiştir.



Şekil 4.5.2.2. Pekmez örneklerinin ve BHT' nin 10 µg/mL derişimde metanol-etanol ekstraktları Deoksiriboz Yöntemi ile OH Radikal Süpürme Gücü karşılaştırmalı grafiği.

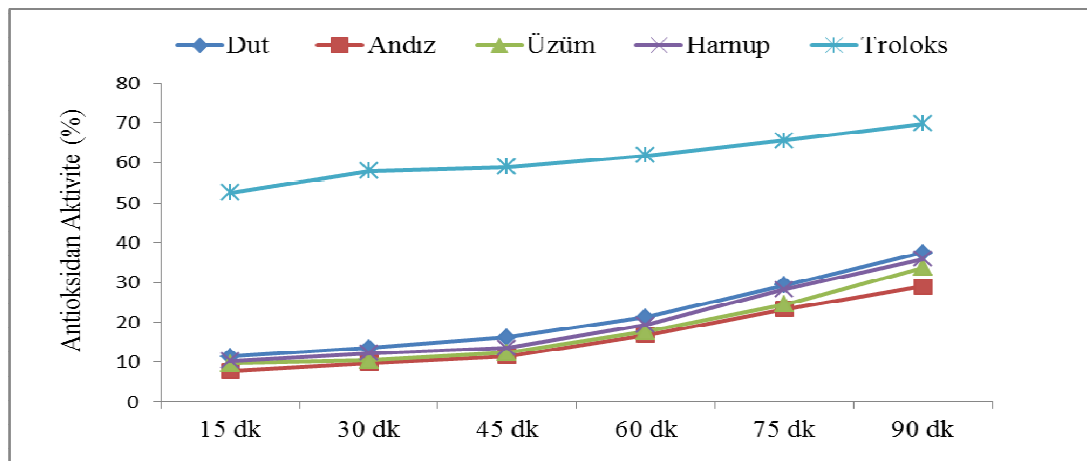
4. 6. β -Karoten Beyazlatma Yöntemi Sonuçları

4.6.1. Metanol Ekstraktı β -Karoten Beyazlatma Yöntemi Sonuçları



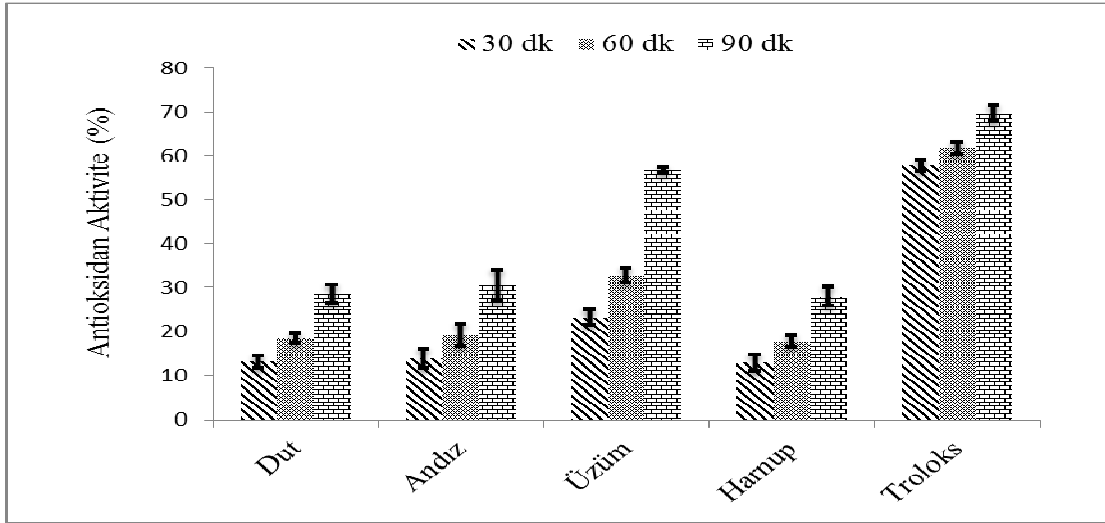
Şekil 4.6.1.1. Pekmez örneklerinin metanol ekstraktları β -Karoten Beyazlatma Yöntemi karşılaştırmalı grafiği. Değerler 30-60-90 dk aralığında ölçülmüştür.

Grafikte antioksidan aktivite gücü sırasıyla; 50 $\mu\text{g/mL}$ derişimde Troloks % 69,78 $\pm$ 1,76 ve 1000 $\mu\text{g/mL}$ derişimde pekmez örneklerinden Dut pekmezi % 37,46 $\pm$ 1,29; Üzüm pekmezi % 35,95 $\pm$ 1,64; Harnup pekmezi % 33,8 $\pm$ 1,86 ve Andız pekmezi % 29 $\pm$ 2,09 gücünde antioksidan aktivite göstermiştir.



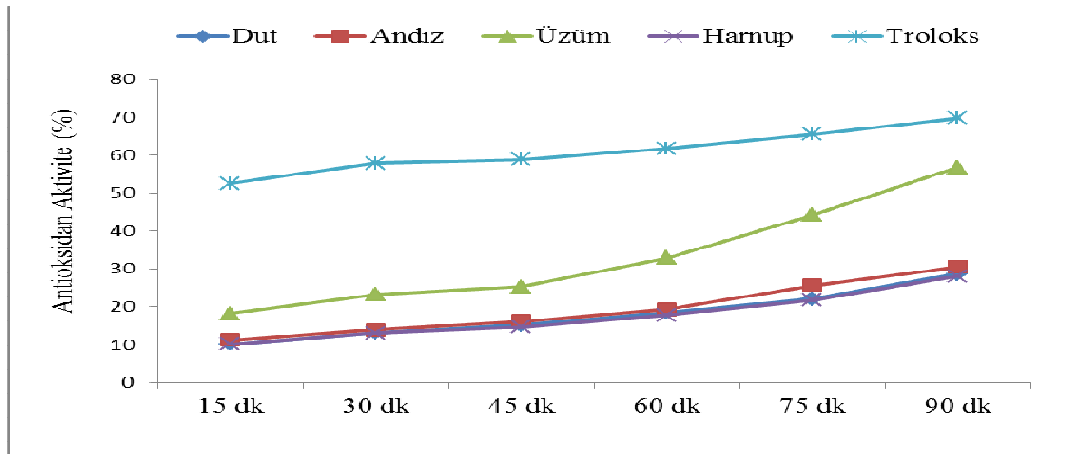
Şekil 4.6.1.2. Pekmez örneklerinin metanol ekstraktları β -Karoten Beyazlatma Yöntemi karşılaştırmalı grafiği. Değerler 15-90 dk aralığında ölçülmüştür.

4.6.2. Etanol Ekstraktı β -Karoten Beyazlatma Yöntemi Sonuçları



Şekil 4.6.2.1. Pekmez örneklerinin etanol, ekstraktları β -Karoten Beyazlatma Yöntemi karşılaştırmalı grafiği. Değerler 0-45-90 dk aralığında ölçülmüştür.

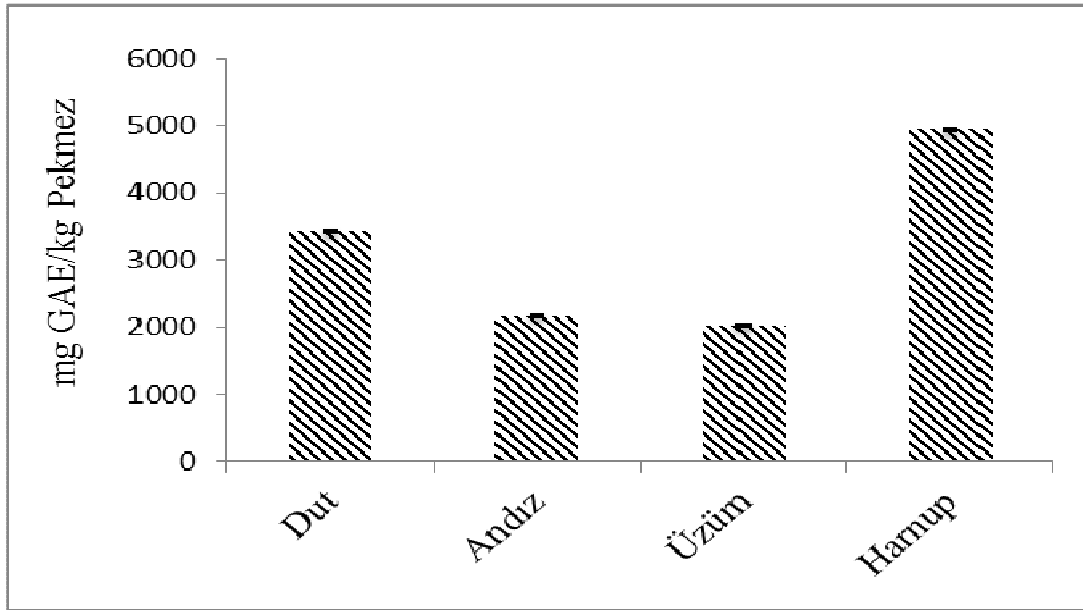
Grafikte antioksidan aktivite gücü sırasıyla; 50 μ g/mL derişimde Troloks % 69,78 $\pm$ 1,76 ve 1000 μ g/mL derişimde pekmez örneklerinden; Harnup pekmezi % 56,79 $\pm$ 2,19; Andız % 30,51 $\pm$ 3,47; Dut pekmezi % 28,7 $\pm$ 2,05 ve Üzüm pekmezi % 28,1 $\pm$ 0,77 gücünde antioksidan aktivite göstermiştir.



Şekil 4.6.2.2. Pekmez örneklerinin etanol ekstraktları β -Karoten Beyazlatma Yöntemi karşılaştırmalı grafiği. Değerler 15-90 dk aralığında ölçülmüştür.

4.7. Toplam Fenolik Bileşik Tayini

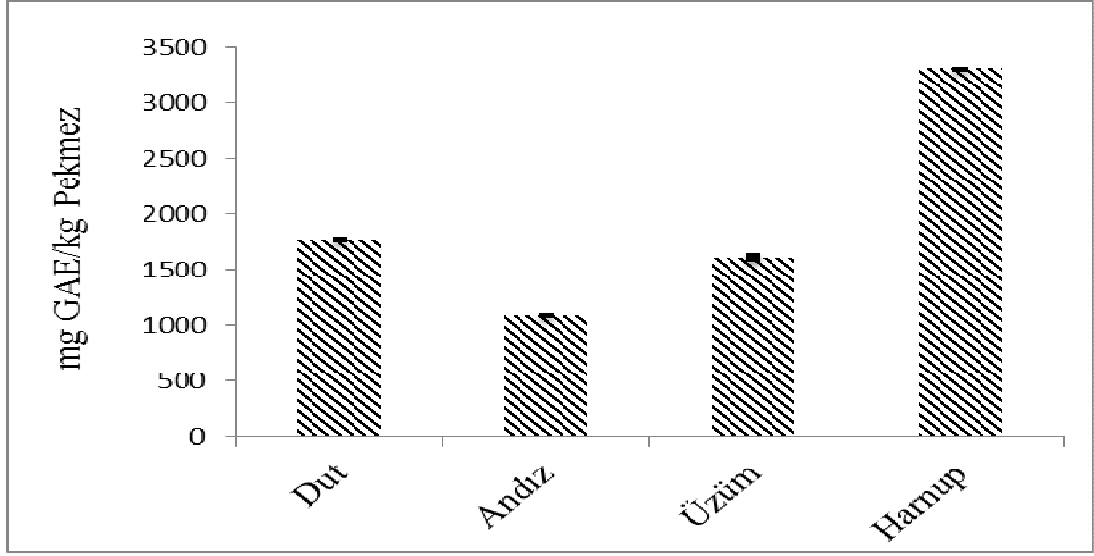
4.7.1. Metanol Ekstraktlarının Fenolik Madde İçeriği



Şekil 4.7.1.1. Pekmez örneklerinin metanol ekstraktlarının fenolik madde miktarı karşılaştırmalı grafiği.

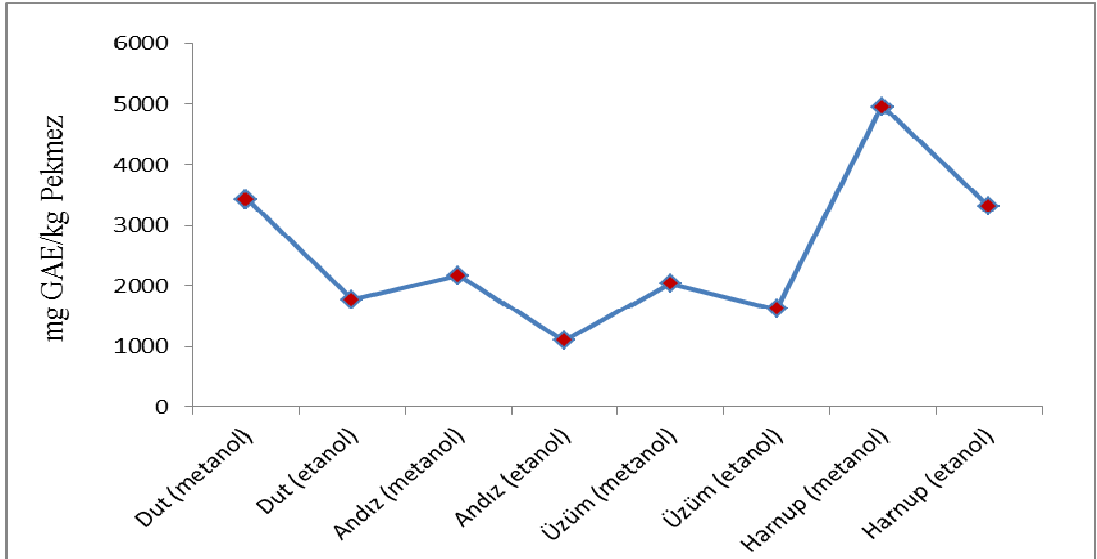
Grafikte en yüksek fenolik madde miktarı Harnup pekmezi $4957,97 \pm 9,57$ mg GAE/kg pekmez, Dut pekmezi $3427,65 \pm 11,7$ mg GAE/kg pekmez, Andız pekmezi $2165,3 \pm 5,18$ mg GAE/kg pekmez ve Üzüm pekmezi $2030,8 \pm 12,56$ mg GAE/kg pekmez değerleri hesaplanmıştır.

4.7.2. Etanol Ekstraktlarının Fenolik Madde İçeriği



Şekil 4.7.2.1. Pekmez örneklerinin etanol ekstraktlarının fenolik madde miktarı karşılaştırmalı grafiği.

Grafikte fenolik miktarı sırasıyla; Harnup pekmezi $3317,72 \pm 13,24$ mg GAE/kg pekmez, Üzüm $1615,6 \pm 7,5$ mg GAE/kg pekmez, Dut pekmezi $1771,25 \pm 12,6$ mg GAE/kg pekmez ve Andız pekmezi $1095,03 \pm 5,67$ mg GAE/kg pekmez değerleri hesaplanmıştır.



Şekil 4.7.2.2. Pekmez örneklerinin metanol-etanol ekstraktlarının fenolik madde miktarı karşılaştırmalı grafiği.

5. SONUÇ ve TARTIŞMA

Bu çalışma ülkemizde üretimi gerçekleştirilen dut, harnup, üzüm ve andız pekmez çeşitlerinin beslenme ve ekonomik açıdan faydalı olacağını düşünerekten yapılmış bir çalışmadır. Pekmez türlerinin beslenme ve sağlıktaki önemi antioksidan aktivite gücü ve fenolik madde kapasitesiyle orantılıdır.

Bu çalışmayla, pekmez örneklerinin metanol, etanol ekstraktlarından elde edilen antioksidanların radikal süpürme aktivitesi çalışılmıştır. Örneklerin içeriğindeki fenolik bileşiklerin eldesinde ve buna bağlı olarak maksimum antioksidan aktivitesine ulaşılmasında ekstraksiyon yönteminde kullanılan çözgen sisteminin önemi açıkça görülmüştür. Buna göre, farklı çözgen sistemleri ile ekstraksiyon denemesi için elde edilen sonuçlarda, önemli düzeylerde farklılıklar saptanmıştır. Elde edilen sonuçlarda, çalışılan pekmez ekstraktlarının toplam fenolik madde miktarlarındaki farklılıkların, pekmez ekstraktlarının antioksidan özelliklerini etkilediği açıkça görülmüştür.

Yaptığımız çalışmada toplam fenolik miktarı hesaplandı. Standart olarak gallik asit kullanıldı. Metanol ekstraktlarında Harnup pekmezi $4957,97 \pm 9,57$ mg GAE/kg pekmez, Dut pekmezi $3427,65 \pm 11,7$ mg GAE/kg pekmez, Andız pekmezi $2165,3 \pm 5,18$ mg GAE/kg pekmez, Üzüm pekmezi $2030,8 \pm 12,56$ mg GAE/kg pekmez değerleri ve etanol ekstraktlarında Harnup pekmezi $3317,72 \pm 13,24$ mg GAE/kg pekmez, Üzüm $1615,6 \pm 7,5$ mg GAE/kg pekmez, Dut pekmezi $1771,25 \pm 12,6$ mg GAE/kg pekmez ve Andız pekmezi $1095,03 \pm 5,67$ mg GAE/kg pekmez değerleri hesaplanmıştır. Bu sonuçlar yapılan diğer antioksidan aktivitesi çalışmalarının çoğuyla örtüştüğü görülmüştür [163].

Andız pekmezinin metanol ekstraktının fenolik madde içeriği, etanol ekstraktının fenolik madde içeriğinden yüksek olduğu görülmüştür. Bu sonuca paralel olarak; İndirgeme Gücü, ABTS, Deoksiriboz Yöntemi ile OH radikal süpürme Gücü sonuçları fenolik madde miktarı sonuçlarıyla örtüştüğü görülmüştür.

Üzüm pekmezinin metanol ekstraktının fenolik madde miktarı, etanol ekstraktının fenolik madde içeriğinden yüksek olduğu görülmüştür. Bu sonuca paralel olarak; İndirgeme Gücü, β -karoten beyazlatma yöntemi sonuçları fenolik madde miktarı sonuçlarıyla paralel çıktığı görülmüştür.

Harnup pekmezinin metanol ekstraktının fenolik madde içeriği, Harnup etanol ekstraktının fenolik madde içeriğinden yüksek olduğu görülmüştür. Bu sonuca

parelel olarak; İndirgeme Gücü sonuçları fenolik madde içeriği ile paralel çıktığı görülmüştür.

Dut pekmezinin metanol ekstraktının fenolik madde miktarı etanol ekstraktının fenolik madde miktarından yüksek değerdedir; Bu sonuca paralel olarak; Deoksiriboz Yöntemiyle OH Radikal Süpürme Gücü ve β -karoten beyazlatma yöntemi antioksidan aktivite tayini sonuçları fenolik madde miktarının yüksek olması sonucuna göre paralel çıktığı görülmüştür.

Deneyler tekrarlı yapılmasına rağmen bazı antioksidan aktivite test sonuçlarının fenolik madde miktarına paralel sonuçlar vermediği görülmüştür. Bunun sonucunda pekmezlerin yapısında bulunan su, nem, şeker ve yapım aşamasında pekmez toprağı ilavesinin antioksidan aktivite gücü sonuçlarını etkilediği düşünülmektedir. Yaptığımız çalışmada metanol ekstraktlarının daha yüksek değerde fenolik madde miktarına sahip olduğu görülmüştür. Aynı örneğin ekstraktların toplam fenolik madde miktarının yüksek olması antioksidan aktivitesini artırabilir olduğu çoğu deney sonuçlarımızda görülmüştür. Fakat bazı çalışmalarımızda fenolik madde miktarı yüksek olan örneğin antioksidan aktivite gücü fenolik madde miktarıyla paralel olmayan sonuçlar verdiği görüldü. Bu çalışmalarda paralel sonuç elde edilememesinin sebebi gıdaların antioksidan kapasitesini güvenilir bir şekilde ölçebilen, geçerliliği kabul edilmiş bir yöntemin bulunmamasıdır [162-164]. Bu sonuçlara göre tek bir yöntemle antioksidan aktivite kapasitesi hakkında karar vermenin doğru bir yaklaşım olmadığı anlaşılmıştır.

Pekmez üretimi sonrasında pekmezlerin satışına kadar depolandığı, bu depolama süresinde pekmez örneklerinin fenolik madde miktarının azaldığı ve buna bağlı olarak antioksidan aktivite gücünün azaldığı bilinmektedir. Görüşlerimizi destekleyen çalışma yapılmıştır.

N. Güngör [41] "Dut pekmezinin bazı kimyasal ve fiziksel özellikleri ile antioksidan aktivitesi üzerine depolamanın etkisi" adlı Yüksek Lisans Tez çalışmasında dut pekmezi sulu ekstraktını hazırlamış antioksidan aktivite tayini yöntemi olarak β -karoten beyazlatma yöntemini çalışmıştır. Pekmez örnekleri depolanmadan önce antioksidan aktivite tayini ve fenolik madde miktarı tayini incelenmiştir. Fenolik madde miktarının başlangıç değeri 17,56 μg GAE/mg örnek iken 6 ay depolama sonrasında 9,78 μg GAE/mg örnek olarak hesaplanmıştır. Tez çalışmasında örneklerden bir tanesinin antioksidan aktivite tayininde başlangıçta 800 $\mu\text{g/mL}$ Dut pekmezi su örneği alınarak yapılan β -karoten beyazlatma yönteminde

değer % 10,65 hesaplanırken, 6 aylık depolama sonucunda β -karoten Beyazlatma yönteminde değer % 9,99 olarak hesaplanmıştır. Depolama işleminin sonucunda antioksidan aktivite gücü ve fenolik madde miktarında azalmanın olduğu belirlenmiştir. Bizim çalışmamızda metanol ekstraktı β -karoten beyazlatma gücü 1 mg/mL derişimde $37,46 \pm 1,29$ hesaplanmıştır. Bu çalışma sonuçları bizim çalışmamızı desteklemektedir.

İncelediğimiz tez çalışmaları ve bilimsel yayınlarda yapılan çalışmaların sonuçlarının birbirinden farklı olduğu görülmüştür. Bu farklılığın meyve fenotiplerinin farklı olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Görüşlerimizi destekleyen çalışmalar yapılmıştır.

S. H. Bae [165] vd., Beyaz dut meyvesinin fenolik madde içeriğini 959,9-2570,4 mg/kg taze örnek olarak hesaplamıştır. S. Ercişli [144] vd. Beyaz dut meyvelerinde fenolik madde miktarını 181 μ g GAE/mg örnek olarak hesaplamıştır. Lin ve Tang [166] beyaz dutlarda 1515 μ g GAE/mg örnek olarak tespit etmişlerdir. Fenolik madde miktarlarındaki bu farklılıkların, dut fenotiplerinden kaynaklandığı düşünülebilir. Dut pekmezinin fenolik madde içeriği Dut (Metanol) $3427,65 \pm 11,7$ mg GAE/kg pekmez, Dut (Etanol) $1771,25 \pm 12,6$ mg GAE/kg pekmez değerleri hesaplanmıştır. Pekmezlerin fenolik madde içeriğinin yüksek olduğu düşünüldüğünde çalışmamızla örtüşmektedir.

Bir çok antioksidan etki gösteren bileşik sterilizasyon, pastörizasyon, dehidrasyon ve pişirme gibi gıda işleme aşamalarında önemli ölçüde kaybolmakta ve antioksidan aktivitelerinde azalma olmaktadır [167]. En belirgin değişimler ise ısıtmada hızlı, depolamada yavaş bir şekilde ilerleyen oksidasyon reaksiyonlarıyla meydana gelir [168]. Pekmez yapımında pişirme işlemi gerçekleştiği için antioksidan aktivite gücü ve fenolik madde içeriğinin azaldığı düşünülmektedir. Genel olarak ısıtma işlemi uygulanan birçok gıdanın yapısında bulunan doğal antioksidanlar ısıtma işlemin etkisiyle önemli ölçüde kaybolmaktadır. Görüşlerimizi destekleyen çalışma yapılmıştır.

F. Sağlam [169], Yüksek Lisans Tez çalışmasında; meyvelerde fenolik madde miktarı tayini için; kara dut ve mor dut örnekleri üzerinde pişirme işlemi gerçekleştirildikten sonra meydana gelen fenolik madde ve antioksidan aktivite gücü değişimini araştırmıştır. Başlangıçta kara dut meyvesinin su ekstraktının fenolik madde miktarını $354,52 \pm 34,23$ mg GAE/100 g taze meyve değeri hesaplanmıştır. Aynı meyveden reçel yapılması sonucunda bu oran $194,76 \pm 8,64$ mg GAE/100 g

reçel değeri hesaplanmış ve % 4,48 azalma gözlenmiştir. Mor dut meyvesinin su ekstraktının başlangıç fenolik madde miktarını $237,75 \pm 12,34$ mg GAE/100 g taze meyve, pişirme sonucunda su ekstraktında fenolik madde miktarını $127,48 \pm 12,25$ mg GAE/100 g reçel olarak hesaplanmış ve % 6,87 oranında azalma olduğu görülmüştür. Bizim çalışmamızda pekmezlerin üretim tekniğinde, reçel yapımında olduğu gibi ısıl işlem gerçekleştirildiği için fenolik madde miktarının azaldığı düşünülmektedir. Dut pekmezinin fenolik madde içeriği metanol ekstraktı $3427,65 \pm 11,7$ mg GAE/kg Pekmez, etanol ekstraktı $1771,25 \pm 12,6$ mg GAE/kg Pekmez değerleri hesaplanmıştır. Pekmez yapım aşamasında pişirme işlemi gerçekleştirildiği için fenolik madde miktarında azalmanın olduğu bu çalışma sonucunda belirlenmiştir. Bizim çalışmamızla örtüşmektedir. Ayrıca meyveler üzerinde yapılan trolox eşdeğerliğine göre ABTS antioksidan aktivite tayininde, kara dut $33,21 \pm 5,28$ mM trolox/ g meyve hesaplanmıştır. Reçel yapım işlemi sonucunda bu değer $13,73 \pm 3,27$ mM trolox/ g reçel olarak hesaplanmıştır, başlangıçta mor dut meyvesi trolox eşitliğine göre antioksidan kapasitesi $28,67 \pm 4,21$ mM trolox/g meyve olarak hesaplanmıştır daha sonra ısıl işlem gerçekleştirdikten sonra bu değer $12,21 \pm 1,84$ mM trolox/g Reçel olarak hesaplanmıştır. Vakumlu üretim tekniği ile üretilen reçellerdeki DPPH antioksidan aktivitesi kiraz-sultanlıda % 11,20 ; mor dutta % 23,23 oranları arasında azalma göstermiştir. Bu sonuçlara göre ısıl işlem sonucunda önemli miktarda antioksidan kapasitesinde azalma olduğu görülmüştür. Pekmez üretiminde ısıl işlem sonucunda antioksidan aktivite gücünün azaldığı düşünülmektedir.

S. Kamiloğlu [152] "Farklı pekmez ve pestil çeşitlerinin antioksidan özelliklerinin incelenmesi", adlı çalışmada pekmez örneklerinden karadut pekmezinin, pestil örneklerinden ise erik pestilinin tüm analiz yöntemleri için en yüksek değerleri verdiği görülmüştür. Karadut pekmezinin ait toplam fenolik madde miktarı $385,22$ mg GAE/100 g örnek, antioksidan aktivite gücü sonuçlarına bakıldığında ise CUPRAC yönteminin en yüksek antioksidan kapasite değerini verdiği belirlenmiştir. Karadut pekmezi: $1423,33$ mg TEAC/100 g örnek değeri ölçülmüştür. Erik pestilinde $2545,62$ mg TEAC/100 g örnek değeri ölçülmüştür. Üzüm pekmezindeki antioksidan aktivite tayini yöntemi olarak DPPH çalışmıştır. DPPH: $45,28$ mg TEAC/100 g örnek değeri ölçülmüştür. Keçi boynuzu pekmezinin fenolik madde miktarı $80,60$ mg GAE/100 g örnek değeri tespit edilmiştir. Bizim çalışmamızda; Dut pekmezinin fenolik madde içeriği metanol ekstraktı $3427,65 \pm$

11,7 mg GAE/kg Pekmez, etanol ekstraktı $1771,25 \pm 12,6$ mg GAE/kg Pekmez ve Harnup (Metanol) $4957,97 \pm 9,57$ mg GAE/kg pekmez, Harnup (Etanol) $3317,72 \pm 13,24$ mg GAE/ kg pekmez değerleri elde edilmiştir. Bizim çalışmamızda harnup pekmezinin fenolik madde miktarı yüksek değerde olduğu belirlenmiştir. Harnup pekmezinin fenolik madde miktarının yüksek olması çözgen türüyle ilişkili olduğu düşünülmektedir. Bu çalışma sonuçları bizim çalışmamızı desteklemektedir.

N. İzgi [66], Yüksek Lisans Tez çalışmasında; Andız pekmezinin su ekstraktlarında DPPH radikal süpürme gücü ve fenolik madde miktarını araştırmıştır. Andız pekmezinin ortalama olarak EC_{50} değerlerine göre antioksidan aktivite tayini EC_{50} $0,442$ ($\mu\text{g/mL}$) olarak hesaplanmıştır. Toplam fenolik madde miktarı ortalama 1622 (mg/kg), EC_{50} değerleri DPPH'in % 50'sinin inhibisyonunu sağlayan örnek konsantrasyonu olarak tanımlanmıştır. Yüksek değerde süpürme göstermiştir. Bizim çalışmamızda andız pekmezinin fenolik madde miktarı Andız (Metanol) $2165,3 \pm 5,18$ mg GAE/kg pekmez, Andız (Etanol) $1095,03 \pm 5,67$ mg GAE/kg pekmez değerleri hesaplanmıştır. Çalışma sonuçlarının bizim çalışmamızla örtüştüğü düşünülmektedir.

F. Özdemir [53] vd. Andız meyvesinden farklı yöntemlerle üretilen pekmezlerin ve geleneksel yöntemle üretilen andız pekmezinin toplam fenolik madde miktarı ve bazı fenolik madde bileşimi belirlenmiştir. Andız pekmezinin fonksiyonel gıda olarak tüketilebilirliği araştırılmıştır. Araştırmada üretilen pekmez örneklerinin toplam fenolik madde miktarını $1600-2070$ mg/kg arasında bulmuştur. Geleneksel yöntemle üretilen andız pekmezinin toplam fenolik madde miktarını 1133 mg/kg olarak tespit edilmiştir. Bizim çalışmamızda bulduğumuz değerler Andız (metanol) $2165,3 \pm 5,18$ (mg GAE/kg pekmez), Andız (Etanol) $1095,03 \pm 5,67$ (mg GAE/kg pekmez) değerleri hesaplanmıştır. Bu çalışma sonuçları bizim çalışmamızla örtüşmektedir.

N. A. Srour [151], Yüksek Lisans Tez çalışmasında, harnup meyvesinin kabuklarının kavurmanın etkisiyle ABTS yöntemiyle radikal süpürme gücündeki değişimi araştırmıştır. Kavrulmuş harnup kabuklarında ABTS radikal süpürme gücünü $70,7 - 204,05$ $\mu\text{mol TEAC/g}$ Kuru madde, değer aralığında hesaplamıştır. Aynı örneğin kavurma işlemi geçirmemiş halinde ABTS radikal süpürme gücünü $76,8 - 149,8$ $\mu\text{mol TEAC/g}$ Kuru madde değer aralığında hesaplamıştır. Isıl işlem gerçekleşmesi sonucunda antioksidan aktivitenin azaldığı düşünülmektedir. Bu

çalışmaya göre pekmez örneklerinin daha yüksek değerde antioksidan aktivite gösterebileceği düşünülmektedir.

Bu çalışmadaki bulgulardan aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

- ✓ Örneklerde fenolik madde içerikleri ve antioksidan aktivite ölçümlerinde çözgen sisteminin önemi açıkça görülmüştür.
- ✓ Fenolik madde miktarının metanol ekstraktlarında daha yüksek değer verdiği görülmüştür.
- ✓ Antioksidan aktivite tayinlerinde genellikle etanol ekstraktlarının daha yüksek aktivite gösterdiği görülmüştür.
- ✓ Bazı örneklerde fenolik madde miktarının yüksek çıkmasına karşın antioksidan aktivite ölçümlerinin paralel sonuç vermediği gözlenmiştir. Bu sonuca bağlı olarak tek bir yöntemle antioksidan aktivite tayini ölçümünün güvenilir olmadığı görülmüştür.
- ✓ Pekmezlerin yapısında bulunan şeker, nem ve yapım aşamasında kullanılan pekmez toprağı ilavesinin antioksidan aktivite gücü sonuçlarını etkilediği düşünülmektedir.
- ✓ Fenolik maddelerin ısıt işlemlerinde bozulduğu bilindiğinden, meyvelerin taze olarak tüketilmesinin faydalı olacağı düşünülmektedir.
- ✓ Depolama sonucunda pekmezlerdeki fenolik madde miktarı ve antioksidan aktivite kapasitesinin azaldığı bilinmektedir. Bu sonuca bağlı olarak pekmezlerin taze olarak tüketilmesinin faydalı olacağı belirlenmiştir.
- ✓ Pekmez örneklerinin yüksek fenolik madde miktarına sahip olduğu görülmüştür. Pekmezlerin fonksiyonel gıda olarak tüketilebilir olduğu anlaşılmıştır.
- ✓ Fenolik maddelerin farmakolojik etkiye sahip olduğu bilinmektedir. Pekmezlerin yüksek fenolik madde miktarına sahip olduğu görülmüştür. Bu sonuca göre pekmezlerin bazı hastalıklar için alternatif tedavi yöntemi olarak kullanılabileceği anlaşılmıştır.
- ✓ Pekmezlerin yapısında bulunan yüksek şeker miktarından dolayı besleyici olduğu anlaşılmıştır.
- ✓ Bu çalışma, ülkemize özgü ürünler olan pekmez çeşitlerinin sağlık üzerinde olumlu etkileri olduğu bilinen fenolik maddeler ve antioksidan kapasitesi açısından değerlendirilmesine olanak sağlamıştır.

Proje önerisi

- Deney hayvanları ile yapılabilir çalışmada, belirli sayıda deney hayvanlarının besi yemine belirli oranda meyve eklenir, belirli sayıda deney hayvanı besi yemine, aynı meyveden yapılan pekmez örnekleri belirli miktarda besi yemlerine eklenir. Belirli süre beslenir. Beslenme öncesi ve sonrası enzim geçişleri araştırılabilir.
- Deney hayvanları ile yapılabilir çalışmada, belirli sayıda deney hayvanında kan, doku örnekleri alınabilir. Kan doku örnekleri alınan deney hayvanları belirli bir süre besi yemlerine belirli oranda pekmez ilave edilerek beslenir. Deney hayvanlarının kan, doku örneklerindeki besi öncesi ve sonrası, aletli analiz yöntemi kullanılarak eser element miktarlarında meydana gelen değişimler araştırılabilir.
- Pekmez örneklerinin comet yöntemi ile oksidatif DNA hasarı üzerine etkisi incelenebilir.
- Pekmez örneklerinin antiviral, antimikrobiyel, antitümör, antiastım, antihepatit aktivite tayinleri, lipit peroksidasyonu ve protein inhibisyonu üzerine etkileri araştırılabilir.
- Pekmezlerin antioksidan aktivite tayinleri; Oksijen Radikal Absorbans kapasitesi (ORAC) Yöntemi, Toplam Radikal Yakalayıcı Parametre (TRAP) Yöntemi, Krosin Beyazlatma Yöntemi, Toplam Oksiradikal Söndürme Kapasite (TOSC) Yöntemi, Oksidan Olarak Cu Kullanılan Toplam Antioksidan Kapasite Yöntemi (CUPRAC) gibi yöntemlerle antioksidan aktivite tayinleri araştırılabilir.
- Deney hayvanları üzerinde yapılabilir çalışmada, yüksek radyasyona maruz bırakılan deney hayvanlarının kan ve doku örneklerindeki antioksidan enzim geçişlerine bakılabilir. Aynı deney hayvanlarının belirli süre ve belirli oranda yemlerine karıştırılan pekmez örnekleriyle beslendikten sonra meydana gelen enzim geçişi değişimleri araştırılabilir.
- Andız pekmezinin tadı buruk olduğundan farklı gıda ürünlerine ilave edilerek tüketimi yaygınlaştırılabilir.

6. KAYNAKLAR

- [1] F. Sizer, E. Whitney, Nutrition: Concepts and controversies, West/Wadsworth, New York, 7. th. ed. (1997). International Thomson Publishing Company.
- [2] S. N. Nichenametla, T. G. Taruscio, D. L. Barney and J. H. Exon, *A review of the effects and mechanisms of polyphenolics in cancer, critical reviews in food, Science and Nutrition*, 46 (2006), 161-183.
- [3] W. Andlauer, P. Fürst, *Antioxidative power of phytochemicals with special reference to cereals*, **Cereal Foods World**, 43 (1998), 356-360.
- [4] N. J. Temple, Antioxidants and disease: More questions than answers, **Nutrition Research**, 20 (2000), 449-459.
- [5] P. M. Kris-Etherton, K. D. Hecker, A. Bonanome, S. M. Coval, A. E. Binkoski, K. F. Hilpert, A. E. Griel and T. D. Etherton, Bioactive compounds in foods: *Their role in the prevention of cardiovascular disease and cancer*, **American Journal of Medicine**, 113 (2002), 71s-88s.
- [6] B. Dimitrios. *Sources of natural phenolic antioxidant*, **Trends in Food Science & Technology**, 17 (2006), 505-512.
- [7] C. O. Perera and G. M. Yen. *Functional properties of carotenoids in human health*, **International Journal of Food Properties**, 10 (2007), 201-230.
- [8] M. S. Fernandez-Panchon, D. Villano, A. M. Troncoso and M. C. Garcia-Parrilla. *Antioxidant activity of phenolic compounds: From in vitro results to in vivo evidence*, **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, 48 (2008), 649-671.
- [9] J. Lee, N. Koo, B. Min. *Reactive oxygen species, aging, and antioxidative nutraceutical*, **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, 3 (2004), 21-33.
- [10] D. Bagchi, A. Garg, R. L. Krohn *Protective effects of grape seed proanthocyanidins and selected antioxidants against TPA-induced hepatic and brain lipid peroxidation and DNA fragmentation, and peritoneal macrophage activation in mice*, **General Pharmacology-The Vascular System**, 30 (1998): 771-776.
- [11] C. A. Rice-Evans, N. J. Miller, G. Paganga. *Antioxidant properties of phenolic compounds*, **Trends in Plant Science**, 2 (1997): 152-159.
- [12] V. Roginski, E. A. Lissi. *Review of methods to determine chain-breaking antioxidant activity in food*, **Food Chemistry**, 92 (2005): 235-254.

- [13] K-X Zhu, C.-X. Lian, X.-N. Guo, W. Peng, H-M. Zhou. *Antioxidant activities and total phenolic contents of various extracts from defatted wheat germ*, **Food Chemistry**, 126 (2011), 1122–1126.
- [14] E. Cadenas. *Mechanisms of antioxidant action*. In: Tomris Özben, editor. *Free Radicals, Oxidative Stress and Antioxidants*. **Plenum Press**, (1998), 237-251.
- [15] J. L. Rains, S. K. Jain. *Oxidative stress, insulin signaling, and diabetes*, **Free Radical Biology & Medicine**, 50 (2011), 567–575.
- [16] A. R. Kurt, J. B. Margaret, J. K. Edward. *Antioxidant potential of seven myrtaceous fruits*, **Ethnobotany Research & Applications**, vol: 3. (2005).
- [17] Anonymous. (2007). (Türk Gıda Kodeksi Üzüm Pekmezi Tebliği (Tebliğ No: 2007/27). Resmi Gazete Tarihi: 15.06.2007 Resmi Gazete Sayısı: 26553.
- [18] Anonymous. (1996). TS.12001. Dut Pekmezi Standardı. Türk Standartları Enstitüsü, Ankara.
- [19] A. Batu, Ü. Yurdagel. *Değişik katkıların kullanımı ile beyaz katı kuru üzüm pekmezi eldesi üzerine bir araştırma*, **Gıda**, 18 (3): (1993). 157-163.
- [20] M. İ. Aksu, S. Nas. *Dut pekmezi üretim tekniği ve çeşitli fiziksel-kimyasal özellikleri*, **Gıda** 21(2): (1996). 83-88.
- [21] A. Batu. *Zile pekmezi*, **Tokat Kültür Araştırma Dergisi**, 5 (11), (1997). 26-28.
- [22] A. Batu. *Pekmezlerin bileşimi*, **Gıda**, 22(6): (1997). 417-423.
- [23] E. Arslan, M. E. Yener, A. Esin. *Rheological characteristics of tahin/pekmaz (Sesame Paste/Concentrated Grape Juice) Blends*, **Journal of Food Engineering**, 69 (2005) 167–172.
- [24] A. Şimşek, N. Artık, E. Başpınar. *Detection of raisin concentrate (Pekmez) adulteration by regression analysis method* **Journal of Food Composition And Analysis**, 17 (2004) 155–163.
- [25] A. Batu, D. D. Karagöz, C. Kaya, M. Yıldız. *Dut ve harnup pekmezlerinin depolanması süresince bazı kalite değerlerinde oluşan değişimler*, **Gıda Teknolojileri Elektronik Dergisi**, (2) (2007) 7-16.
- [26] A. Batu. *Pekmez üretim ve denetimindeki geleneksel problemler*, **Dünya-Gıda**, (2) (2001) 78-81.
- [27] A. Kavas. *Sağlıklı Yaşam İçin Doğru Beslenme*, Literatür yayınları:37, Mart Matbacılık, İstanbul (2003), 242 s.
- [28] R. H. Liu. *Potential synergy of phytochemicals in cancer prevention mechanism of action*, **Journal of Nutrition**, vol.134, (2004) pp. 3479-3485.

- [29] L. Simova-Stoilova, K. Demirevska-Kepova, Z. Stoyanova. *Antioxidative protection in the leaves of dark-senescing intact barley seedlings*, *Acta Physiol. Plantarum*, 27 (3B): (2006) 349-356.
- [30] P. A. Rile. Free radicals in biology: *Oxidative stress and the effects of ionizing radiation*, **International Journal of Radiation Biology**, vol. 65, No. 1 (1994) Pages 27-33.
- [31] H. Sies. Oxidative stress: *Oxidants and antioxidants*, **Experimental Physiology**, 82: (1997) 291-295.
- [32] B. Halliwell. *Antioxidant defence mechanisms*, **Free Radical Research**, vol: 31, 4, (1999) 261-272.
- [33] J. M. Salgado, F. Curte, D. N. Mansı. *Effect of gala apples (Malus domestica Borkh) on lipidemia of hyperlipidemic rats*, **American Journal of Clinical Nutrition**, 70, 3, (1999) 475-490.
- [34] Ş. Tavman, S. Kumcuoğlu, Z. Akkaya. *Bitkisel ürünlerin atıklarından antioksidan maddelerin ultrason destekli ekstraksiyonu*, **Journal of Agricultural Food Chemistry**, 79, (1999) 237-242.
- [35] N. M. Nizamlioğlu, S. Nas. *Meyve ve sebzelerde bulunan fenolik bileşikler; yapıları ve önemleri*, **Electronic Journal of Food Technologies**, vol: 5, no: 1, (2010) p 20-35.
- [36] M. Elmastaş, R. Gerçekçioğlu. Bazı üzüksü meyve türlerinin antioksidan aktiviteleri, *II. Ulusal Üzüksü Meyveler Sempozyumu*, Tokat, (2006) s 309-312.
- [37] G. V. Bilaloğlu. Harmandar M., *Flavonoidler*, (1999) (334-354), Aktif Yayınevi, İstanbul.
- [38] F. Coşkun. *Gıdalarda bulunan doğal koruyucular*, **Gıda Teknolojileri Elektronik Dergisi**, (2) (2006) 27-33.
- [39] S. A. Aydın, F. Üstün. *Tanenler 1, kimyasal yapıları, farmakolojik etkileri, analiz yöntemleri*, **İstanbul Üniversitesi Veteriner Fakültesi Dergisi**, 33 (1), (2007) 21-31.
- [40] M. Zor, *"Depolamanın ayva reçelinin bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri ile antioksidan aktivitesi üzerine etkisi"* Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi, 2007.
- [41] N. Güngör, *"Dut pekmezinin bazı kimyasal ve fiziksel özellikleri ile antioksidan aktivitesi üzerine depolamanın etkisi"* Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi, 2007.

- [42] Anonim, (2006). Bitkilerde Doğal Renk Maddeleri ve Fenolik Bileşikler, Mesleki Eğitim ve Öğretim Sisteminin Güçlendirilmesi Projesi, Ankara.
- [43] M. Pehlivan, M. Güler, *Ahududu ve böğürtlenlerin insan sağlığı açısından önemi*, **Bahçe**, 33 (1-2): (2004) 51 - 57.
- [44] K. H. C. Başer, N. Kırimer, Bitkisel ilaç hammaddeleri toplantısı, bildiriler, eskişehir, eds. ISBN 975-94077-2-8, (29-31 Mayıs 2002).
- [45] M. S. Cooke, M. D. Evans, M. Dizdaroglu and J. Lunec, *Oxidative DNA damage: mechanisms, mutation, and disease*, **The Journal of The Federation of American Societies for Experimental Biology**, vol 17, no: 10, (2003)1195-1214.
- [46] M. Berköz, S. Yalın, V. G. Güler, A. Yalçın, *Factors contributing to the outcome of oxidative damage to nucleic acids*, **BioEssays**, 26: (2004) 533-542.
- [47] B. Halliwell and J. Gutteridge, *Free Radicals in Biology and Medicine*, **Oxford University Press**, 3rd ed. Inc., London (1999).
- [48] S. Ghanta, A. Banerjee, A. Poddar and S. Chattopadhyay, *Oxidative DNA damage preventive activity and antioxidant potential of stevia rebaudiana (bertoni) bertoni, a natural sweetener*, **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 55 (2007) 10962–10967.
- [49] B. Salles, U. Sattler, C. Bozzato and P. Calsou, *Repair of oxidative DNA damage in vitro: a tool for screening antioxidative compounds*, **Food and Chemical Toxicology**, 37 (1999) 1009-1014.
- [50] G. C. Yen, Y. L. Hung and C. L. Hsieh, *Protective effect of extracts of mesona procumbens hemsl. on dna damage in human lymphocytes exposed to hydrogen peroxide and uv irradiation*, **Food and Chemical Toxicology**, 38 (2000) 747-754.
- [51] T. Baytop, Türkçe bitki adları sözlüğü, **Atatürk Kültür, Dil ve Tarih Yüksek Kurumu, Türk Dil Kurumu Yayınları**, 578 (1994), Ankara.
- [52] F. Yaltırık, Dendroloji Ders Kitabı, *I Gymnospermae (Açık Tohumlular)*, **İstanbul Üniversitesi Orman Fak. Yayınları**, İ.Ü. Yayın No:3443, İstanbul (1993).
- [53] F. Özdemir, A. Topuz, M. Gölükcü, H. Şahin, *Andız pekmezinin fenolik madde içeriği ve fonksiyonel gıda olarak önemi*, **Gıda**, 29 (1): (2004) 33-40.
- [54] I. Battle, J. Tous, Carob Tree (*Ceratonia siliqua* L.), **International Plant Genetic Resources Institute**, Rome, Italy (1997).
- [55] R. Fletcher, *Carob agroforestry in Portugal and Spain*. **The Australian New Crops Newsletter**, (1997) Issue No. 7.

- [56] W. A. Carlson, *The carob: evaluation of trees, pods and kernels*, **International Tree Crops Journal**, 3 (1986), pp. 281–290.
- [57] F. Ünal, "Türkiye’de çeşitli bölgelerden toplanan bal ve pekmez içeriğinde bulunan tiamin, riboflavin, askorbik asit ve demir miktarının araştırılması" Beslenme ve Gıda Bilimleri Programı Bilim Uzmanlığı Tezi, **Hacettepe Üniversitesi**, 1991.
- [58] M. Özgen, S. Serçe, C. Kaya, *Phytochemical and antioxidant properties of anthocyanin-rich Morus nigra and Morus rubra fruits*, **Scientia Horticulturae**, 119 (2009) 275–279.
- [59] W. Zichun, *Sericulture in Ancient China’s Technology and Science*, **Foreign Language Press**, (1987) ISBN 0-8351-1001-x.
- [60] A. J. Kim, S. Park, *Mulberry extract supplements ameliorate the inflammation-related hematological parameters in carrageenan-induced arthritic rats*, **Journal of Medicinal Food**, 9(3): (2006) 431-435.
- [61] H. G. Kim, M. S. Ju, J. S. Shim, M. C. Kim, S.-H. Lee, Y. Huh, S. Y. Kim and M. S. Oh. *Mulberry fruit protects dopaminergic neurons in toxin-induced parkinson's disease models*, **British Journal of Nutrition**, vol. 104, Issue 01, (2010), pp: 8-16.
- [62] T. Pedersen, *Grape Antioxidants Combat Anxiety in Rats*, **PsychCentral**, Retrieved, 2012.
- [63] M. Özden, H. Vardin, *Şanlıurfa koşullarında yetiştirilen bazı şaraplık üzüm çeşitlerinin kalite ve fitokimyasal özellikleri*, **Harran Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi**, 13(2): (2009) 21-27.
- [64] Ş. T. Tekeli, **Ziraat Sanatları, Ziraat Fakültesi Yayınları**, 237, A. Ü. Basımevi, 1965.
- [65] Ş. Alpar, "Geleneksel yöntemle üretilen üzüm pekmezinin bazı kalite özelliklerinin belirlenmesi" Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, 2011.
- [66] N. İzgi, " Ev yapımı andız pekmezinin bileşimi, reolojik özellikleri, antioksidan ve antimikrobiyel aktivitelerinin belirlenmesi" Yüksek Lisans Tezi, Namık Kemal Üniversitesi, 2011.
- [67] İ. Karaca, "Pekmez örneklerinde vitamin ve mineral tayini" Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, 2009.
- [68] Ali BATU, Abdullah ÇAĞLAR, Özlem EMREM, Basri ÇELİKER., *Alıç pekmezi üretimi*, **Gıda Teknolojileri Elektronik Dergisi**, (2007) (2) 45-51.

- [69] J. K. Willcox, S. L. Ash, G.L. Catignani, *Antioxidants and prevention of chronic disease. Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 44: (2004) 275–295.
- [70] M. Uysal, *Serbest radikaller, lipid peroksidleri organizmada prooksidan antioksidan dengeyi etkileyen koşullar*, **Klinik Gelişim**, 11: (1998) 336-341.
- [71] T. Onat, K. Emerk, E.T. Sözmen (editörler), *İnsan Biyokimyası*, 1. Baskı, Ankara: 2002; 667–672.
- [72] H. Nakazawa, C. Genka, M. Fujishima, *Pathological aspects of active oxygens/free radicals*, **The Japanese Journal of Physiology**, 46: (1996)15–32.
- [73] K. H. Cheeseman, T F. Slater, *An Introduction to radical biochemistry*, **British Medical Bulletin**, 49: (1993) 481–493.
- [74] A. S. Yalçın, *Antioksidanlar*, **Klinik Gelişim**, 11: (1998) 342 –334.
- [75] Z. Çöllü, "*Urtica Pilulifera L. Bitkisinin antioksidan aktivitesinin araştırılması*", Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, 2007
- [76] C. R. Wheeler, J. A. Salzman, N. M. Elsayed, S. T. Omaye, D. W. Korte, *Automated assays for superoxide dismutase, catalase, glutathione peroxidase, and glutathione reductase activity*, **Analytical Biochemistry**, 2: vol: 184, (1990) 193-199.
- [77] J. Nordberg, E. S. J. Arner, *Reactive oxygen species, antioxidants and the mammalian thioredoxin system*, **Free Radical Biology and Medicine**, 31: (2001) 1287–1312.
- [78] J. M. McCord, *The evolution of free radicals and oxidative stress*. **The American Journal of Medicine**, 108: (2000) 652–659.
- [79] T. F. Slater, *Free radical mechanisms in tissue injury*, **Biochemical Journal**, 222 : (1984) 1–15.
- [80] M. J. Davies, *Singlet oxygen-mediated damage to proteins and its consequences*, **Biochemical and Biophysical Research Communications**, 305: (2003) 761-70.
- [81] Y. Baykal, F. Kocabalkan, *Serbest radikaller ve hücre hasarı*, **Sendrom**, 9: (2000) 31-36.
- [82] İ. Akkuş, *Serbest radikaller ve fizyopatolojik etkileri*, 1. Baskı, Konya: **Mimoza Yayınları**, 1-110, (1995).
- [83] <http://upload.wikimedia.org>
- [84] V. M. Monnier, I. Nemet, D. R. Sell, M. F. Weiss. *Transition metals and other forms of oxidative protein damage in renal diseases*. **Oxidative Stress in Applied Basic Research and Clinical Practice**, (2011), pp 25-50.

- [85] J. M. Mccord, *Human disease, free radicals and the oxidant/antioxidant balance*, **Clinical Biochemistry**, 26(4): (1993) 351–7.
- [86] B. N. Ames, *Dietary carcinogens and anticarcinogens; oxygen radicals and degenerative diseases*, **Science**, 221, (1983) 1256–1264.
- [87] P. A. Cerutti, *Oxy-radicals and cancer*, **Lancet**, 344 (8926), (1994) 862–863.
- [88] B. N. Singh, et al., *Oxidative DNA damage protective activity, antioxidant and anti-quorum sensing potentials of Moringa oleifera*, **Food and Chemical Toxicology**, 47 (2009) 1109–1116.
- [89] M. Dizdaroğlu, *Oxidatively induced DNA damage: Mechanisms, repair and disease*. **Cancer Letters**, 327, (2012) 26–47.
- [90] B. Halliwell, *Free radicals and other reactive species in disease*, 2005 - Wiley Online Library.
- [91] P. Monaghan, N. B. Metcalfe, R. Torres, *Oxidative stress as a mediator of life history trade-offs: mechanisms, measurements and interpretation*, **Ecology Letters**, 12: (2009) 75–92.
- [92] J. R. Writer, *Oksidative processes and antioksidative defense mechanisms in the aging brain*, **The Journal of The Federation of American Societies for Experimental Biology**, 9: (1995) 526–533.
- [93] D. Krishnaiah, R. Sarbatly, A. Bono, *Phytochemical antioxidants for health and medicine – A move towards nature*, **Biotechnology and Molecular Biology Review**, vol. 1 (4), (2007) pp. 097–104.
- [94] M. Valko, D. Leibfritz, J. Moncol, MTD Cronin, M. Mazur, J. Telser, *Free radicals and antioxidants in normal physiological functions and human disease*. **International Journal of Biochemistry and Cell Biology**, (2007) 39:44–84.
- [95] M. C. Sabu, R. Kuttan, *Anti-diabetic activity of medicinal plants and its relationship with their antioxidant property*, **Journal of Ethnopharmacology**, 81 (2002) 155–160.
- [96] W. R. Markesbery, *Oxidative stress hypothesis in Alzheimer's disease*, **Free radical biology & medicine**, 23(1): (1997) 134–147.
- [97] M. A. Smith, *Iron accumulation in Alzheimer disease is a source of redox-generated free radicals*, **The National Academy of Sciences of the USA**, vol. 94, no. 18, (1997) pp. 9866–9868.

- [98] M. Singh, M. Arseneault, T. Sanderson, V. Murthy and C. Ramassamy, *Challenges for research on polyphenols from foods in alzheimer's disease: Bioavailability, metabolism, and cellular and molecular mechanisms*, **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 56 (13), (2008) 4855–4873.
- [99] J. Kedziora , G. Bartosz, *Down's syndrome: a pathology involving the lack of balance of reactive oxygen species*. **Free Radical Biology and Medicine**, 4: (1988) 317-330.
- [100] E. M. Conner, M. B. Grisham, *Inflammation, free radicals, and antioxidants*, **Nutrition**, 12 (4): (1996) 274-7.
- [101] A. Karlsen, L. Retterstol, P. Laake, I. Paur, S. Kjolsrud-Bohn, L. Sandvik, R. Blomhoff. *Anthocyanins inhibit nuclear factor-kB activation in monocytes and reduce plasma concentrations of pro-inflammatory mediators in healthy adults*. **Journal of Nutrition**, 137 (2007), 1951–1954.
- [102] M. Özyürek, *"Reaktif oksijen türleri süpürücü antioksidan aktivitenin ölçümünde modifiye cuprac yöntemlerinin geliştirilmesi"* Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi, 2009.
- [103] İ. Ekin, *"Çeşitli antioksidanların kobaylarda oluşturulan retinal iskemi-reperfüzyon üzerine etkisi"* Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi, 2002.
- [104] P. Evelson, C. P. Ordonez, S. Llesuy, A. Boveris, *Oxidative stress and in vivo chemiluminescence in mouse skin exposed to UVA radiation*, **Journal of photochemistry and photobiology**; 38: (1997) 215-9.
- [105] C. Çavdar, A. Sifil, T. Çamsarı, *Reactive oxygen particles and antioxidants in the pathogenesis and treatment of diseases*, **Office Journal of the Turkish Nephrology, Association**, 3-4: (1997) 96-101.
- [106] B. P. Yu, *Cellular defenses against damage from reactive oxygen species*, **Physiological Reviews**, 74:(1) (1994) 139-162.
- [107] R. Brigelius-Flohe, M. G. Traber. *Vitamin E: function and metabolism*. **The Journal of The Federation of American Societies for Experimental Biology**, 13 (10): (1999) 1145–55.
- [108] M. Gündüz, *"7,12-Dimetil benz[a]antrasen verilen ratların lipid bileşenleri üzerine trolox ve hidrokinon'un etkisi"* Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi, 2002.
- [109] J. W. Finley, *Proposed criteria for assessing the efficacy of cancer reduction by plant foods enriched in carotenoids, glucosinolates, polyphenols and selenocompounds*, **Annals of Botany** 95: (2005) 1075–1096.

- [110] M. J. Davies, L. G. Forni, R. L. Wilson, *Vitamin E analogue trolox c.e.s.r and pulseradiolysis of free-radical reactions*. **Biochemistry Journal**, 255: (1998) 513-522.
- [111] B. J. F. Hudson, *Food antioxidants*, **Elsevier Applied Science**, (1990) pp. 1-18.
- [112] R. M. Lamuela-Raventos, *Analysis of total phenols and other oxidation substrates and antioxidants by means of Folin-Ciocalteu Reagen*, **Methods in Enzymology**, 299, (1999) 152–178.
- [113] A. E. Fazary, M. Taha, and Yi-Hsu Ju, *Iron complexation studies of gallic acid*, **Journal of Chemical & Engineering Data**, 54, (2009) 35–42.
- [114] Y. Peng, Y. Zhang, J. Ye, *Determination of phenolic compounds and ascorbic acid in different fractions of tomato by capillary electrophoresis with electrochemical detection*, **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 56, (2008) 1838–1844.
- [115] R. J. Robbins, *Phenolic Acids in Foods: An Overview of Analytical Methodology*, **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 51, (2003) 2866-2887.
- [116] K. Carbone, B. Giannini, V. Picchi, R. Lo Scalzo, F. Cecchini, *Phenolic composition and free radical scavenging activity of different apple varieties in relation to the cultivar, tissue type and storage*, **Food Chemistry**, 127 (2011) 493–500.
- [117] B. Cemeroğlu, *Meyve ve sebze işleme teknolojisi*, 1. Cilt. Gıda Teknolojisi Derneği Yayınları, No: 35, 77-88, (2004). Ankara
- [118] R. Amarowicz, R. Carle, G. Dongowski, A. Durazzo, R. Galensa, D. Kammerer, G. Maiani and M. K. Piskula, *Influence of postharvest processing and storage on the content of phenolic acids and flavonoids in foods*, **Molecular Nutrition & Food Research**, 53, (2009) pp:151-183.
- [119] A. M. Pawlowska, W. Oleszek and A. Braca, *Quali-quantitative Analyses of Flavonoids of Morus nigra L. and Morus alba L. (Moraceae) Fruits*, **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 56, (2008) 3377–3380.
- [120] N. Chaira, M. I. Smaali, M. Martinez-Tomé, A. Mrabet, M. A. Murcia, A. Ferchichi. *Simple phenolic composition, flavonoid contents and antioxidant capacities in water-methanol extracts of Tunisian common date cultivars (Phoenix*

dactylifera L.), **International Journal of Food Sciences and Nutrition**, vol 60 (s7): (2009) 316-329.

[121] M. G. L. Hertog, P.C.H. Hollman & M.B. Katan, *Content of potentially anticarcinogenic flavonoids of 28 vegetables and 9 fruits commonly consumed in the Netherlands*, **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 40: (1992) 2379-2383.

[122] D. E. Pratt, B. J. F. Hudson, *Natural antioxidants not exploited commercially*. **Elsevier Applied Science**, Amsterdam (1990), pp. 171–192.

[123] R. J. Nijveldt, E. Nood, D. E. Hoorn, P. G. Boelens, K. Norren, P. A. Leeuwen, *Flavonoids: A review of probable mechanisms of action and potential applications*, **The American Journal of Clinical Nutrition**, 74: (2001) 418–25.

[124] F. Shahidi, M. Naczk, *Food Phenolics*. Technomic Publishing Company Book, Lanchester, USA, (1995) 199-225.

[125] C. Solfanelli, A. Poggi, E. Loreti, A. Alpi, P. Perata, *Sucrose-Specific Induction of the Anthocyanin Biosynthetic Pathway in Arabidopsis*, **Plant Physiology**, vol. 140 (2006) pp: 637-646.

[126] C. Zhao, M. M. Giusti, M. Malik, M. P. Moyer, B. A. Magnuson, *Effects of commercial anthocyanin-rich extracts on colonic cancer and nontumorigenic colonic cell growth*, **Journal of Agricultural Food Chemistry**, 52 (20), (2004) 6122-6128.

[127] I. Konczak, W. Zhang, *Anthocyanins—More than nature's colours*, **Journal of Biomedicine and Biotechnology**, 5: (2004) 239–240

[128] M. Rein, "Copigmentation reactions and color stability of berry anthocyanins, Academic Dissertation "University of Helsinki Department of Applied Chemistry and Microbiology Food Chemistry Division, Helsinki 2005.

[129] Y. M. Chen, M. K. Wang, P. M. Huang, T. M. Tsao, K. C. Lin, *Influence of catechin on precipitation of aluminum hydroxide*, **Geoderma**, vol. 152, Issues 3–4, 15 September 2009, Pages 296-300.

[130] D. A. Whiting, *Natural phenolic compounds 1900–2000: a bird's eye view of a century's chemistry*, **Natural Product Reports**, 18, (2001) 583–606.

[131] A. Crozier, I. B. Jaganath, M. N. Clifford, *Dietary phenolics: chemistry, bioavailability and effects on health*, **Natural Product Reports**, 26, (2009) 1001–1043.

[132] T. Fotsis, M. Pepper, H. Adlercreutz, G. Fleischmann, T. Hase, R. Montesano, L. Schweigerer Author Affiliations, *Genistein, a dietary-derived inhibitor of in vitro*

angiogenesis, **Proceedings of the National Academy of Sciences of the USA**, 90: (1993) 2690-2694.

[132] H. Uğuzlar "*Antalya'da yetişen areceae arum dioscorides tohumlarının antioksidan aktivitesi ve toplam fenolik madde tayini*" Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, 2009.

[134] A. Russo, R. Acquaviva, A. Campisi, V. Sorrenti, C. Di Giacomo, G. Virgata, M.L. Barcellona and A. Vanella, *Bioflavonoids as antiradicals, antioxidants and DNA cleavage protectors*, **Cell Biology and Toxicology**, 16: (2000) 91-98.

[135] H. Wang, M. G. Nair, G. M. Strasburg, Y. C. Chang, A. M. Booren, J. I. Gray, *Antioxidant polyphenols from tart cherries (Prunus cerasus)*. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 47: (1999) 840-844.

[136] B. Tenderis, "*Üzüm çekirdeğinden fenolik madde ekstraksiyonu*" Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, (2010).

[137] H. Wang, G. Cao, R. L. Prior, *Total antioxidant capacity of fruits*. **Journal of Agricultural Food Chemistry**, 44, (1996) 701-705.

[138] H. Wetherilt, *Beslenme ve cilt sağlığı*, **Gıda Teknolojisi**, 1(6), (1996) 84-88.

[139] T. Wang, R. Jonsdottir, G. Olafsdottir, *Total phenolic compounds, radical scavenging and metal chelation of extracts from Icelandic seaweeds*, **Food Chemistry**, 116 (2009) 240-248.

[140] A. G. Dulloo, C. Duret, D. Rohrer, L. Girardier, *Efficacy of a green tea extract rich in catechin polyphenols and caffeine in increasing 24-h energy expenditure and fat oxidation in humans*, **The American Journal of Clinical Nutrition**, vol. 70, no. 6 (1999) 1040-1045.

[141] Ö. Aras, "*Üzüm ve üzüm ürünlerinin toplam karbonhidrat, protein, mineral madde ve fenolik bileşik içeriklerinin belirlenmesi*" Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, 2006.

[142] K. Schwarz, G. Bertelsen, L. R. Nissen, P. T. Gardner, M. I. Heinonen, A. Hopia, *Investigation of plant extracts for the protection of processed foods against lipid oxidation. Comparison of antioxidant assays based on radical scavenging, lipid oxidation and analysis of the principal antioxidant compounds*. **European Food Research and Technology**, 212 (3), (2001) 319-328.

[143] G. J. Soleas, E. P. Diamandis, D. M. Goldberg, *Wine as a Biological Fluid: History, Production, and Role in Disease Prevention*. **Journal of Clinical Laboratory Analysis**, 11: (1997) 287-313.

- [144] S. Ercişli, E. Orhan, *Chemical composition of white (Morus alba), red (Morus rubra) and black (Morus nigra) mulberry fruits*, **Food Chemistry**, 103 (2007) 1380–1384.
- [145] A. R. Selçuk, E. Demiray, Y. Yılmaz, *Antioxidant activity of grape seeds obtained from molasses (pekmez) and winery production*, **Akademik Gıda**, 9(5) (2011) 39-43.
- [146] A. Davalos, B. Bartolome, C. G.-Cordoves, *Antioxidant properties of commercial grapejuices and vinegars*, **Food Chemistry**, Volume 93, Issue 2, November 2005, Pages 325–330.
- [147] I. I. Rockenbach, E. Rodriguesa, L. V. Gonzagaa, V. Caliarib, M. I. Genovesec, Any Elisa de Souza Schmidt Gonçalvesc, R. Fetta, *Phenolic compounds content and antioxidant activity in pomace from selected red grapes (Vitis vinifera L. and Vitis labrusca L.) widely produced in Brazil*, **Food Chemistry**, Volume 127, Issue 1, 1 July 2011, Pages 174-179.
- [148] H. El Hajaji, N. Lachkar, K. Alaoui, Y. Cherrah, A. Farah, A. Ennabili, Brahim El Bali, M. Lachkar, *Antioxidant activity, phytochemical screening, and total phenolic content of extracts from three genders of carob tree barks growing in Morocco*, **Arabian Journal of Chemistry**, vol: 4, Issue 3, (2011), pp: 321-324.
- [149] N. Miceli, A. Trovato, A. Marino, V. Bellinghieri, A. Melchini, P. Dugo, F. Cacciola, P. Donato, L. Mondello, A. Güvenç, R. De Pasquale, M. F. Taviano, *Phenolic composition and biological activities of Juniperus drupacea Labill. berries from Turkey*, **Food and Chemical Toxicology**, Volume 49, Issue 10, October 2011, Page. 2600-2608.
- [150] A. A. Memon, N. Memon, D. L. Luthria, M. I. Bhanger, A. A. Pitaf, *Phenolic acids profiling and antioxidant potential of mulberry (morus laevigata W., morus nigra L., morus alba L.) leaves and fruits grown in pakistan*, **Polish Journal Of Food And Nutrition Sciences**, vol. 60, No. 1, (2010) pp. 25-32.
- [151] N. A. Srour, *"Developing a carob milk-based beverage using different varieties of lebanese carob pods and assessing its chemical and sensory properties"*, Yüksek Lisans Tezi, American University of Beirut, Lebanon, 2012.
- [152] S. Kamiloğlu, S. Erdem, G. Yavuz, E. Çapanoğlu, Farklı Pekmez ve Pestil Çeşitlerinin Antioksidan Özelliklerinin incelenmesi, Türkiye 11. Gıda Kongresi; 10-12 Ekim 2012, Mustafa Kemal Üniversitesi, Hatay.

- [153] G. K. Jayabarakasha et al., *Antioxidant activity of grape seed (vitis vinifera) extracts on peroxidation models in vitro*, **Food Chemistry**, 73 (2001), pp: 285-290.
- [154] J. Y. Hwang, *Antioxidative activity of roasted and defatted peanut kernels*, **Food Research International**, 34:7 (2001) 639-647.
- [155] S. Mathew, T. E. Abraham, *In vitro antioxidant activity and scavenging effects of Cinnamomum verum leaf extracts assayed by different methodologies*, **Food and Chemical Toxicology**, 44: (2006) 198-206.
- [156] S. Emen, "*Cyclotrichium niveum* bitkisinin farklı polariteye sahip çözücüler ile hazırlanan ekstraktlarının antioksidant ve DNA'yi serbest radikallerden koruma etkilerinin araştırılması", Yüksek Lisans Tezi, Dicle üniversitesi, 2006.
- [157] G. C. Yen, H. Chien, *Effects of alkaline and heat treatment on antioxidative activity and total phenolics of extracts from hsian-tsao (mesona procumbens hemsl.)*, **Food Research International**, 33: (2000) 487-492.
- [158] R. Re, N. Pellegrini, A. Proteggente, A. Pannala, M. Yang, C.R. Evans, *Antioxidant activity applying an improved abts radical cation decolorization assay*, **Free Radical Biology and Medicine**, 26: (1999), 1231–1237.
- [159] G.R. Zhao, Z. J. Xiang, T. X. Ye, Y. J. Yuan, *Antioxidant activities of salvia miltiorrhiza and panax notoginseng*, **Food Chemistry**, 99: (2006) 767-774.
- [160] B. Halliwell, J. M. C. Gutteridge, *The deoxyribose method: A simple test tube assay for determination rate constants for reaction hydroxyl radicals*, **Analytical Biochemistry**, 165: (1987). 215-219.
- [161] A. Moure, D. Franco, J. Sineiro, H. Dominguez, M.J. Nunez, J.M. Lema, *Antioxidant Activity of Extracts from Gvuina avella and Rosa rubiginoza Defatted Seeds*, **Food Research International**, 34: (2001) 103-109.
- [162] D. Huang, B. Ou and R.L. Prior, *The chemistry behind antioxidant capacity assays*, Reviews, Journal of Agricultural Food Chemistry, 53, (2005) 1841-1856.
- [163] A. Kirakosyan, E. M. Seymour, E. D. Urcuyo Lianes, B. P. Kaufman, F. S. Bolling, *Chemical profile and antioxidant capacities of tart cherry product*, **Food Chemistry** 115: (2009) 20–25.
- [164] B. Cemeroğlu, *Gıda analizleri*, **Gıda Teknolojisi Yayınları**, No: 34, Ankara, (2007).
- [165] S. H. Bae, H. J. Suh, *Antioxidant activities of five different mulberry cultivars in Korea*, **LWT- Food Science and Technology**, 40, (2006) 955-963.

- [166] J. Y. Lin, C. Y. Tang. *Determination of total phenolics and flavonoid contents in selected fruits and vegetables, as well as their stimulatory effects on mouse splenocyte proliferation*, **Food Chemistry**, 101(1), (2007) 140–147.
- [167] M. C. Nicoli, M. Anese, M. T. Parpinel, S. Franceschi, R. C. Lerici, *Loss and/or formation of antioxidants during food processing and storage*, **Cancer Letters**, 114: (1997) 71- 74.
- [168] J. Pokorny, F. Pudil, J. Volfova, H. Valentova, *Changes in the flavor of monoterpenes during their autoxidation under storage conditions*. **Food Flavours, Elsevier**, (1998), pp. 667–677.
- [169] F. Sağlam, "*Antosiyanince zengin dut, kiraz ve gilaburu meyvelerindeki fenolikler ve antioksidan kapasitesi üzerine reçel yapım işleminin etkisi*" Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, 2007.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı: Kenan DÖNMEZ

Doğum Yeri ve Tarihi: Malatya-21.01.1982

Adres: Fevzi Çakmak Mahallesi 1127 Sokak No:5-6 Esenler-İSTANBUL

E-Posta: kimyacimkenan1982@hotmail.com

Lisans: Yüzüncü Yıl Üniversitesi

Tezsiz Yüksek Lisans: Yüzüncü Yıl Üniversitesi