

**DAĞ ÇİLEĞİ (*FRAGARIA VESCA*) PULPUNUN FARKLI
SICAKLIKLARDA ISITILMASI SIRASINDA BİYOAKTİF BİLEŞİKLER,
ANTİOKSİDAN VE ANTİMİKROBİYEL AKTİVİTELERDEKİ
DEĞİŞİMLER**

DENİZ ÖZŞEN

ABANT İZZET BAYSAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALINDA
YÜKSEK LİSANS DERECESESİ İÇİN GEREKLİ ÇALIŞMALARI YERİNE
GETİREREK JÜRİ ONAYINA SUNULAN YÜKSEK LİSANS TEZİ

EYLÜL 2011

Fen Bilimleri Enstitüsü'nün Onayı

Prof. Dr. Nihat Çelebi

Enstitü Müdürü

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

Prof. Dr. H. Barbaros Özer

Bölüm Başkanı

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

Yrd. Doç Dr. H.Selen ERGE

Tez Danışmanı

Jüri Üyeleri

1- Prof. Dr. Feryal KARADENİZ

2- Yrd. Doç Dr. H.Selen ERGE

3- Yrd. Doç. Dr. İbrahim Çakır

ÖZET

DAĞ ÇİLEĞİ (*FRAGARIA VESCA*) PULPUNUN FARKLI SICAKLIKLARDA ISITILMASI SIRASINDA BİYOAKTİF BİLEŞİKLER, ANTİOKSİDAN VE ANTİMİKROBİYEL AKTİVİTELERDEKİ DEĞİŞİMLER

Özşen, Deniz

Yüksek Lisans, Gıda Mühendisliği Bölümü

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Hande Selen Erge

Eylül 2011, 72 sayfa

Bu çalışmada, ısıtma işleminin dağ çileğinin biyoaktif bileşenleri (toplam antosiyanin, toplam fenolik) ve görsel renk üzerine etkileri araştırılmıştır. 60-90°C sıcaklık aralığında 80 dakika ısıtılan örneklerde antimikrobiyel ve antioksidan aktivite değerlendirilmiştir. Toplam monomerik antosiyanin ve toplam fenolik maddeler artan sıcaklık ve zamanla kayba uğramıştır. Toplam monomerik antosiyanin ve toplam fenolik madde kayıplarında birinci dereceden reaksiyon modeli tespit edilmiştir. Toplam antosiyanin ve toplam fenolik madde için aktivasyon enerjileri sırasıyla 21.3 kJ mol⁻¹ ve 19.0 kJ mol⁻¹ bulunmuştur. Dağ çileği pulpunun görsel rengindeki değişim de CIE L* a* b* renk parametreleri ile değerlendirilmiştir. Renk parametrelerindeki değişiminde birinci dereceden reaksiyon kinetiğine uyduğu saptanmıştır. Renk kayıpları için aktivasyon enerjisi 11.9-40.5 kJ mol⁻¹ aralığında bulunmuştur. Isıtma işlemi görmüş dağ çileği pulpunun ısıtma başlangıcında 60-90°C sıcaklık aralığında antioksidan aktivitesi 22.7-25.6 µmol TE g⁻¹ belirlenmiştir. Uygulanan sıcaklıklarda 80 dakikalık ısıtma sonrasında bu değerler 24.0-28.1 µmol TE g⁻¹ bulunmuştur. Sonuçlar, dağ çileği pulpunun metanol ekstraktlarının *Staphylococcus aureus* ve *Micrococcus luteus*'a karşı antimikrobiyel aktivitesi olduğunu göstermiştir. Ancak *Escherichia coli* ve *Salmonella enteritidis*'e karşı antimikrobiyel aktivite bulunamamıştır.

Anahtar kelimeler: Toplam monomerik antosiyanin, toplam fenolikler, dağ çileği, antioksidan aktivite, antimikrobiyel aktivite, renk

ABSTRACT

CHANGES IN BIOACTIVE COMPOUNDS, ANTIOXIDANT VE ANTIMICROBIAL ACTIVITIES OF WILD STRAWBERRY (*FRAGARIA VESCA*) DURING DIFFERENT HEATING TEMPERATURES

Özşen, Deniz

MSc., Food Engineering Department

Supervisor: Assist. Prof. Dr. Hande Selen Erge

September, 2011, 72 pages

In this study, effect of heat treatment on bioactive compounds (total anthocyanins ve total phenolics) ve visual colour of wild strawberry pulp was studied. Antimicrobial ve antioxidant activities were also evaluated over the temperature range 60–90°C during 80 minutes total monomeric anthocyanins ve total phenolics degraded with increasing heating temperature ve time. First-order reaction models were determined for the degradation of monomeric anthocyanins ve total phenolics. The activation energies for the degradation of anthocyanins ve total phenolics were found as 21.3 kJ mol⁻¹ ve 19.0 kJ mol⁻¹, respectively. The change in visual colour of wild strawberry pulp was also determined using CIE *L** *a** *b** colour parameters. The loss of colour parameters also followed first-order reaction kinetics. Activation energy for colour loss was found in the range of 11.9-40.5 kJ mol⁻¹. Antioxidant activities of heat treated wild strawberry pulp were determined as 22.7-25.6 µmol TE g⁻¹ at the beginning of heating in the temperature range 60-90°C. These values were found as 24.0-28.1 µmol TE g⁻¹ after 80 minutes heating at the applied temperatures. Results relieved that methanolic extracts of wild strawberry pulp posses antibacterial activity against *Staphylococcus aureus* ve *Micrococcus luteus*. However, no antimicrobial activity was found against *Escherichia coli* ve *Salmonella enteritidis*.

Key words: Total monomeric anthocyanins, total phenolics, common strawberry, antioxidant activity, antimicrobial activity, colour

TEŞEKKÜR

Bu çalışmayı büyük bir titizlikle yöneten, çalışmam süresince bilgi ve tecrübelerinden istifade ettiğim, her konuda desteğini gördüğüm hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Hande Selen ERGE'YE çok teşekkür ederim.

Çalışmalarım sırasında sürekli desteğini gördüğüm hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. İbrahim ÇAKIR'A ve ayrıca Uzman Fatih İŞLEYEN'E teşekkür ederim.

Ayrıca tüm hayatım boyunca bana her konuda destek olan annem ve babam Firdevs-Ahmet KARLANKUŞ'A ve tez çalışması süresince gösterdiği özverilerden dolayı eşim Polat ÖZŞEN'E teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ONAY SAYFASI	ii
ÖZET	iii
ABSTRACT	iv
TEŞEKKÜR	v
İÇİNDEKİLER	vi
SİMGELER DİZİNİ	viii
KISALTMALAR DİZİNİ	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
ÇİZELGELER DİZİNİ	xii
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	5
2.1. Antosiyaninler	5
2.2. Antosiyaninlerin Kaybına Neden Olan Faktörler	10
2.2.1. Sıcaklık	11
2.2.2. Enzimler	11
2.2.3. Hidrojen Peroksit (H ₂ O ₂)	12
2.2.4. Ortam Asitliği (pH)	13
2.2.5. O ₂ ve Ozon	13
2.3. Antosiyaninlerin Sağlık Açısından Önemi	14
2.4. Dağ Çileği Meyvesinin Toplam Fenolik Madde ve Antosiyanin İçeriği	20
3. MATERYAL ve YÖNTEM	24
3.1. Materyal	24
3.2. Yöntem	25
3.2.1. Isıtma İşlemi	25
3.2.2. Ekstraksiyon	25
3.2.3. Toplam Monomerik Antosiyanin Tayini	26
3.2.4. Renk Yoğunluğu ile Polimerik Rengin Hesaplanması	27
3.2.5. Toplam Fenolik Madde Tayini	28
3.2.6. Antioksidan Aktivitenin Belirlenmesi (TEAC Yöntemi)	29
3.2.7. Antimikrobiyel Aktivitenin Belirlenmesi	31
3.2.8. Görsel Rengin Ölçümü	32
3.2.9. Kinetik Parametrelerinin Hesaplanması	32
3.2.10. Aktivasyon Enerjisinin Hesaplanması	33
3.2.11. Q ₁₀ Değerinin Hesaplanması	34
3.2.12. Yarılanma Süresinin (t _{1/2}) Hesaplanması	34
3.2.13. İstatistiksel Analiz	34
4. BULGULAR ve TARTIŞMA	35
4.1. Toplam Monomerik Antosiyanin Miktarı	36

4.2. Polimerik Renk	42
4.3. Toplam Fenolik Madde	43
4.4. Görsel Renk Değişimi	46
4.5. Antimikrobiyel Aktivitedeki Değişim	52
4.6. Antioksidan Aktivitede Değişim	54
5. SONUÇLAR	56
6. KAYNAKLAR	59
7. ÖZGEÇMİŞ	72

SİMGELER DİZİNİ

μL : Mikrolitre

mL : Mililitre

μg : Mikrogram

μM : Mikromolarite

α : Alfa

β : Beta

kPa : Kilopascal

KISALTMALAR DİZİNİ

Cy: Siyanidin

Pg: Pelargonidin

Pn: Peonidin

Dp: Delfinidin

Pt: Petunidin

Mv: Malvidin

Glu: Glukozit

Rut: Rutinoz

Sop: Sophorosit

Gal: Galaktoz

DNA: Deoksiribo Nükleik Asit

LDL: Düşük Yoğunluklu Lipoprotein

TEAC: Troloks Eşdeğeri Antioksidan Aktivitesi

TE: Troloks Eşdeğeri

HCl: Hidroklorik Asit

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Antosiyanidinlerin genel yapısı	6
Şekil 2.2. Sulu ortamda antosiyaninin dengedeki formları	10
Şekil 3.1. Gallik asit standart kurvesi	29
Şekil 3.2. Farklı konsantrasyonlardaki Troloks çözeltilerinin ABTS ^{*+} radikalini inhibisyon kurvesi	30
Şekil 3.3. Dağ çileği pulpunun 60°C’de ısıtma başlangıcındaki ABTS ^{*+} radikalini inhibisyon kurvesi	31
Şekil 3.4. Diskler etrafında oluşan zon çaplarının görünümü	32
Şekil 4.1. Farklı sıcaklıklarda ısıtılan dağ çileği pulpunda toplam monomerik antosiyanin miktarının değişimi	38
Şekil 4.2. Farklı sıcaklıklarda ısıtılan dağ çileği pulpunda toplam monomerik antosiyanin kaybına ilişkin Arrhenius grafiği	41
Şekil 4.3. Farklı sıcaklıklarda ısıtılan dağ çileği pulpunda toplam fenolik madde miktarındaki değişim	45
Şekil 4.4. Farklı sıcaklıklarda ısıtılan dağ çileği pulpunda toplam fenolik madde kaybına ilişkin Arrhenius grafiği	45
Şekil 4.5. Farklı sıcaklıklarda ısıtılan dağ çileği pulpunun L^* değerindeki değişim	49
Şekil 4.6. Farklı sıcaklıklarda ısıtılan dağ çileği pulpunun $+a^*$ değerindeki değişim	49

Şekil 4.7. Farklı sıcaklıklarda ısıtılan dağ çileği pulpunun $+b^*$ değerindeki	
değişim	50
Şekil 4.8. Farklı sıcaklıklarda ısıtılan dağ çileği pulpunun <i>Chroma</i>	
değerindeki değişim	50
Şekil 4.9. Farklı sıcaklıklarda ısıtılan dağ çileği pulpunun <i>Hue</i> değerindeki	
değişim	51
Şekil 4.10. Farklı sıcaklıklarda ısıtılan dağ çileği pulpunun renk	
parametrelerinin değişimine ilişkin Arrhenius grafiği	51

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Bazı antosiyanidinlerin kimyasal yapıları ve renkleri	7
Çizelge 4.1. Dağ çileği pulpunun bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri	35
Çizelge 4.2. Farklı sıcaklıklarda ısıtılan dağ çileği pulpunda toplam monomerik antosiyanin miktarının ısıtma süresine göre değişimi	37
Çizelge 4.3. Farklı sıcaklıklarda ısıtılan dağ çileğindeki toplam monomerik antosiyanin, toplam fenolik madde ve renk kaybına ilişkin bazı kinetik parametreler	40
Çizelge 4.4. Farklı sıcaklıklarda ısıtılan dağ çileğinin pulpunun polimerik renk değerlerindeki değişim (%)	42
Çizelge 4.5. Farklı sıcaklıklarda ısıtılan dağ çileği pulpunda toplam fenolik madde miktarının ısıtma süresine göre değişimi	43
Çizelge 4.6. Farklı sıcaklıklarda ısıtılan dağ çileği pulpunun görsel renk değerlerindeki değişim	48
Çizelge 4.7. Farklı sıcaklıklarda ısıtılan dağ çileği pulpunda antimikrobiyel aktivite (mm) değişimi	53
Çizelge 4.8. Farklı sıcaklıklarda ısıtılan dağ çileği pulpunda antioksidan aktivite değişimi	54

1. GİRİŞ

Üzümsü meyveler terimi, genel anlamda, üzüme benzeyen meyve türleri için kullanılmaktadır. Botanik anlamda üzümsü meyveler yarı çalimsı veya çalimsı bitkilere sahip, yumuşak, etli, sulu, çoğu kez küçük, yenebilen meyveleri olan bitkiler olarak tanımlanmaktadır. İlk akla gelen üzümsü meyveler arasında çilek, ahududu, böğürtlən, Frenk üzümü, Bektaşî üzümü, mersin (murt, hambelis) mürver yemişı ve kuşburnu sayılmaktadır (Anonim 2006).

Çilek, *Rosaceae* familyasının *Fragaria* cinsine ait çok yıllık bir bitki olup, çiçek tablasının gelişmesi sonucu oluşan meyvedir (Maas ve ark. 1993). Çilek, üzümsü meyveler içinde dünyadaki en geniş yetiştirme alanı ve üretim miktarına sahip türdür ve Türkiye’de de yetiştiriciliği son zamanlarda büyük önem kazanmaktadır (Anonim 1992). Çileğin en yüksek üretim miktarına Avrupa, ikinci olarak da Amerika sahiptir. Avrupa ülkeleri arasında en fazla üretime sahip iki ülke sırasıyla Polonya ve İtalya’dır (Maas ve ark. 1993). Üretimde dünya üzerinde söz sahibi ilk üç ülke sırasıyla A.B.D. (1.053.242 ton), İspanya (308.000 ton) ve Rusya’dır (217.000 ton). FAO (2005)’nın verilerine göre; çilek üretimi bakımından Türkiye, 160.000 ton ile dünyada yedinci sırada yer almaktadır (Anonim 2011).

Olgun çileğin yaklaşık %90'ı su ve %10'u toplam suda çözünebilir kuru maddeden oluşmaktadır. Çilek, sağlık ve beslenme yönünden faydalı birçok bileşik içermektedir (Hemphill ve Martin 1992). Yapılan araştırmalara göre çilekte en fazla bulunan fenolik bileşik elajik asittir ve polifenol olarak bilinen tanenler bakımından da oldukça zengin bir meyvedir (Ozawa ve ark. 1987). Son yıllarda flavonoidler, fenolik asitler ve bunlara bağlı bitkisel fenolik bileşiklerin antioksidan kaynağı olmaları, kanser ve kalp hastalıkları gibi kronik hastalıkları engellemeleri nedeniyle büyük önem kazanmışlardır (Torronen ve Matta 2002). Çilek; beslenme açısından önemli biyoaktif bileşik kaynağı olması yanında çilek aromasının oluşumunda rol oynayan ester, aldehit, keton, alkoller, terpenler, furanonlar ve kükürtlü bileşikler de içermektedir. Yapılan çalışmalarda taze çilekte belirlenen aroma maddelerinden bazıları; etil asetat, etil hekzanoat, etiloktanoat, metil hekzanoat 5- hidroksi metil-2-furfuraldır (Parlak ve ark. 2008).

Çileklerin açık kırmızıdan koyu kırmızıya kadar değişen renginin içeriğindeki antosiyaninlerden kaynaklandığı bilinmektedir. Başlıca çilek antosiyaninlerinin pelargonidin (Pg) ve siyanidinden (Cy) türediği bildirilmektedir (Mazza ve Miniati 1993). Antosiyaninler, bilinen en iyi doğal gıda boyalarıdır ve birçok gıdanın boyanmasında sentetik boyalara karşı önemli bir alternatif olarak kabul edilmektedirler. Ancak saflaştırılmalarında yaşanan güçlükler ve kimyasal açıdan yapılarının kararlı olmaması kullanımını zorlaştırmakta ve yaygınlaşmasını engellemektedir (Wang ve ark. 1997; Giusti ve Wrolstad 2003).

Genotip ve çevre koşullarının çileklerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini

etkilediği belirtilmektedir (Pinto ve ark. 2008). Örneğin ilek renginin açık ya da koyu olması dış faktörlere göre değişkenlik göstermektedir. Sık ve kapalı bir yaprak tabakası altında yetişen meyvelerin genellikle soluk olduğu, direkt güneş ışığı altında olgunlaşanların ise koyu renkli olduğu bildirilmektedir (Pineli ve ark. 2011). Olgunlaşma esnasındaki hava şartları meyvenin lezzetini de önemli ölçüde etkilemektedir. Kapalı ve yağışlı havalarda olgunlaşan meyvelerin yavan ve hoş kokulu oldukları bildirilmektedir (Zurawicz 1989).

Başlıca ilek türleri *F. vesca*, *F. viridis*, *F. nubicole*, *F. daltoniana*, *F. nilgerrensis*, *F. nipponice*, *F. yezoensis*, *F. linumae*, *F. moupinensis*, *F. moschata*, *F. iturupensis*, *F. chiloensis* ve *F. virginiana*'dır. Ancak bu türlerden yalnızca *F. vesca* hem Avrasya hem de Amerika kıtalarında bulunması nedeniyle diğerlerinden farklı bir özellik taşımaktadır (Hırsalmi ve ark. 1989). *F. vesca*, Türkiye'de Kars, Bitlis, Tatvan ve Hatay'da; Kuzey Ege alanlarında; İstanbul'dan Hatay'a kadar olan şeritte, 200-2450 m yüksekliklere kadar değişik bölgelerde tespit edilmiştir. Evliya elebi'nin Seyahatname'sinde Bingöl yaylasında da çileğin yetiştiği bildirilmektedir (Anonim 2006). Ayrıca Karadeniz bölgesinin, özellikle Batı Karadeniz'in iklimsel olarak dağ ileği gelişimine ve bunun yanı sıra yetiştiriciliğine olanak sağladığı belirlenmiştir (Anonim 2006).

Dağ ileği ya da yabani ilek olarak bilinen *F. vesca*, genellikle reçel ve marmelat yapımında kullanılmakta ayrıca taze olarak da tüketilmektedir. Yabani ilekler, 2n=14 kromozom sayısına sahipken ticari ilek çeşitlerinin büyük bir bölümü 2n=56 kromozom sayısına sahiptirler (Hancock ve Luby 1993). Yabani ilek

Çeşitleri kültür ileklerine göre daha leziz ve kokuludurlar ancak kültür çilekleri daha iri ve verimlidirler. Kültür ilek çeşitlerinde meyve iriliğinin artmasıyla birlikte, lezzeti oluşturan tat ve koku bileşenlerinin konsantrasyonlarında azalmalar olduğu bildirilmektedir (Zebatakis ve Holden 1997).

Dağ ileği, diğer ilek türlerinde olduğu gibi çeşitli biyoaktif bileşikler içermektedir. Yapraklarında alkaloid bileşikleri, C vitamini, uçucu maddeler, flavonoidler, silisyum asidi gibi bileşikler bulunmaktadır. Meyvelerinde ise B vitamini, provitamin A, meyve asitleri, antosiyaninler, eterik yağ, aroma esterleri, fosforlu tuzlar, şekerler vs. gibi oldukça zengin maddelerin bulunduğu bildirilmektedir (Anonim 2006). Bu bileşikler arasında antosiyaninler antioksidan etkileri nedeniyle önem taşımaktadır.

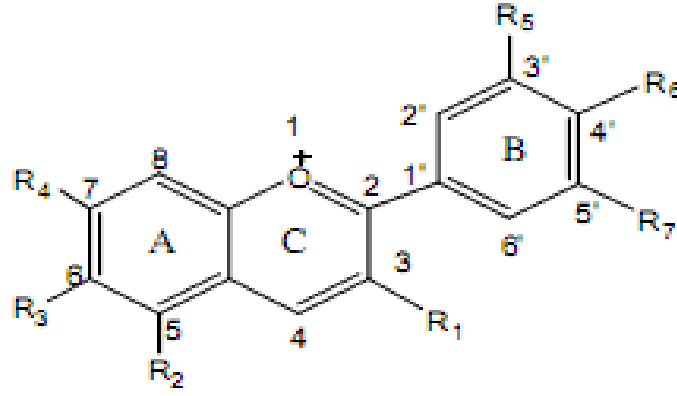
Bu araştırmada; 60°, 70°, 80° ve 90°C sıcaklıklarda dağ ileği pulpunun ısıtılması sırasında antosiyanin ve toplam fenolik madde değişiminin belirlenmesi amaçlanmıştır. Ayrıca antimikrobiyel ve antioksidan aktivitedeki değişimin belirlenmesi de hedeflenmiştir. Dağ ileği pulpunda CIE $L^* a^* b^*$ renk sistemiyle belirlenen renk parametreleri ve antosiyanin konsantrasyonu arasındaki ilişki de değerlendirilmiştir.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Antosiyaninler

Antosiyanin kelimesi, Yunanca anthos (çiçek) ve kyanos (mavi) kelimelerinden türemiştir (Kong ve ark. 2003; Ovveo 2009). Antosiyaninler bitkilerin hücre özsuyunda bulunup bitkilerin kendilerine özgü, pembe, kırmızı, viole, mavi ve mor tonlarındaki çeşitli renklerini veren, suda çözünabilir nitelikteki doğal renk maddeleridir. Antosiyaninler flavonoid grubuna giren fenolik maddelerdir (Tsuda ve ark. 1994). İlk antosiyanin olan pelargonidin-3-glukozit (Pg-3-glu), 1931’de Robinson ve Robinson tarafından tanımlanmıştır.

Antosiyaninler, antosiyanidinlerden oluşmaktadır. Klasik antosiyanin antosiyanidin C_{15} ($C_6-C_3-C_6$) iskelet yapısı üzerine kurulmuştur. Şekil 2.1’de antosiyanidinin formülü görülmektedir. Aromatik halka (A), oksijen içeren heterosiklik halkaya (C) bağlıdır. Her iki halka da karbon-karbon bağıyla üçüncü bir aromatik halkaya (B) bağlıdır. Antosiyanidinler glikozit forma dönüştüklerinde yani yapıya şeker bağlandığında antosiyanine dönüşmektedir (Konczak ve Zhang 2004).



Şekil 2.1. Antosiyanidinlerin genel yapısı

Antosiyanin adlandırılırken moleküle bağlanan şekerlerin ismi ve bağlandığı pozisyon dikkate alınmaktadır. Örneğin; siyanidin antosiyanidinin 3. karbon atomuna glikoz bağlandıysa siyanidin-3-glukozit olarak tanımlanmaktadır (Cemeroğlu ve ark. 2004).

Doğada 17 tane antosiyanidin bulunmaktadır (Çizelge 2. 1). Ancak, bunlardan sadece 6 tanesi bitkilerde yüksek oranda bulunmaktadırlar. Bu antosiyanidinler; pelargonidin (Pg), peonidin (Pn), siyanidin (Cy), malvidin (Mv), petunidin (Pt) ve delfinidin (Dp)'dir. Bu altı antosiyanidinin meyve ve sebzelerdeki dağılımının %50 siyanidin (Cy), %12 delfinidin (Dp), %12 pelargonidin (Pg), %12 peonidin (Pn), %7 petunidin (Pt) ve %7 malvidin (Mv) şeklinde olduğu aktarılmaktadır (Kong ve ark. 2003). Üzümsü meyvelerin antosiyanin bileşimleri ve miktarı da, türe, çeşide, olgunlaşma ve iklim koşullarına bağlı olarak değişiklik göstermektedir (Deighton ve ark. 2000; Serraino ve ark. 2003).

Çizelge 2.1. Bazı antosiyanidinlerin kimyasal yapıları ve renkleri (Kong ve ark. 2003)

Antosiyanidin	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇	Renk
Apigenidin	-H	-OH	-H	-H	-OH	-H	-OH	Turuncu
Aurantininidin	-H	-OH	-H	-OH	-OH	-OH	-OH	Turuncu
Kapensinidin	-OCH ₃	-OH	-OCH ₃	-OH	-OCH ₃	-H	-OH	Mavimsi-kırmızı
Siyanidin	-OH	-OH	-H	-OH	-OH	-H	-OH	Morumsu kırmızı
Delfinidin	-OH	-OH	-OH	-OH	-OH	-H	-OH	Pembe mavi
Europinidin	-OCH ₃	-OH	-OH	-OH	-OCH ₃	-H	-OH	Mavimsi kırmızı
Hirsutidin	-OCH ₃	-OH	-OCH ₃	-OH	-OH	-H	-OCH ₃	Mavimsi kırmızı
Luteolinidin	-OH	-OH	-H	-H	-OH	-H	-OH	Turuncu
Pelargonidin	-H	-OH	-H	-OH	-OH	-H	-OH	Turuncu somon
Malvidin	-OCH ₃	-OH	-OCH ₃	-OH	-OH	-H	-OH	Pembe
Peonidin	-OCH ₃	-OH	-H	-OH	-OH	-H	-OH	Morumsu kırmızı
Petunidin	-OH	-OH	-OCH ₃	-OH	-OH	-H	-OH	Pembe
Pulçelidin	-OH	-OH	-OH	-OH	-OCH ₃	-H	-OH	Mavimsi kırmızı
Rosinidin	-OCH ₃	-OH	-H	-OH	-OH	-H	-OCH ₃	Kırmızı
Triasetidin	-OH	-OH	-OH	-H	-OH	-H	-OH	Kırmızı

Antosiyaninlerin rengi, ortamın pH derecesi, ortamdaki antosiyanin ile kopigment konsantrasyonu gibi faktörlere bağlı olarak değişebilmektedir. Renk, ortamın pH derecesi 2'nin altına düştüğünde kırmızı pH 5'in üstüne yükseldiğinde maviye dönüşmektedir (Cemeroğlu ve ark. 2004). Ayrıca, moleküldeki hidroksil (OH) grubu sayısı arttığında rengin daha yoğun bir mavi metoksil (OCH₃) grubu sayısı arttığında ise daha yoğun bir kırmızı olduğu belirtilmektedir (Mazza ve Brouillard 1987).

Skrede ve ark. (2000), çilek ve diğer üzüksü meyvelerden elde ettikleri meyve sularının renk stabiliteleri üzerine yaptıkları bir çalışmada ürünlerin renk stabilitesinin toplam antosiyanin konsantrasyonuna bağlı olduğunu açıklamışlardır. Antosiyanin içeren ürünlerin renginin üretim ve muhafaza sırasında antosiyaninin parçalanması ve kahve renkli pigmentlerin oluşması sonucunda bozulduğu bildirilmektedir.

Çilekte bulunan başlıca antosiyaninler, pelargonidin türevleri olarak bilinmektedir. Örneğin; Japon çilek kültürü antosiyaninlerinin %5-30'unu pelargonidin-3-glukozitin oluşturduğu bildirilmektedir (Tamura ve ark. 1995). Pelargonidin-3-asetilglukozit (Pg-3-asetil glu) (Hong ve Wrolstad 1990) ve pelargonidin-suksin glukozit (Bakker ve ark. 1994) de çilekte bulunan diğer antosiyanin çeşitleri arasında yer almaktadır.

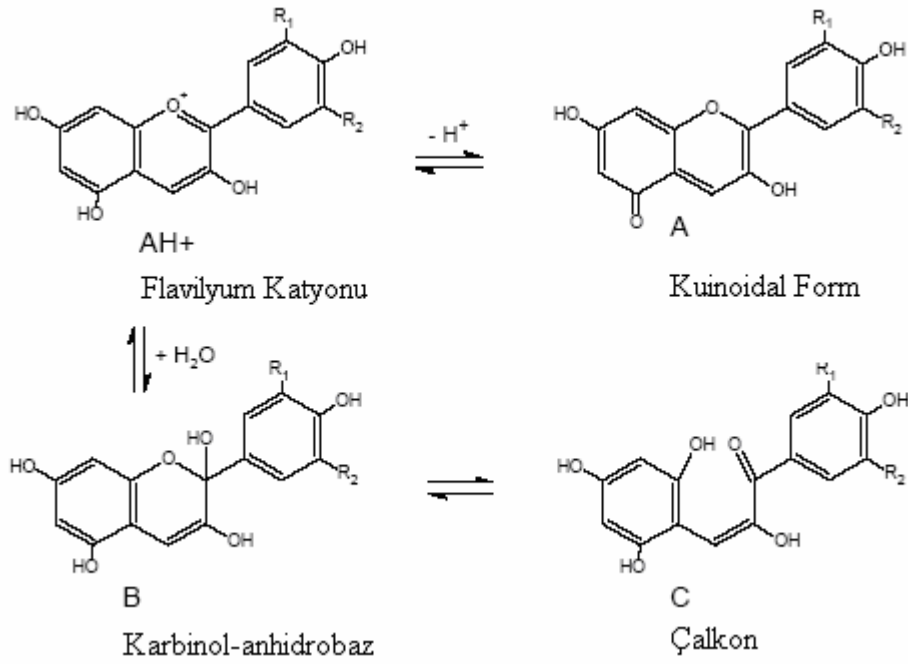
Toplam fenolik madde içeriği 120 mg kateşin eşdeğeri/100 g olan dağ çileğinde; %22.1-43.7 pelargonidin-3-glukozit (pg-3-glu), %15.5-36.3 elajik asit, %8.3-28.8 siyanidin-3-o-galaktopironozit, %6.7-15.2 siyanidin-3-glukozit, %4.4-10.3 siyanidin, %1.3-6.4 pelargonidin-3-malonil-3-glukozit, %1.8-4.1 peonidin-3-glukozit bulunduğu bildirilmektedir (Doumet ve ark. 2011).

Da-Silva ve ark. (2007) beş farklı çilek çeşidinde 25 farklı antosiyanin tespit etmişlerdir. Çoğunun pelargonidinden; bazılarının ise siyanidin türevlerinden oluştuğunu tespit etmişlerdir. Glukoz ve rutinoz tespit edilen şekerler olup,

arabinoz ve rammoza çok az rastlanmıştır. Bazı antosiyaninlerin ise alifatik asitlerle açillendiği görülmüştür.

Yapılan araştırmalarda siyanidin-3-glikozitin (Cy-3-glu) çilek çeşitlerinde düşük oranlarda bulunduğu (Bridle ve Garcia-Viguera 1997); pelargonidin-3-rutinozitin ise yaygın olarak yer aldığı belirtilmektedir (Bakker ve ark. 1994). Asillenmeyen antosiyanin çeşitlerinden olan pelargonidin-3-arabinozit (Pg-3-ara) ve siyanidin-3-rutinozitin de (Cy-3-rut) bazı çilek çeşitlerinde bulunduğu bildirilmektedir (Fiorini 1995; Bridle ve Garcia-Viguera 1997). Çilekteki başlıca renk maddesinin pelargonidin 3-glukozitten oluştuğu; ayrıca, az miktarda siyanidin-3-glikozitin ve pelargonidin-3-rutinozitin de bulunduğu belirtilmektedir (Gil ve ark. 1997).

Antosiyaninler asitli sulu çözeltilerinde sırasıyla kuinoidal form A, flavilyum katyonu AH^+ , karbinol veya psödobaz B ve çalkon C formu olmak üzere dört ayrı denge formunda bulunmaktadır (Şekil 2.2). Ortamın pH değeri 2'nin altına düşünce antosiyanin flavilyum katyonu (AH^+) halinde ortama hakim olur ve renk kırmızıdır. pH yükselince karbinol psödobaz formunun (B) miktarı artarken, buna paralel olarak flavilyum katyonu formu (AH^+) aynı düzeyde azalır. Denge halindeyken hangi formun hakim olduğu, ortamın pH değerine bağlıdır. pH değeri değiştikçe bu dört farklı yapı birbirine dönüşebilmektedir (Wrolstad 2000; Rein 2005).



Şekil 2.2. Sulu ortamda antosiyaninin dengedeki formları

2. 2. Antosiyaninlerin Kaybına Neden Olan Faktörler

Antosiyanin pigmentleri çevre ve tarımsal faktörlerden kolaylıkla etkilenmektedir. İşlem koşulları, sıcaklık, pH, askorbik asit, şekerler ve parçalanma ürünleri, enzimler, oksijen, molekül yapısı, kopigmentler, metalik iyonlar, proteinler ve sülfür dioksit, ışık gibi etkenler antosiyaninlerin stabilitesini etkileyen faktörler olarak sıralanmaktadır (Mazza ve Miniati 1993; Rodriguez-Saona ve ark. 1999; Rein ve Heinonnen 2004; Wang ve Xu 2007). Örneğin; kırmızı ahududu suyunun 3 ay süreyle muhafazası sonucunda yapısında bulunan antosiyaninlerden siyanidin-3-glikozit miktarının önemli oranda azaldığı bildirilmektedir (Withy ve ark. 1993). Skrede ve ark. (2000) da dondurulmuş yaban mersininin, meyve suyu ve konsantreye işlenmesi sırasında polifenollerde ve antosiyaninlerde önemli kayıplar meydana geldiğini bildirmektedir.

2.2.1. Sıcaklık

Antosiyaninlerin degradasyonuna sebep olan en önemli faktör sıcaklıktır. Antosiyaninlerin sıcaklıkla kayba uğradığı birçok araştırma tarafından kanıtlanmıştır. Yapılan bir araştırmada; 63°C'yi aşan ısı işlem koşullarında üzüm suyu antosiyaninlerinin parçalandığı tespit edilmiştir. Antosiyaninlerin ısıtma ile degradasyonu iki farklı hipoteze dayandırılmaktadır. Birincisi; ısı etkisi ile pirilyum halkasının hidrolitik olarak açılarak çalkon oluşumu ve bunun sonucunda da kahve renkli suda çözünmeyen fenolik bileşiklerin meydana gelmesidir. İkinci hipotez ise antosiyaninlerdeki şekerin bağlı olduğu glukozidik bağın hidrolizi ile aglukon kısmının ayrılmasıdır. Isıl işlemin antosiyaninlere olan etkisinin azaltılması için ortamdaki oksijenin uzaklaştırılması, pH değerinin düşürülmesi önerilmektedir (Debicki-Pospisil ve ark. 1983).

Yapılan bir diğer araştırmada; nar ve vişne suyu konsantrelerinde depolanma süresince, sıcaklık derecesine bağlı olarak antosiyaninlerin kayba uğradığı ve bu kaybın birinci dereceden reaksiyon kinetiğine göre geliştiği saptanmıştır (Asafı ve Cemeroğlu. 2000).

2.2.2. Enzimler

Bitkisel dokuda doğal halde bulunan ve mikrobiyel kökenli bazı enzimlerin, antosiyanin kaybına yol açtığı bildirilmektedir. Bu etkinin dolaylı yoldan gerçekleştiği aktarılmaktadır. Bu durum antosiyaninlerin, polifenol oksidaz enzimlerinin fenolik bileşikleri okside ederek oluşturduğu aktif o-kinon

bileşikleriyle tepkimeye girmeleri şeklinde açıklanmaktadır (Von Elbe ve Schwartz 1996). Antosiyanin kaybının doğrudan enzimatik degradasyonla da gerçekleştiği bilinmektedir. β -galaktozidaz ve α -arabinozidaz enzimleri antosiyaninleri, antosiyanidin ve şekerlere parçalanmaktadır. Böylece, antosiyanidinlerin renksiz bileşiklere dönüşmesine neden olmaktadır (Cemeroğlu ve ark. 2004). Ayrıca polifenol oksidaz, peroksidaz ve β -glukozidaz gibi enzimler de antosiyaninlerin degradasyonuna sebep olmaktadır (Mazza ve Miniati 1993). Wesche-Ebeling ve Montgomery (1990), çilekte antosiyaninlerin stabilitesini etkileyen faktörler üzerine yaptıkları bir çalışmada çileğin işlenmesi ve muhafazası sırasında meydana gelen renk kayıplarının çilekte bulunan polifenol oksidaz enziminden ve antosiyaninlerin diğer bileşiklerle (ağır metaller vb.) birleşerek çökmesinden kaynaklandığını tespit etmişlerdir. Ayrıca antosiyanin içeren meyvelerden yapılan ürünlerin çoğunun uzun süre kırmızı rengi koruduğunu ancak bu ürünlerin serbest antosiyanin içermediğini tespit etmişlerdir.

2.2.3. Hidrojen Peroksit (H_2O_2)

Antosiyanin kaybına neden olan bir diğer etken ise ortamda bulunan hidrojen peroksittir. Yapılan bir çalışmada ahududu ve çilek örneklerinin yüzey sterilizasyonunda kullanılan hidrojen peroksitin (H_2O_2), antosiyanin degradasyonuna neden olduğu tespit edilmiş ve bu degradasyonun H_2O_2 konsantrasyonu ve işlem süresi ile doğru orantılı olarak arttığı bildirilmiştir (Sapers ve Simmons 1998).

2.2.4. Ortam asitliği (pH)

Ortam asitliği antosiyaninlerin stabilitesini etkileyip, antosiyaninlerin parçalanmasına yol açmaktadır. Yapılan bir çalışmada antosiyaninlerin yüksek asitli ortamlarda birbirlerine dönüşebildiği saptanmıştır. Örneğin ahududu suyu konsantrelerinin depolanması sırasında siyanidin-3-sukroz (Cy-3-sop) ve siyanidin-3-glurut (Cy-3-glurut) yarı yarıya azalmış ve siyanidin-3-glukozit (Cy-3-glu) miktarının yükseldiği saptanmıştır (Withy ve ark. 1993).

Kalt ve ark. (2000), 60°C’de yapılan ekstraksiyonun, 25°C’de yapılan ekstraksiyona göre yaban mersininde antosiyanin miktarı ile antioksidan kapasitenin azaldığını, pH 4 ve 7’deki örneklerin pH 1’e göre daha düşük antosiyanin içerdiğini saptamışlardır.

2.2.5. O₂ ve Ozon

Ozon ve oksijen; antosiyanin stabilitesini etkileyen faktörlerdir. ilek meyvesinde yapılan bir araştırmada oda koşullarında ve yüksek oksijen bulunan ortamda 5°C’de depolanmış olan meyvelerin (*F. x. ananassa Duch cv. Allstar*) kalite, çürüme, fenolik ve antosiyanin bileşimi ve antioksidan kapasitelerindeki değişim incelenmiştir. Antosiyanin bileşiklerinin yüksek O₂ uygulaması ile depolanmasında kademeli olarak azaldığını tespit etmişlerdir (Zheng ve ark. 2007).

Farklı bir çalışmada taze kesilmiş çilekte kontrollü atmosferde paketlemenin çileğin bileşenleri üzerine etkileri incelenmiş ve örneklerin düşük O₂ ve pasif atmosferdeki antioksidan aktivitelerinin yüksek O₂ atmosferde paketlenenlere oranla önemli ölçüde yüksek olduğu tespit edilmiştir (Serrano ve ark. 2010).

Tiwari ve ark. (2009a) yapmış oldukları bir araştırmada çilek suyu örneklerini 0-10 dakika süreyle %1.6-7.8 arasında değişen oranlarda ozon işlemine tabi tutmuşlardır. %7.8 düzeyinde 10 dakika ozona tabi tutulan örnekte %98.2 antosiyanin kaybının olduğunu tespit etmişlerdir. Ayrıca renk değerlerinde de önemli değişimler gözlemişlerdir.

2.3. Antosiyaninlerin Sağlık Açısından Önemi

Antosiyaninlerin, yalnızca rengi oluşturan bileşikler olmadığı, sağlık üzerine de olumlu fonksiyonlarının bulunduğu ve bazı hastalıkları önlediği belirtilmektedir. Antosiyaninlerin kardiyovasküler hastalıkları, ilerleyen yaşa bağlı oksidatif stresi, iltihaplı hastalıkları, nörolojik rahatsızlıkları ve diyabeti önlediği ileri sürülmektedir (Croft 1998; Konczak ve Zhang 2004; Zafra-Stone ve ark. 2008). Ayrıca antosiyaninlerin; güneşin zararlı ışınlarından koruduğu, Alzheimer ve diğer yaşlılıktan kaynaklanan hastalıkları engellediği bildirilmektedir (Marianne ve Engelhart 2002). Antosiyaninlerin kanser oluşum riskini önlediğine dair pek çok çalışma bulunmaktadır (Lule-Xia 2005; Nichenametla 2006; Seeram ve ark. 2006). Antosiyaninlerin bu olumlu etkileri antioksidan aktiviteye sahip olmaları ile açıklanmaktadır. Antosiyaninler diğer fenolikler gibi yüksek reaktif radikallere

hidrojen vererek antioksidan olarak davranmakta ve dolayısıyla, vücutta daha fazla radikal oluşumunu önlemektedirler (Tsuda ve ark. 1994; Espin ve ark. 2000). Rauha (2001), antosiyaninlerin DNA moleküllerine zarar veren serbest oksijen radikallerini de nötralize ettiğini bildirmektedir. Antosiyaninlerin lipid peroksidasyonunu inhibe etme etkilerinin de bulunduğu bilinmektedir. Hücre içi (*in vitro*) koşullarda, düşük yoğunluklu lipoproteinlerin (LDL) oksidasyonunu önlemeleri bakımından antosiyaninler, büyükten küçüğe doğru delfinidin>siyanidin>malvidin>pelargonidin olarak sıralanmaktadır (Satue-Garcia ve ark. 1997). Wang ve ark. (1997), antosiyaninlerin antioksidan kapasitelerini büyükten küçüğe sırasıyla siyanidin-3-glikozit, siyanidin-3-ramnoglikozit, siyanidin-3-galaktozit ve malvidin şeklinde sıralamaktadır. Heinonen ve ark. (1998), LDL oksidasyonunun inhibisyonunda en etkili olan antosiyanidininin delfinidin olduğunu bunu sırasıyla siyanidin, malvidin ve pelargonidin izlediğini bildirmişlerdir. Siyanidin-3-glikozitin, türevlerine α - tokoferollere ve E vitaminine kıyasla daha yüksek antioksidan aktivite gösterdiği tespit edilmiştir (Tsuda ve ark. 1994; Wang ve ark. 1997). Antosiyaninlerin yapısındaki -OH grubu sayısının, B halkasındaki o-hidroksi yapının, 3. ve 4. karbona bağlanan -OH grupların antioksidan aktiviteyi artırdığı bildirilmektedir (Zheng ve Wang 2003). Buna karşın; yapıya katılan şeker sayısı 3'ün üzerine çıktığında antioksidan aktivitenin azaldığı aktarılmaktadır (Bilaloğlu ve Harmvear 1997).

Önemli antosiyanin kaynakları olan kırmızı/siyah ahududu, kırmızı/siyah Frenk üzümü, böğürtlen ve yaban mersini meyvelerinin antiradikal etkilerinin olduğu

belirlenmektedir. Bu meyvelerin ekstraktlarının kimyasal yolla açığa çıkan süperoksit radikallerine karşı yüksek aktivite gösterdiği bildirilmektedir. Bu ekstraktların, hücrede serbest radikal oluşumunu başlatan ksantinoksidaz enzimine karşı inhibitör etkiye sahip olduğu bilinmektedir (Satue-Garcia ve ark. 1997).

Epidemiyolojik çalışmalar yüksek fenolik madde içeren meyve tüketiminin kalp-damar hastalıklarının ve kanser ölümlerinin üzerinde azaltıcı etkisinin olduğunu göstermektedir (Hertog ve ark. 1997). Ayrıca, meyvelerdeki fenolik bileşiklerin antimikrobiyel etki de gösterdiği saptanmıştır. Fenolik bileşiklerin *Escherichiae coli*, *Helicobacter pylori* ve gram negatif bakterilerin çoğunu inhibe ettikleri, üriner sistem enfeksiyonları ve mide ülserleri gibi rahatsızlıkları önledikleri tespit edilmiştir (İrkin ve ark. 2008). Çilek meyvesi de antosiyaninler ve elajik asit başta olmak üzere fenolik bileşikler ve C vitamini gibi fitokimyasal bileşikleri içermektedir (Hannum 2004). Çilek çeşitlerinin polifenolik içerikleri ve antioksidan özellikleri birçok araştırmaya konu olmuştur. Çilek, içeriğindeki polifenolik bileşenler ve antosiyaninlerden ötürü yüksek antioksidan aktivite göstermektedir. Nitekim birçok çilek çeşidinin diğer meyvelere kıyasla yüksek oranlarda antioksidan aktivite gösterdiği bildirilmektedir (Heinonen ve ark. 1998; Wang ve ark. 2002; Meyers ve ark. 2003). Çileğin toplam fenolik madde ve antosiyanin içeriğinin yüksek olması nedeniyle plazmadaki antioksidan kapasiteyi artırdığı, LDL üzerine antioksidan etki gösterdiği ve antikanserojenik etkisinin olduğu ve ayrıca, nörotoksisiteyi indükleyen oksidatif stresi azalttığı da bilinmektedir (Çam ve Ersus, 2008).

Böğürtlen, ahududu, Frenk üzümü, kıvılcık, çilek, siyah üzüm gibi yüksek miktarlarda fenolik bileşik ve antosiyanin içeren meyvelerin serbest radikal önleyiciler olarak da tanımlandığı aktarılmaktadır (İrkin ve ark. 2008). Üzümsü meyvelerin antioksidan kapasitelerinin yüksek oluşu içerdikleri fenolik maddelere dayandırılmaktadır. Nitekim bitkisel polifenollerin güçlü birer antioksidan oldukları ve vücutta oluşan serbest radikalleri nötralize ederek kalp damar hastalıklarını engelledikleri (Wiel ve ark. 2001); yaşlanmayı dahi geciktirdikleri ileri sürülmektedir (Shukit ve ark. 2006). Polifenollerin, yüksek kimyasal aktiviteye sahip DNA, enzim ve proteinlere bağlanabilme özellikleri nedeniyle serbest radikallere karşı savunma gösterdikleri bilinmektedir (Törrönen ve Maatta 2002). Wang ve Jiao (2000), bazı üzümsü meyvelerin süperoksit (O_2^-), hidroksil (OH^-), hidrojen peroksit (H_2O_2) ve singlet oksijen (1O_2) gibi aktif oksijen formlarının inhibisyon aktivitelerini belirlemişlerdir. Süperoksit (O_2^-), hidroksil (OH^-) ve hidrojen peroksit (H_2O_2)'in inhibisyonunda en aktif meyvenin böğürtlen olduğunu onu çileğin izlediğini, singlet oksijen (1O_2)'nin inhibisyonunda çileğin böğürtlenden daha aktif olduğunu tespit etmişlerdir. Wang ve ark. (1996), yaptığı bir araştırmada çilek ekstraktlarının erik, portakal, kırmızı/beyaz üzüm, kivi, greyfurt, muz, elma, domates, armut ve kavundan daha fazla antioksidan aktivite gösterdiğini tespit etmişlerdir. Yapılan bazı laboratuvar ve klinik araştırmalarda siyah ahududu ve çilek gibi meyvelerin içerdikleri antosiyaninler ve fenoliklerin değişik kanser türlerindeki tümörlerin tedavisinde olumlu etki yarattığı saptanmıştır (Stoner ve ark. 1999; Casto ve ark. 2002; Katsube ve ark. 2003). Han ve ark. (2005) yaptıkları bir çalışmada kansorejen bir madde olan azoksimetan ile temas ettirilen farelerden siyah ahududu tozu ile beslenenlerde %80 oranında daha

az kansere neden olan tümörün oluştuğunu belirlemişlerdir. Üzümsü meyvelerin tüketilmesi, plazmada antioksidan kapasitede önemli ölçüde artış sağlamaktadır. Bu meyvelerin yüksek antioksidan kapasitelerinin içerdikleri askorbik asitten daha çok fenolik bileşiklerden özellikle de antosiyaninlerden kaynaklandığı bildirilmektedir (Wang ve ark. 1997; Heinonen ve ark. 1998; Wang ve Stretch 2001; Elmastaş ve Gerçekçioğlu 2006). Yapılan araştırmalar bu tür meyvelerin genellikle askorbik asitçe fakir olduğunu göstermektedir (Heinonen ve ark. 1998; Meyers ve ark. 2003). Cao ve ark. (1998), çileğin tüketiminden sonra serum antioksidan kapasitesindeki değişimi yaş ortalaması 66.9 olan sağlıklı bayanlarda gözlemişlerdir. 240 g çilek tüketen grubun serum antioksidan kapasitesinin %10-13 arasında arttığını tespit etmişlerdir. Wang ve ark. (1996) çileğin, yapay bir peroksi radikal model sisteminde güçlü bir antioksidan olan troloksa kıyasla 15 kat daha fazla antioksidan aktiviteye sahip olduğunu bildirmişlerdir.

Yapılan bir çalışmada çileğin antioksidan kapasitesi 3100 troloks eşdeğeri/100 g olarak saptanmıştır. Bu değer kırmızı erikte 2200 troloks eşdeğeri/100 g; üzümde 1700 troloks eşdeğeri/100 g; yeşil üzümde 1200 troloks eşdeğeri/100 g; muzda 1100 troloks eşdeğeri/100 g; kivi ve ananasta 1000 troloks eşdeğeri/100 g; kirazda 800 troloks eşdeğeri/100 g; portakal ve armutta 600 troloks eşdeğeri/100 g; böğürtlende 5500 troloks eşdeğeri/100 g; ahudududa 5100 troloks eşdeğeri/100 g; yaban mersininde 3300 troloks eşdeğeri/100 g; Bektaşi üzümünde 1900 troloks eşdeğeri/100 g olarak belirlenmiştir (Miller ve ark. 2000). Çileğin antioksidan kapasitesi Ehlenfeldt ve Prior (2001) tarafından 20.6 μ mol troloks eşdeğeri/g,

Wang ve ark. (1996) tarafından 15.36 μmol troloks eşdeğeri/g ve Guo ve ark. (1997) tarafından 2.68 μmol troloks eşdeğeri/ μl olarak saptanmıştır.

Yapılan bir araştırmada hava ve CO_2 içeren atmosferlerde farklı sürelerde depolanan çilek meyvelerinin antioksidan aktiviteleri incelenmiştir. Buna göre sırasıyla 0. gün, 3 gün hava, 3 gün CO_2 , 10 gün hava, 3 gün CO_2 -7 gün havada depolanan çileklerin antioksidan aktiviteleri sırasıyla 7.67, 13.2, 10.2, 19.0, 15.5 $\mu\text{M TE/g}$ taze ağırlık tespit edilmiştir (Bodelón ve ark. 2010).

Meyvelerin antioksidan aktivitesinin çeşitli faktörlere göre değişkenlik gösterdiği saptanmıştır. Wang ve Zheng (2001), sıcaklık arttıkça çileğin antioksidan kapasitesinin, fenolik asit, flavanol ve antosiyanin içeriğinin arttığını belirlemişlerdir. Benzer bir çalışmada Wang ve Lin (2000), böğürtlen, kırmızı/siyah ahududu ile çileğin farklı olum evrelerindeki antioksidan kapasitelerini belirlemişlerdir. Araştırmada böğürtlen, çilek ve siyah ahududu meyveleri yeşil iken, kırmızı ahududular ise tam olgun iken antioksidan kapasitenin yüksek olduğu tespit edilmiştir. Bu değişimlerin meyvelerin toplam fenolik madde ve antosiyanin içeriğiyle ilişkili olduğu sonucuna varılmıştır. Pineli ve ark. (2011) de, *F. ananassa* türüne ait *Osogrande* ve *Camino real* çeşidi çileklerin antioksidan aktivitesini yeşilken daha yüksek bulmuşlardır. Wang ve Stretch (2001), yaban mersini üzerine yaptıkları bir araştırmada depolama sıcaklığının meyve bileşimi ve antioksidan aktivitesi üzerine etkisini saptamışlardır. Meyveleri, 5 farklı sıcaklıkta (0° , 5° , 10° , 15° ve 20°C) 3 ay süreyle depolamışlar ve 15°C 'de depolanan meyvelerin diğer sıcaklıklara göre

daha yüksek antioksidan kapasiteye sahip olduklarını tespit etmişlerdir. Araştırmacılar bu sıcaklığa kadar antioksidan kapasite, antosiyanin ve fenolik madde içeriğinin arttığını, ancak bu sıcaklığın üzerine çıkıldığında değerlerin düştüğünü bildirmişlerdir. Kalt ve ark. (2002) yaptıkları çalışmada, değişik şekilde muhafaza edilmiş yaban mersini ürünlerinin antioksidan kapasitesini araştırmışlardır. Araştırma sonucunda meyvelerin antioksidan kapasitelerinin korunmasında dondurarak muhafazanın en uygun yöntem olduğunu tespit etmişlerdir.

2.4. Dağ Çileği Meyvesinin Toplam Fenolik Madde ve Antosiyanin İçeriği

Çilekte bulunan başlıca fenolik bileşikler prosiyanidinler, ellajik tanenler, kateşin ve p-kumaril esterleridir (Määttä-Riihinen ve ark. 2004; Aaby ve ark. 2005; Serrano ve ark. 2010). Diğer bazı polifenolik bileşikler ise hidroksinamik asit, hidroksi benzoik asit, monomer flavon-3-oler ve flavonoidlerdir (Herrmann 1996). Çilek türlerinde (*F. x. ananassa*) bulunan başlıca antosiyanin bileşiğinin pelargonidin-3-glukozit olduğu bilinmektedir (Garcia-Viguera ve ark. 1998; Da Silva ve ark. 2007; Gimenez ve ark. 2001; Bakker ve ark. 1994; Garzon ve ark. 2002; Cordenunsi ve ark. 2005; Hannum 2004). Bunu pelargonidin-3-rutinozit ve 11 diğer pelargonidin ve siyanidin türevlerinin takip ettiği belirtilmektedir (Cerezo ve ark. 2010). Yine benzer bir çalışmada çilek meyvesinde pelargonidin-3-glukozit ve pelargonidin-3-rutinozitin en baskın antosiyaninler olduğu, onları pelargonidin-3-malonil glukozit ve pelargonidin-3-asetil glikozitin takip ettiği bildirilmektedir (Bodelón ve ark. 2010).

Chell ve ark. (2007); *Fragaria chiloensis* ssp. *chiloensis* (f. *patagonica* ve f. *chiloensis*), *Fragaria vesca* ve *Fragaria x ananassa* cv. *Chandler* çeşidi çileklerde toplam antosiyanin, toplam fenolik madde ve flavonoid miktarlarını araştırmışlardır. En yüksek fenolik madde miktarının kırmızı dağ çileğinde (*F. vesca*); en düşük fenolik madde miktarının ise beyaz çilekte (*Fragaria chiloensis* ssp. *chiloensis* f. *chiloensis*) belirlendiği bildirilmektedir. Toplam antosiyanin miktarı bakımından zengin olan çeşidin *Fragaria x ananassa* cv. *Chandler* olduğu belirtilmektedir. *F. vesca*'da belirlenen toplam antosiyanin miktarı, 100 g meyvede siyanidin-3-glukozit cinsinden 15.7-30.6 mg bulunmuştur. *Fragaria x ananassa* cv. *Chandler* çilek çeşidinde bulunan antosiyaninlerin %95'nin pelargonidin türevlerinden oluştuğu bildirilmektedir. Bu oranın, *Fragaria chiloensis* ssp. *chiloensis* f. *patagonica* çilek türünde %62.6 olduğu belirtilmektedir. *F. vesca* ve *Fragaria chiloensis* ssp. *chiloensis* f. *chiloensis* çilek türlerinde pelargonidinin bulunmadığı; siyanidin türevlerinin hakim olduğu aktarılmaktadır. Da-silva ve ark. (2007) *F. ananassa* cv. *Eris*, *Oso Grande*, *Carisma*, *Tudnew*, *Camarosa* olmak üzere 5 farklı çilek çeşidinde toplam antosiyanin miktarının 200-600 mg/kg arasında değiştiğini ve bunun %77-90'nın pelargonidin-3-glukozitten (pg-3-glu); %6-11'nin pelargonidin-3-rutinozitten (pg-3-rut) ve %3-10'nun siyanidin-3-glukozitten (Cy-3-glu) oluştuğunu bildirmektedirler. *F. ananassa* çilek çeşidinde toplam antosiyanin miktarının siyanidin-3-glukozit eşdeğeri olarak 100g taze meyvede 22-48 mg olduğu; 6 farklı çilek çeşidi değerlendirildiğinde ise toplam antosiyanin miktarının 100 g taze meyvede 13-55 mg pelargonidin-3-glukozit eşdeğeri arasında değiştiği bildirilmektedir (Meyers ve ark. 2003).

Pilveo ve ark. (1985)'ı tarafından yapılan bir çalışmada, Totem ve Benton çeşidi çilekte toplam fenolik madde miktarları sırasıyla 150 ve 131 mg/100g, toplam antosiyanin içerikleri de sırasıyla 32.7 ve 50.3 mg/100 g olarak belirlenmiştir. Wang ve ark. (1997) çileklerde toplam antosiyanin miktarını 7-30 mg/100g olarak tespit etmişlerdir. Tiwari ve ark. (2009a) yapılan çalışmada işlem görmemiş çilek suyunda antosiyanin miktarını pelargonidin-3-glukozit türünden 41.4 mg/100mL olarak saptamışlardır. Lauro ve Francis (2000); çilekteki antosiyanin miktarını 15-35 mg/100g olarak saptarken; frenk üzümü, ahududu, yabanmersini ve böğürtlende sırasıyla 80-420 mg/kg; 10-60 mg/100g; 60-200 mg/100g; 83-326 mg/100g olarak belirlemişlerdir. Kafkas ve ark. (2006) çilekte toplam antosiyanin içeriğinin 73.5-132.95 mg/100g arasında değiştiğini saptamışlardır. Romero ve ark. (2008) ise çilekte pelargonidin-3-glukozit cinsinden antosiyanin miktarını 3.68 mM/g taze ağırlık bulmuşlardır (Heinonen ve ark. 1998; Kalt ve ark. 1999; Zabetakis ve ark. 2000). Yine yapılan benzer çalışmalarda toplam antosiyanin miktarı 10-80 mg/100g taze ağırlık, çilek suyunda 21-333 mg/L tespit edilmiştir (Bakker ve ark. 1994; Gimenez ve ark. 2001; Garzon ve Wrolstad 2002). Hannum, (2004) çilekte antosiyanin miktarını 528-553 mg/kg bulmuştur. Bunun %85-86'sının pelargonidin-3-glukozitten oluştuğu bildirilmektedir.

Toplam fenolik madde miktarı, *F. ananassa* cv. *Campineiro* çilek türünde 159-289 mg kateşin eşdeğeri/100g (Cordenunsi ve ark. 2002) bulunurken, *F. ananassa* cv. *American* türü çilekte 330 mg gallik asit eşdeğeri/100 g saptanmıştır (Proteggente ve ark. 2002). Başka bir araştırmada aynı türde toplam fenolik madde miktarı 100 g meyvede 161-295 mg gallik asit eşdeğeri belirlenmiştir

(Heinonen ve ark. 1998). *F. ananassa*'nın 6 farklı çeşidinde toplam fenolik madde miktarının 100 g meyvede 181.4-212.8 mg gallik asit eşdeğeri arasında değiştiği saptanmıştır (Scalzo ve ark. 2005). Bu değerin, ticari çilekte 1600-2410 mg/100 g (Kahkönen ve ark. 2001), dondurularak kurutulmuş çilek örneklerinde ise 1195.5 mg/100 g (Çam ve Ersus 2008) olduğu bildirilmektedir. Kafkas ve ark. (2006) çilekte toplam fenolik madde miktarını 127.8-338.4 mg/g olarak saptamışlardır. Toplam antosiyanin içeriğini de 73.48-132.95 mg/100 g arasında bildirmişlerdir.

Bodelón ve ark. (2010), yaptıkları araştırmada farklı ortamlarda (CO₂ ve O₂) farklı sürelerde depolanan çileklerin fenolik madde miktarlarını 0.22-0.27 gallik asit eşdeğeri/100 g taze ağırlık, antosiyanin içeriğini ise pelargonidin-3-glukozit cinsinden 340 µg/g taze ağırlık bulmuşlardır. Çilek meyvesinde yapılan benzer çalışmalarda toplam fenolik madde miktarı 639-660 mg/kg (Serrano ve ark. 2010), 1730-3180 mg/kg arasında bulunmuştur (Da silva-Pinto ve ark. 2008; Tulipani ve ark. 2008).

3. MATERİYAL ve YÖNTEM

3.1. Materyal

Bu çalışmada, dağ çileği meyvesi (*F. vesca*) 2009 yılının temmuz ayında Bolu'da bir halk pazarından satın alınmıştır. Laboratuvara getirilen örnekler eşit miktarlarda parçalara ayrılarak ekstraksiyon işlemine kadar -18°C'de buzdolabı poşetlerinde depolanmıştır.

Yellow Line D1 18 Basic marka homojenizatör ile pulp haline getirilip 60°, 70°, 80° ve 90°C sıcaklıklarda 10 dakika arayla ısıtma işlemine tabi tutulmuştur. Isıtma işlemi görmüş pulptan ekstrakt elde edilmiştir. Elde edilen ekstraktlarda toplam monomerik antosiyanin, toplam fenolik madde, antioksidan aktivite ve antimikrobiyel aktivite analizleri yapılmış ve bu bileşiklerin parçalanma kinetiği saptanmıştır. Ayrıca, ısıtma işlemi süresince meyve pulplarının görsel rengindeki değişim de değerlendirilmiştir. Analizler 2 tekerrürlü olarak yürütülmüştür. Ekstraktlar analiz başlangıcına kadar -18°C'de muhafaza edilmiştir.

3.2. YÖNTEM

3.2.1. Isıtma İşlemi

Dağ çileği pulpu deney tüplerine tartıldıktan sonra ağızları kapatılıp su banyosuna (Memmert, Almanya) bırakılmıştır. Isıtma süresi, tüp içindeki örneğin merkez sıcaklığı uygulanan sıcaklık düzeyine ulaştığı zaman başlatılmıştır. Örnek alımı 0, 10, 20, 30, 40, 50, 65 ve 80. dakikalarda gerçekleştirilmiştir. Isıtma işlemi 60°, 70°, 80° ve 90°C olmak üzere dört farklı sıcaklıkta uygulanmıştır. Alınan örnekler musluk suyu altında soğutulduktan sonra ekstraksiyon işlemi uygulanmıştır.

3.2.2. Ekstraksiyon

Dağ çileği örneklerinde toplam monomerik antosiyanin, toplam polimerik renk, toplam fenolik madde, antioksidan aktivite, antimikrobiyel aktivite analizleri için gerekli olan ekstraksiyon işleminde Shahidi ve ark. (2001)'in uyguladığı yöntem kullanılmıştır. Isıtma sonunda alınan örneklerden 1'er gram tartılmıştır. Üzerine 10 mL %0.1 HCl içeren metanol eklenerek 1 dakika homojenize edilmiştir. Daha sonra santrifüj tüplerine aktarılarak 4000 devir/dk'da 15 dakika süreyle santrifüj edildikten sonra (Hettichi, Almanya) üst faz ayrılıp döner evaporatör balonuna aktarılmıştır. Aynı ekstraksiyon işlemi, geride kalan kalıntıya 2 kez daha uygulanmıştır. Toplanan ekstraktlar 45°C'de vakum altında döner evpoartörde evapore edilmiştir (Buchi, İsviçre). Ekstraktlar 25 mL'ye %0.1 HCl içeren metanol ile tamamlanarak kaba filtre kağıdı ile filtre edildikten sonra koyu

kahverengi şişelerde analize kadar -18°C’de depolanmıştır. Tüm analizler 2 tekerrürlü olarak gerçekleştirilmiştir.

3.2.3. Toplam Monomerik Antosiyanin Tayini

Farklı sıcaklıklarda ısıtılan dağ çileği pulpundaki toplam monomerik antosiyanin miktarı, Giusti ve Wrolstad (2001) tarafından önerilen pH-diferansiyel yöntemine göre belirlenmiştir.

Bu yöntem, antosiyaninlerin maksimum absorbans gösterdiği dalga boyundaki absorbans değerlerinin ortamın pH değerlerine göre değişiminin ölçümüne dayanmaktadır. Örnekler 1:5 oranında sırasıyla pH 1.0 ve pH 4.5 tampon çözeltileri ile seyreltilmiştir. Daha sonra sırasıyla 510 ve 700 nm dalga boylarında okunmuştur. Absorbans okumaları, UV-1700 model spektrofotometre (Shimadzu, Japonya) kullanılarak, saf suya karşı yapılmıştır. pH-diferansiyel yönteminin ilkesi, monomerik antosiyaninlerin pH 1.0’de renkli oksonium formunun, pH 4.5’de ise hemiketal formunun egemen olmasına dayanmaktadır. Buna göre; ortam pH değeri 1.0 ve pH 4.5 olduğu zaman ölçülen absorbans değerlerinin farkı, doğrudan antosiyanin konsantrasyonu ile orantılı bulunmaktadır.

Örneklerin toplam monomerik antosiyanin konsantrasyonu aşağıdaki eşitlikten yararlanılarak hesaplanmıştır.

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

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

$A_{\text{vis-max}}$:510 nm Dalga Boyundaki Maksimum Absorbans Değeri

A_{700} :700 nm Dalga Boyundaki Absorbans Değeri

MW :Pelargonidin-3-Glukozidin Molekül Ağırlığı (433.2 g mol^{-1})

ϵ :Molar Absorbans Katsayısı ($22.400 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)

DF :Dilüsyon Faktörü

l :Spektro Küvetinin Işık Yolu

3.2.4. Renk Yoğunluğu ile Polimer Rengin Hesaplanması

Örneklerdeki renk yoğunluğu ve polimerik rengin belirlenmesinde sodyum bisülfite kullanılmaktadır. Ekstraktlardan 1:5 oranında seyreltme yapılmıştır. Daha sonra örnekler ayrı ayrı su ve potasyum bisülfite eklenmiştir. 15 dakika beklendikten sonra UV-1700 model spektrofotometrede (Shimadzu, Japonya) 420, 510, 700 nm dalga boylarında okuma yapılmıştır.

Yöntemin prensibi potasyum bisülfite çözeltisi eklendiğinde monomerik antosiyaninlerin bisülfite reaksiyona girerek renksiz bileşik oluşturması; polimerik antosiyaninlerin ise renklerini korumalarına dayanmaktadır. Oluşan esmer renkli bileşiklerin miktarları spektrofotometredeki okunan değerler yoluyla bulunmaktadır.

Renk yoğunluğu; bisülfite uygulanmamış yani yalnızca saf su eklenmiş örneğin okunan absorbans değeri yardımıyla aşağıdaki eşitliğe göre hesaplanmaktadır.

$$\text{Renk Yoğunluğu} = [(A_{\lambda_{\text{vis-max}}} - A_{700}) + (A_{420} - A_{700})] \times (\text{D.F.})$$

Polimerik renk; bisülfite uygulanmış küvette bulunan örneğin okunan absorbans değeri yardımıyla aşağıdaki eşitliğe göre hesaplanmaktadır.

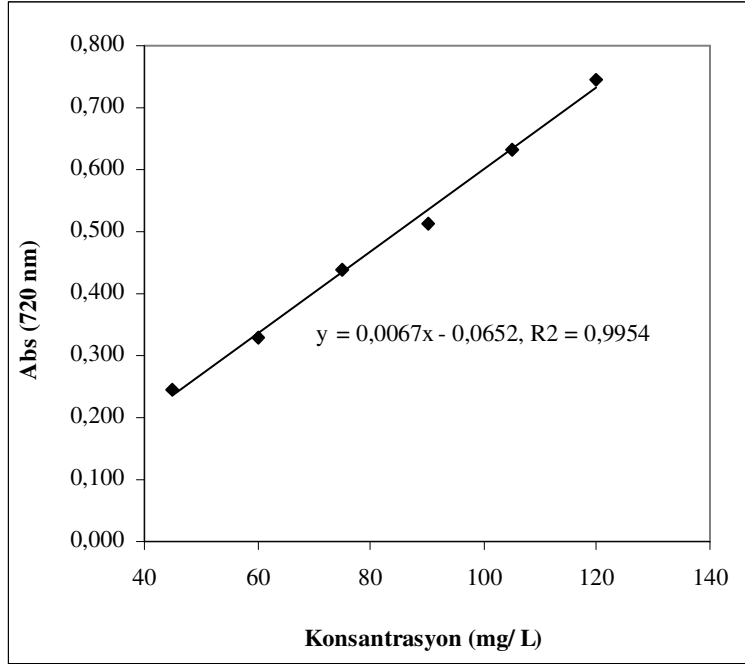
$$\text{Polimerik Renk} = [(A_{\lambda_{\text{vis-max}}} - A_{700}) + (A_{420} - A_{700})] \times (\text{D.F.})$$

$$\text{Polimerik renk yüzdesi (\%)} = \frac{\text{Polimerik Renk}}{\text{Renk Yoğunluğu}} \times 100$$

3.2.5. Toplam Fenolik Madde Tayini

Örneklerdeki toplam fenolik madde miktarı Folin-Ciocalteu kolorimetrik yöntemine göre belirlenmiştir (Tanner ve Brunner 1979). 0.5 mL örneğe 7 mL saf su ve 0.5 mL Folin-Ciocalteu çözeltisi eklenerek karıştırılmıştır. 3 dakika bekletildikten sonra üzerine 2 mL %20'lik NaCO₃ eklenmiş ve karıştırılarak 25°C ayarlanmış su banyosunda 1 saat bekletilmiştir.

Oluşan mavi rengin 720 nm'de ölçülmesiyle, örnekteki fenolik bileşiklerin toplam miktarı hesaplanmaktadır. Sonuçlar, gallik asit eşdeğeri/kg örnek olarak verilmektedir. Gallik asit kurvesi Şekil 3.1'de görülmektedir.



Şekil 3.1. Gallik asit standart kurvesi

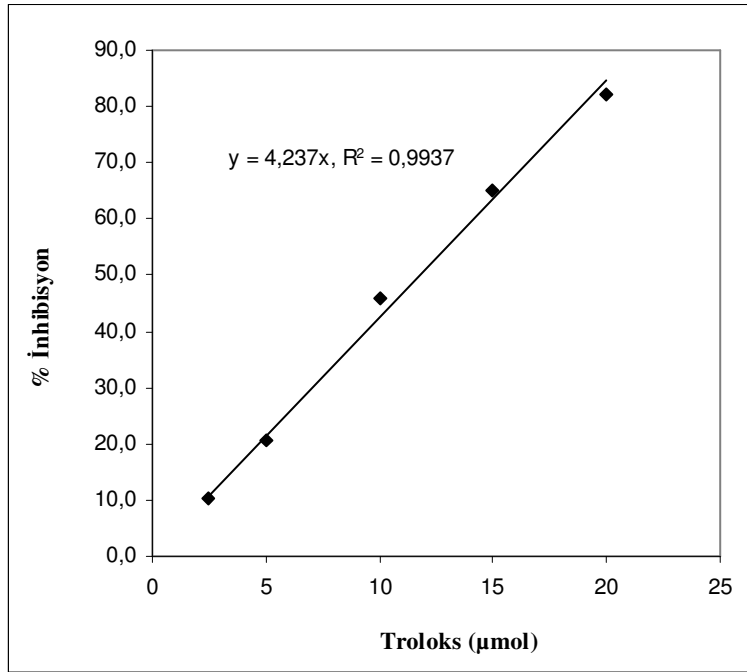
3.2.6. Antioksidan Aktivitenin Belirlenmesi (TEAC yöntemi)

Örneklerin antioksidan aktivitesi TEAC (Troloks Equivalent Antioxidant Activity) yöntemi ile belirlenmiştir (Re ve ark. 1999). Yöntemin prensibi, potasyumpersülfat ($K_2S_2O_8$) ve $ABTS^{*+}$ (2,2-azinobis 3-ethylbenzothiazoline-6-sulfonic acid) çözeltilerinin karışımından oluşan $ABTS^{*+}$ radikalinin belirli zaman aralığında indirgenmesine dayanmaktadır. Bu yöntemde antioksidan bileşiğin, sentetik bir antioksidan olan Troloks'a kıyasla $ABTS^{*+}$ radikalini yakalama kısmi yeteneği ölçülmektedir.

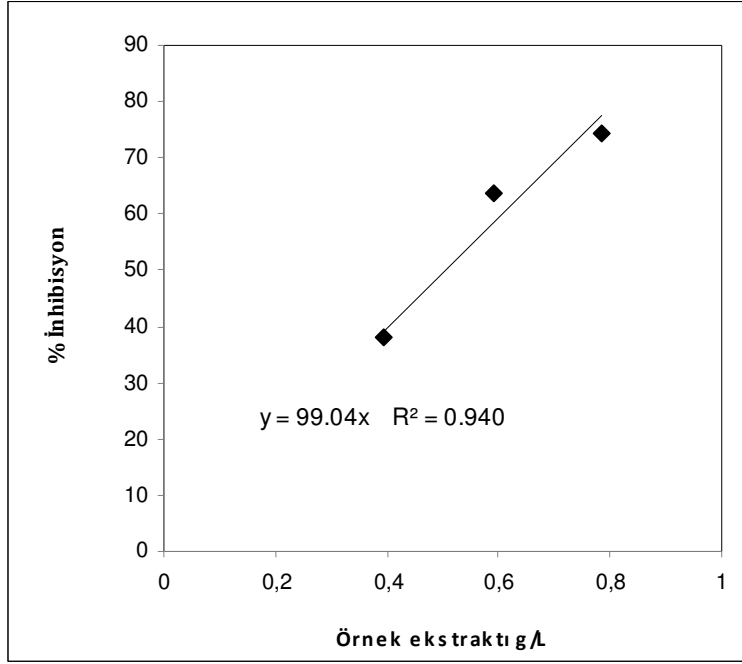
Yönteme göre 1 mL $ABTS^{*+}$ radikal çözeltisi ile farklı konsantrasyonlardaki örnek miktarı karıştırılmış ve 734 nm dalga boyunda okunan absorbans değerindeki azalma 6 dakika boyunca ölçülmüştür. Radikalın indirgenmesi,

absorbans değerinin yüzde inhibisyonu olarak ifade edilmektedir. Bu yöntemde 1 g/L konsantrasyonundaki antioksidan bileşik ile aynı inhibisyon yüzdesini veren Troloks'un konsantrasyonu ($\mu\text{mol/L}$) hesaplanmaktadır.

Farklı konsantrasyonlardaki standart Troloks zeltelerinden hazırlanan kurve şekil 3.2'de görülmektedir. Dağ ileği pulpunun 60°C'de ısıtma başlangıcındaki ABTS^{*+} radikalini inhibisyon kurvesi şekil 3.3'te örnek olarak verilmiştir.



şekil 3.2. Farklı konsantrasyonlardaki Troloks zeltelerinin ABTS^{*+} radikalini inhibisyon kurvesi

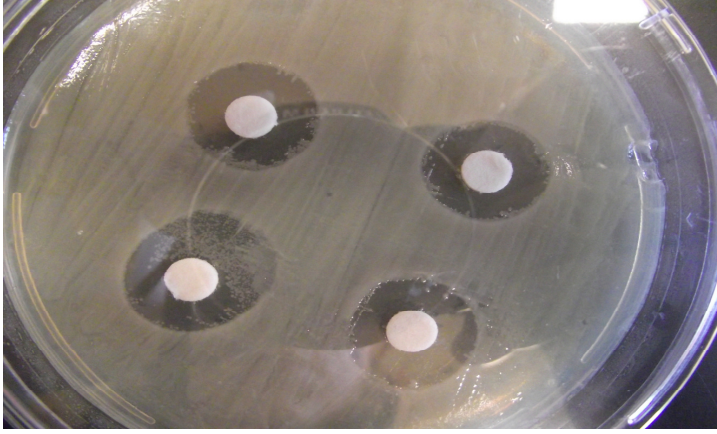


Şekil 3.3. Dağ çileği pulpunun 60°C’de ısıtma başlangıcındaki ABTS^{*+} radikalini inhibisyon kurvesi

3.2.7. Antimikrobiyel Aktivitenin Belirlenmesi

Örneklerin antimikrobiyel aktivite analizleri agar disk difüzyon yöntemine göre belirlenmiştir (Puupponen-Pimiä ve ark. 2005). Örneklerin antimikrobiyel aktivitesi için, test bakterisi olarak *Micrococcus luteus*, patojen bakteriler olarak ta *Escherichia coli* ve *Salmonella enteriditis*, *Staphylococcus aureus* seçilmiştir. Bu bakteri kültürleri Abant İzzet Baysal Üniversitesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Mikrobiyoloji ve Biyoteknoloji Araştırma Laboratuvarından temin edilmiştir. Patojen bakteri kültürleri 10⁸ cfu/mL olacak şekilde üretildikten sonra CASO agara ekimleri yapılmıştır. Petri kutularının içine yerleştirilen antimikrobiyel diskler üzerine 50 µL ekstrakt pipetlenmiştir. Kontrol olarak her petri kutusunda 1 adet boş disk üzerine %0.1 HCl içeren metanol pipetlenmiştir. Petri kutuları 24

saat 37°C’de inkübasyona bırakılmıştır. Antimikrobiyel aktivite, diskler etrafında oluşan zon çaplarının (mm) ölçülmesi ile belirlenmiştir (Şekil 3.4).



Şekil 3.4. Diskler etrafında oluşan zon çaplarının görünümü

3.2.8. Görsel Rengin Ölçümü

Dağ çileği pulplarındaki renk değişimi Minolta CR-400 (Osaka, Japonya) renk ölçüm cihazı kullanılarak CIE- $L^* a^* b^*$ renk sistemi ile belirlenmiştir. Cihaz, her kullanım öncesinde beyaz seramik plakaya karşı standardize edilmiştir. CIE- $L^* a^* b^*$ renk sistemine göre; aydınlatma değeri (L), kırmızı ve sarı rengi ifade eden $+a$ ve $+b$ değerleri, renk yoğunluğunu ve renk tonunu belirten *Chroma* (C) ve *Hue* (h) değerleri saptanmıştır.

3.2.9. Kinetik Parametrelerinin Hesaplanması

Bu araştırmada, farklı sıcaklıklarda ısıtılan dağ çileği pulpundaki toplam monomerik antosiyanin ve toplam fenolik madde miktarlarındaki kayıpların 1.

dereceden reaksiyon kinetiğine göre gerçekleştiği saptanmıştır. Birinci dereceden reaksiyonu tanımlayan eşitlik aşağıda verilmektedir.

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

Burada;

C_0 : İncelenen bileşiğin başlangıç konsantrasyonu (mg kg^{-1})

C : İncelenen bileşiğin t süre sonundaki konsantrasyonu (mg kg^{-1})

k : Reaksiyon hız sabiti (1 saat^{-1})

t : Süre (saat)

3.2.10. Aktivasyon Enerjisinin Hesaplanması

Bu çalışmada; toplam monomerik antosiyanin ve toplam fenolik madde kaybının sıcaklığa duyarlılığı, Arrhenius eşitliği kullanılarak aktivasyon enerjisi (E_a) hesaplanması ile belirlenmiştir.

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

k : Hız sabiti

k_0 : Frekans faktörü

E_a : Aktivasyon enerjisi (J mol^{-1})

R : Gaz sabiti ($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)

T : Sıcaklık (K)

3.2.11. Q₁₀ Değerinin Hesaplanması

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

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

k₁: T₁ sıcaklığındaki reaksiyon hız sabiti

k₂: T₂ sıcaklığındaki reaksiyon hız sabiti

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

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

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

3.2.13. İstatistiksel Analiz

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

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

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

Çizelge 4.1. Dağ çileği pulpunun bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri

Özellik	Ölçülen Değer
pH	3.7
°Bx	9.5
Titrasyon asitliği (g sitrik asit 100 g ⁻¹)	8.7
Renk	
<i>L</i>	32.7
<i>a</i> *	20.8
<i>b</i> *	8.9
Toplam fenolik madde (mg kg ⁻¹)	2901
Toplam monomerik antosiyanin (mg 100 g ⁻¹)	29.8

Bu araştırmada dağ çileğinin pH, °Bx ve titrasyon asitliği değerlerinin Pineli (2011), Akbulut (2006) ve Gössinger ve ark. (2009) tarafından bulunan değerlerle uyum sağladığı belirlenmiştir. pH değerinin 2.9-3.7, °Bx değerinin 5-9.8 ve titrasyon asitliğinin de 8.3-8.8 değerleri arasında değiştiği bildirilmektedir. Dağ çileği pulpundaki monomerik antosiyanin içeriği; Pineli (2011), Meyers (2003),

Terefe ve ark. (2009) tarafından bulunan verilerden daha yüksek (17.7, 21.9, 15.7 mg 100 g⁻¹) bulunmuştur. Dağ çileği pulpunun toplam fenolik madde miktarının da literatürde yer alan verilerle uyum gösterdiği belirlenmiştir. Pineli (2011)'in, dağ çileğinde 1743 -2909 mg gallik asit eşdeğeri kg⁻¹ olarak belirlediği toplam fenolik madde miktarı, Akbulut (2006) tarafından 3246.66 mg gallik asit eşdeğeri kg⁻¹ olarak saptanmıştır. Meyers (2003) ve Terefe ve ark. (2009), 100 g dağ çileğindeki toplam fenolik madde miktarının 202-351 mg gallik asit eşdeğeri arasında değiştiğini bildirmektedir. Scalzo ve ark. (2005) ise bu değerin 106-308 mg kateşin eşdeğeri 100 g⁻¹ aralığında olduğunu saptamıştır. Bu araştırmada, dağ çileği pulpunda belirlenen renk değerlerinin (L^* , a^* , b^*) Terefe ve ark. (2009)'un çilek için saptadığı L^* (37.8), a^* (25.1), b^* (7.28) renk değerlerine benzer olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca, Gössinger ve ark. (2009)'un 3 farklı çilek çeşidinde 36.3-37.9, 35.7-37.8, 20.8-24.0 aralıklarında belirlediği L^* , a^* , b^* değerleri ile farklılık gösterdiği saptanmıştır.

4.1. Toplam Monomerik Antosiyanin Miktarı

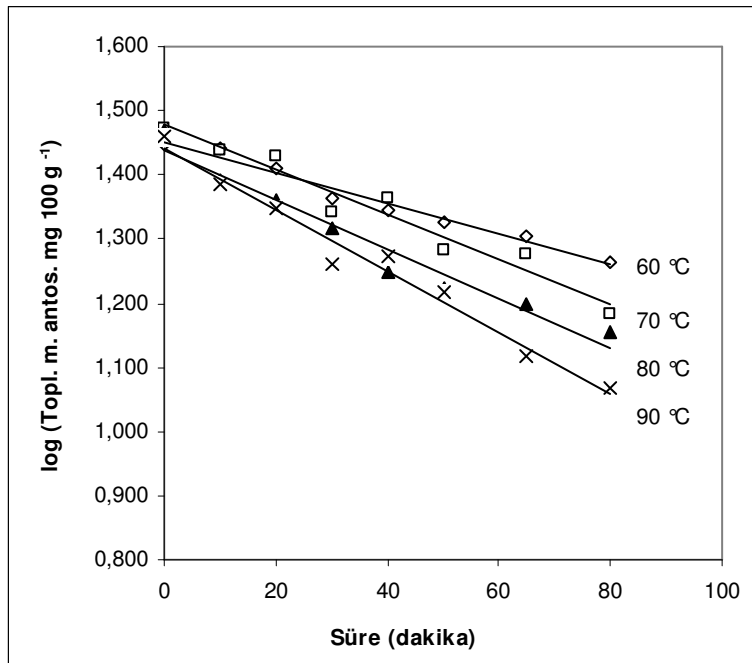
Dağ çileği pulpunun 60°, 70°, 80° ve 90°C'de ısıtılması sonucu oluşan toplam monomerik antosiyanin miktarındaki değişim Çizelge 4.2'de görülmektedir.

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

Isıtma Süresi (dk)	Toplam Monomerik Antosiyanin (mg 100 g ⁻¹)			
	60 °C	70°C	80 °C	90 °C
0	28.0 ± 2.00	29.8 ± 0.25	29.5 ± 1.21	28.9 ± 3.50
10	27.6 ± 0.63	27.5 ± 3.75	24.5 ± 0.11	24.3 ± 2.78
20	25.6 ± 1.13	26.9 ± 4.88	22.9 ± 2.66	22.2 ± 1.21
30	23.0 ± 0.75	22.0 ± 2.00	20.8 ± 0.96	18.3 ± 1.06
40	22.1 ± 0.38	23.1 ± 4.13	17.7 ± 0.73	18.7 ± 0.11
50	21.3 ± 0.0	19.3 ± 0.50	16.7 ± 0.0	16.4 ± 2.66
65	20.1 ± 0.38	18.9 ± 0.38	15.8 ± 0.11	13.1 ± 0.73
80	20.9 ± 1.38	15.3 ± 0.25	14.3 ± 1.46	11.7 ± 0.60

Çizelge 4.2’den de görüldüğü üzere, toplam monomerik antosiyanin konsantrasyonunun sıcaklık ve ısıtma süresine bağlı olarak kayba uğradığı saptanmıştır. Bu durum her bir sıcaklıktaki reaksiyon hız sabitlerinden de görülmektedir. Örneğin; 60°C’de 0.0055 olan reaksiyon hız sabiti, 90°C’de 0.0111’e yükselmiştir. Yani sıcaklık artışına paralel olarak parçalanma hızının da arttığı görülmektedir. Nitekim dağ çileği pulpunda her bir sıcaklık için ısıtma başlangıcında sırasıyla 28, 29.8, 29.5 ve 28.9 mg 100 g⁻¹ bulunan toplam monomerik antosiyanin miktarları, 80 dakikalık ısıtma sonunda sırasıyla %25.4, %48.7, %51.5 ve %59.5 kayba uğrayarak 20.9, 15.3, 14.3 ve 11.7 mg 100 g⁻¹ değerlerine düşmüştür. Bu farkın istatistiksel açıdan önemli olmadığı saptanmıştır (p>0.05). Bununla birlikte, toplam monomerik antosiyanin konsantrasyonunda sıcaklıklar arasında gözlenen fark her sürede aynı kaldığından istatistiksel açıdan önemli bulunmamıştır (p>0.05).

Bu araştırmada farklı sıcaklıklarda ısıtılan dağ ileği pulpundaki toplam monomerik antosiyanin kaybının birinci derece reaksiyon kinetiğine gre gerçekleştiği belirlenmiştir (şekil 4.1). Reaksiyona ilişkin kinetik parametreler izelge 4.3’de görülmektedir. Antosiyanin degradasyonunun 1. derece reaksiyon kinetiğine gre gerçekleştiği birçok araştırmacı tarafından da saptanmıştır (Ahmed ve ark. 2004; Wang ve Xu 2007; Patras ve ark. 2009; Kechinski ve ark. 2010; Verbeyst ve ark. 2011; Mollov ve ark., 2007). 60°, 70°, 80° ve 90°C sıcaklıklarda ısıtılan dağ ileği pulpunda toplam monomerik antosiyanin için yarılanma süresi sırasıyla 125.4, 86, 79.2 ve 62.7 dakika bulunmuştur. Aynı sıcaklıklara maruz kalan böğürtlen suyu antosiyaninlerinin yarılanma ömür süreleri ise sırasıyla 400, 211, 113 ve 70 dakika olarak belirlenmiştir (Wang ve Xu 2007). Toledo (1986) kızılcık suyu kokteylinde antosiyanin kaybı için yarı ömür süresini -18°C’de 210 gün, 21 C’de 112 gün, 36°C’de 86 gün olarak saptamıştır.



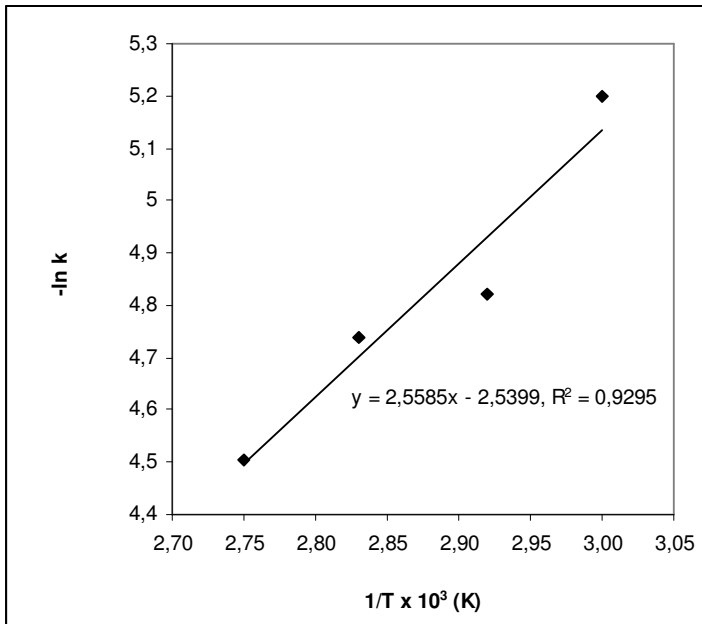
şekil 4.1. Farklı sıcaklıklarda ısıtılan dağ ileği pulpunda toplam monomerik antosiyanin miktarındaki değişim

Mollov ve ark. (2007), 85°C’de 0, 30, 60, 90 dakika ısıtıl işlem uygulanan çilekte başlangıç toplam monomerik antosiyanin miktarının 40.4 mg/100g olduğu, bu değerin uygulanan sreler sonrasında sırasıyla 34.1, 28.7 ve 25.4 mg/100 g’a düştüğü tespit edilmiştir. Aynı çalışmada, antosiyanin kaybına ilişkin yarı ömür süresi ise 131 dakika olarak belirlenmiştir.

Çizelge 4.3. Farklı sıcaklıklarda ısıtılan dağ çileğindeki toplam monomerik antosiyanin, toplam fenolik madde ve renk kaybına ilişkin bazı kinetik parametreler

Reaksiyon	Sıcaklık (°C)	Hız Sabiti, k (dakika ⁻¹)	Determinasyo Katsayısı, R^2	Yarı Ömür Süresi, $t_{1/2}$ (dk)	Q_{10}			Aktivasyon enerjisi, E_a (kJ mol ⁻¹)
					60°-70°C	70°-80°C	80°-90°C	
Toplam Monomerik Antosiyanin	60	0.0055	0.975	125.38	1.46	1.09	1.26	21.27
	70	0.0081	0.950	85.97				
	80	0.0088	0.953	79.19				
	90	0.0111	0.977	62.69				
Toplam Fenolik Madde	60	0.0014	0.844	501.5	1.5	1.1	1.1	18.98
	70	0.0021	0.802	334.3				
	80	0.0023	0.732	300.9				
	90	0.0025	0.882	273.6				
Renk L^*	60	0.0005	0.833	1504.6	1.5	1.0	1.3	20.41
	70	0.0007	0.893	1003.0				
	80	0.0007	0.863	1003.0				
	90	0.0004	0.930	752.3				
$+a^*$	60	0.0016	0.846	429.9	1.3	1.9	1.3	40.45
	70	0.0021	0.903	334.3				
	80	0.0039	0.933	177.0				
	90	0.0051	0.928	136.8				
$+b^*$	60	0.0014	0.909	501.5	1.2	1.0	1.3	11.92
	70	0.0016	0.781	429.9				
	80	0.0016	0.897	429.9				
	90	0.0021	0.772	334.3				
<i>Chroma</i>	60	0.0016	0.844	429.9	1.1	1.8	1.3	33.73
	70	0.0018	0.858	376.1				
	80	0.0032	0.917	214.9				
	90	0.0041	0.917	167.2				
<i>Hue</i>	60	0.0005	0.988	1504.6	3.0	1.5	1.8	66.5
	70	0.0014	0.872	501.5				
	80	0.0021	0.961	334.3				
	90	0.0037	0.945	188.1				

Bu çalışmada, farklı sıcaklıklarda ısıtılan dağ çileği pulpunda toplam monomerik antosiyanin kaybının sıcaklığa duyarlılığını belirlemek amacıyla aktivasyon enerjisi ile Q_{10} değerleri hesaplanmıştır. Aktivasyon enerjisi, her sıcaklıktaki antosiyanin kaybına ilişkin hız sabitlerinin doğal logaritmasının $1/\text{sıcaklık (K)}$ 'a karşı grafiğe aktarılması ile elde edilen doğru eğiminin $8.314 \text{ joul mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ile çarpılması sonucu bulunmaktadır. Toplam monomerik antosiyanin kaybına ilişkin Arrhenius eğrisi Şekil 4.2'de görülmektedir. Farklı sıcaklıklarda ısıtılan dağ çileği pulpundaki toplam monomerik antosiyanin kaybı için aktivasyon enerjisi 21.3 kJ mol^{-1} saptanmıştır. Aktivasyon enerjisi, 60°C - 90°C sıcaklık aralığında ısıtılan böğürtlen suyundaki antosiyanin kaybı için 58.9 kJ mol^{-1} bulunurken (Wang ve Xu 2007), 50°C - 90°C sıcaklık aralığında ısıtılan erik püresinde $37.48 \text{ kJ mol}^{-1}$ belirlenmiştir (Ahmed ve ark. 2004). Bu durum, böğürtlen suyu ve erik pulpu antosiyanin kayıplarının dağ çileği pulpu antosiyanin kaybına kıyasla sıcaklığa daha duyarlı olduğunu göstermektedir.



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

Bu araştırmada; toplam monomerik antosiyanin kaybına ilişkin Q_{10} değerleri ise 60-70°C, 70-80°C ve 80-90°C sıcaklık aralıkları için sırasıyla 1.46, 1.09 ve 1.26 hesaplanmıştır. Bu sonuçlara göre; reaksiyon hızındaki en fazla artış ısıtma sıcaklığı 60°C'den 70°C'ye yükseldiğinde gerçekleşmiştir.

4.2. Polimerik Renk

Farklı sıcaklıklarda ısıtılan dağ ileği pulpunun polimerik renk değerlerindeki değişimleri izelge 4.4'te görülmektedir. Buna göre; sıcaklık derecesi ve uygulanan ısıtma süresi arttıkça polimerik renk yoğunluğu değerlerinin arttığı tespit edilmiştir. Bu durum, üründe toplam monomerik antosiyaninlerin azaldığını ve esmer renkli bileşiklerin oluştuğunu göstermektedir.

Çizelge 4.4. Farklı sıcaklıklarda ısıtılan dağ ileğinin pulpunun polimerik renk değerlerindeki değişim (%)

Isıtma Süresi (dk)	Polimerik Renk Değerleri (%)			
	60 °C	70°C	80 °C	90 °C
0	65.1±0.5	61.5±1.1	65.1±0.8	67.5±2.8
10	67.9±0.1	66.0±0.0	69.1±3.4	73.5±2.5
20	65.9±1.6	69.7±4.1	72.8±2.8	78.2±5.3
30	68.1±4.3	68.4±0.1	78.5±0.5	78.0±4.1
40	66.3±2.5	69.8±0.9	74.2±0.5	82.0±5.0
50	70.1±2.5	68.4±1.7	77.0±3.7	82.4±4.7
65	71.7±1.0	71.9±0.3	77.4±2.3	80.0±1.3
80	72.1±0.3	76.0±1.1	81.3±0.1	83.0±1.8

Dağ çileği pulpunun polimerik renk değerleri 60°, 70°, 80° ve 90°C sıcaklıklardaki ısıtma başlangıcında sırasıyla %65.1, %61.5, %65.1 ve %67.5 belirlenmişken 80 dakikalık ısıtma sonrasında sırasıyla % 72.1, %76, %81.3 ve % 83'e yükselmiştir. Bu artışın istatistiksel açıdan önemli olmadığı saptanmıştır. Bununla birlikte, polimerik renk değerlerinde sıcaklıklar arasında gözlenen fark her sürede aynı kaldığından istatistiksel açıdan önemli bulunmamıştır ($p>0.05$). Ancak, 80 dakikalık süre sonunda toplam polimerik renk değerlerinde genel ortalama dikkate alındığında 60° ile 90 °C sıcaklıklar arasında farkın istatistiksel açıdan önemli olduğu saptanmıştır ($p<0.05$).

4.3. Toplam Fenolik Madde

Dağ çileği pulpunun 60°, 70°, 80°, 90°C sıcaklıklarda ısıtılması sonucu tespit edilen toplam fenolik madde miktarlarındaki değişim Çizelge 4.5'te görülmektedir.

Çizelge 4.5. Farklı sıcaklıklarda ısıtılan dağ çileği pulpunda toplam fenolik madde miktarının ısıtma süresine göre değişimi

Isıtma Süresi (dk)	Toplam Fenolik Madde (mg kg ⁻¹)			
	60°C	70°C	80°C	90°C
0	2889 ± 63.5	3042 ± 112.0	2971 ± 306.0	2784 ± 58.0
10	2777 ± 190.0	2865 ± 121.5	2856 ± 93.5	2626 ± 102.5
20	2766 ± 3.5	2758 ± 205.0	2516 ± 89.5	2731 ± 87.5
30	2829 ± 61.0	2693 ± 129.0	2665 ± 15.0	2507 ± 61.5
40	2735 ± 10.0	2594 ± 118.0	2605 ± 11.0	2570 ± 91.5
50	2719 ± 203.0	2535 ± 63.5	2523 ± 41.0	2467 ± 52.0
65	2662 ± 78.5	2536 ± 54.0	2428 ± 91.0	2305 ± 147.5
80	2555 ± 35.0	2557 ± 11.0	2451 ± 128.5	2303 ± 11.0

Dağ çileği pulpundaki toplam fenolik madde miktarı; 60°, 70°, 80° ve 90°C sıcaklıktaki ısıtma başlangıcında sırasıyla 2889, 3042, 2971, 2784 mg gallik asit eşdeğeri kg^{-1} iken 80 dakikalık ısıtma sonunda sırasıyla 2555, 2557, 2451, 2303 mg gallik asit eşdeğeri kg^{-1} olarak tespit edilmiştir. Toplam fenolik madde miktarındaki yüzde kayıp oranları uygulanan sıcaklıklar için sırasıyla 11.56, 15.94, 17.50, 17.28'dir. Bu farkın istatistiksel açıdan önemli olmadığı saptanmıştır ($p>0.05$). Bununla birlikte, toplam fenolik madde konsantrasyonunda sıcaklıklar arasında gözlenen fark her sürede aynı kaldığından istatistiksel açıdan önemli bulunmamıştır ($p>0.05$).

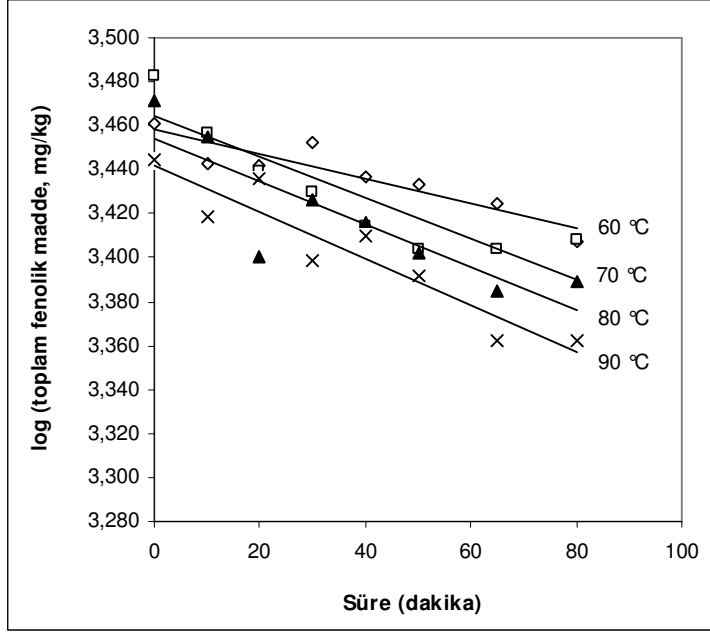
Dağ çileği pulpundaki toplam fenolik madde miktarındaki kaybın birinci derece reaksiyon kinetiğine göre gerçekleştiği tespit edilmiştir (Şekil 4.3). Toplam fenolik madde kaybının 1. derece reaksiyon kinetiğine göre gerçekleştiği Gonçalves ve ark. (2010) tarafından da tespit edilmiştir. 60°, 70°, 80°, 90°C sıcaklıklarda ısıtılan dağ çileği pulpu örneklerinin toplam fenolik madde kayıpları için yarılanma süresi sırasıyla 502, 334, 301, 274 dakika bulunmuştur. Bu sonuç, dağ çileği pulpundaki toplam fenolik madde miktarının yüksek sıcaklıklarda daha hızlı kayba uğradığını göstermektedir. Dağ çileği pulpunda toplam fenolik madde kaybına ilişkin kinetik parametreler Çizelge 4.3'te verilmektedir.

Dağ çileği pulpundaki toplam fenolik madde kaybının sıcaklık değişiminden etkilenme düzeyini belirlemek amacıyla aktivasyon enerjisi ile Q_{10} değerleri hesaplanmıştır. Toplam fenolik madde kaybına ilişkin Arrhenius grafiği Şekil 4.4'te görülmektedir. Farklı sıcaklıklarda ısıtılan dağ çileği pulpundaki

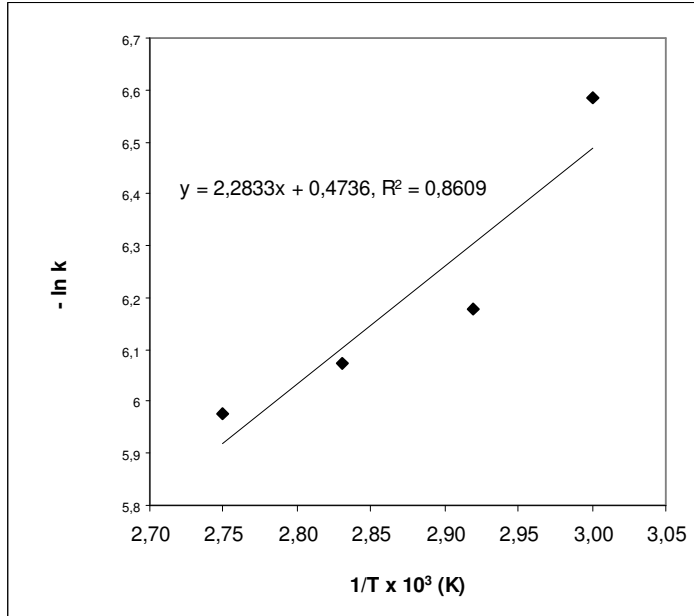
toplam fenolik madde kaybı için aktivasyon enerjisi 19.0 kJ mol^{-1} saptanmıştır.

Q_{10} değerleri ise sırasıyla 60°C , 70°C ve 80°C sıcaklık aralığındaki

Q_{10} değerleri ise sırasıyla 1.5, 1.1, 1.1 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.3. Farklı sıcaklıklarda ısıtılan dağ çileği pulpunda toplam fenolik madde miktarındaki değişim



Şekil 4.4. Farklı sıcaklıklarda ısıtılan dağ çileği pulpunda toplam fenolik madde kaybına ilişkin Arrhenius grafiği

4.4. Görsel Renk Değişimi

Dağ çileği pulpunun 60°, 70°, 80° ve 90°C sıcaklıklarda ısıtılan görsel rengindeki değişim CIE $L^* a^* b^*$ renk sistemine göre belirlenmiştir (Çizelge 4.6). Elde edilen sonuçlara göre; $+a$ değerinde her sıcaklıktaki ısıtma sonunda %13.3, %16.5, %28.6 ve %35.3 azalma gözlenmiştir. Bu kaybın, 60 °C sıcaklık dışındaki tüm sıcaklıklarda önemli olduğu belirlenmiştir. $+b$ ve *Chroma* değerleri de ısıtma sıcaklığı ve süresine bağlı olarak azalmıştır. Bu değerlerdeki azalma oranları ise sırasıyla %9.3, %13.1, %13.6, %21.2 ile %12.9, %14.7, %25.1 ve %30.1 olarak hesaplanmıştır. Bu oranlar, her ne kadar istatistiksel açıdan önemli bulunmamışsa ($p>0.05$) da, dağ çileği pulpu renginin sıcaklık ve süreye bağlı olarak esmerleştiğini göstermektedir. Bu sonuç doğrultusunda aydınlatma değerinin (L^*) %3.4-7.4 arasında azaldığı saptanmıştır. Diğer taraftan *hue* değeri, sıcaklık ve süreye bağlı olarak artış göstermiştir. *Hue* değerindeki artış oranları ise sırasıyla %3.7, %10.1, %17.0 ve %24.1 bulunmuştur. Bu oranlar, 60 °C sıcaklık dışındaki tüm sıcaklıklarda istatistiksel açıdan önemli bulunmuştur ($p<0.05$). Molloy ve ark. (2007) de, 85 °C’de 4 saat ısıtma sonrasında çilek suyunun L^* değerinin 86.8’den 84.2’ye düştüğünü *Chroma* değerinin 25.2’den 29.5’a ve *Hue* değerinin ise 35.9’dan 54.2’ye yükseldiğini bulmuşlardır.

Bu çalışmada, tüm renk değerlerindeki değişimin birinci derece reaksiyon kinetiğine göre gerçekleştiği saptanmıştır (Şekil 4.5-Şekil 4.9). Bu reaksiyona ilişkin kinetik parametreler Çizelge 4.2’de verilmektedir. Terefe ve ark. (2009) da yüksek basınç-düşük sıcaklık uygulamasının *F. ananassa* türü çileklerdeki renk

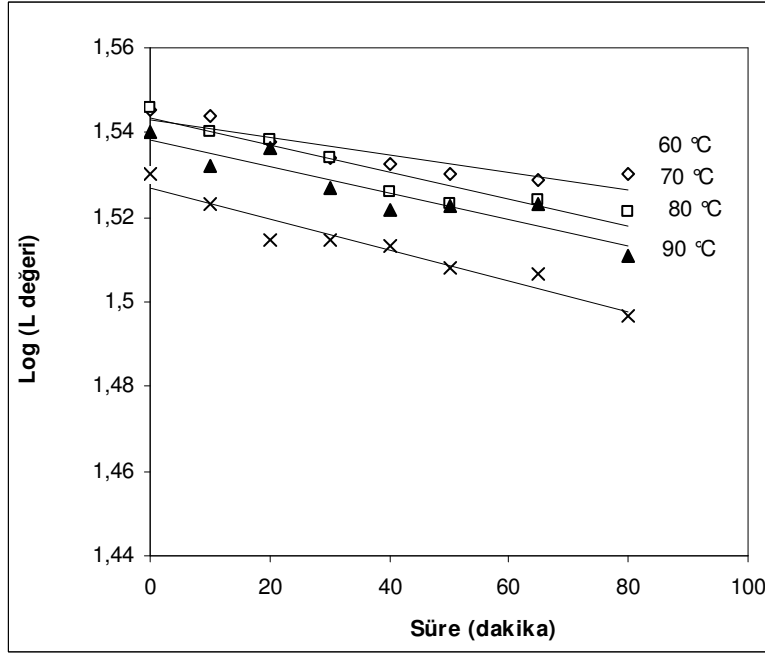
değişimlerini gözlemişler ve renk parametrelerindeki (L^* , a^* , b^*) değişimin 1. dereceden reaksiyon kinetiğine uyduğunu belirlemişlerdir. Tiwari ve ark. (2009b), ozonlama yaptıkları üzüm suyu örneklerinde ise a^* ve b^* değerlerindeki değişimin 1. derece reaksiyon kinetiğine uyduğunu, aydınlatma değerinin (L^*) ise sıfırıncı derece reaksiyona göre kayba uğradığını bildirmişlerdir.

Dağ çileği pulpunun renk parametrelerindeki kayba ilişkin Arrhenius grafiği Şekil 4.10'da görülmektedir. Görsel renkteki kayba ilişkin aktivasyon enerjisi her bir renk parametresi (L^* , a^* , b^* , *Chroma*, *Hue*) dikkate alınarak hesaplanmış ve sırasıyla 20.4 kJ mol⁻¹, 40.454 kJ mol⁻¹, 11.924 kJ mol⁻¹, 33.724 kJ mol⁻¹, 65.54 kJ mol⁻¹ bulunmuştur. L^* değerindeki azalma değerlendirildiğinde görsel renk değerindeki kayba ilişkin Q_{10} değerleri 60-70°C için 1.5, 70-80°C için 1.0, 80-90°C için 1.3 bulunmuştur. a^* ve b^* parametrelerindeki azalma esas alındığında; Q_{10} değerinin 1.3-1.9 ile 1.0-1.3 arasında değiştiği belirlenmiştir. *Hue* ve *Chroma* parametrelerindeki kayıp değerlendirildiğinde ise Q_{10} değeri her bir sıcaklık aralığı için sırasıyla 3, 1.5, 1.8 ve 1.1, 1.8, 1.3 bulunmuştur.

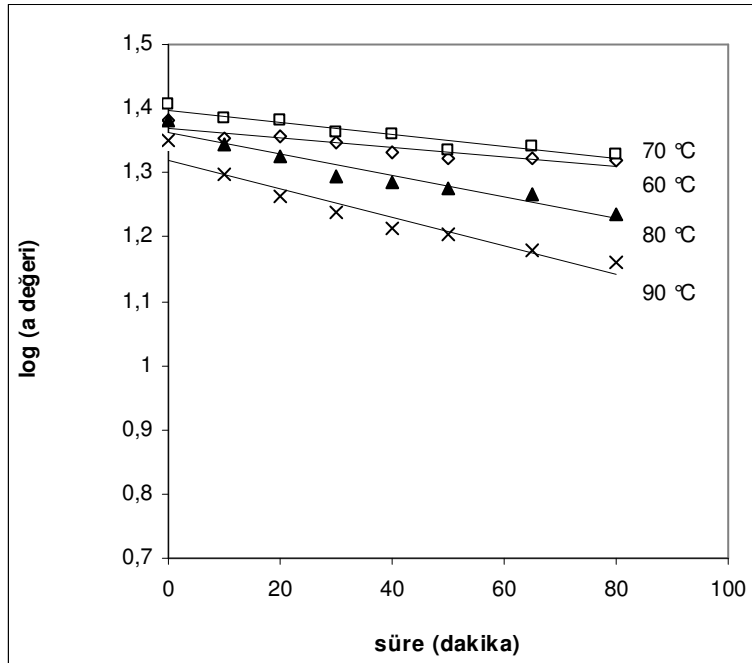
Dağ çileği pulpunda ısıtılma işlem sonucu L^* parametresinin başlangıç değerinin yarısına düşmesi için geçen süre ($t_{1/2}$) 60°, 70°, 80° ve 90°C sıcaklıklar için sırasıyla 1505, 1003, 1003 ve 752.3 dakika bulunurken bu süre a^* parametresi için sırasıyla 430, 334, 177, 137 dakika hesaplanmıştır. Bu değerin b^* , *Chroma* ve *Hue* parametreleri için 60-90°C sıcaklık aralığında 334-502 dakika; 167-430 dakika ve 188-1504 dakika arasında değiştiği saptanmıştır.

Çizelge 4.6. Farklı sıcaklıklarda ısıtılan dağ çileği pulpunun görsel renk değerlerindeki değişim

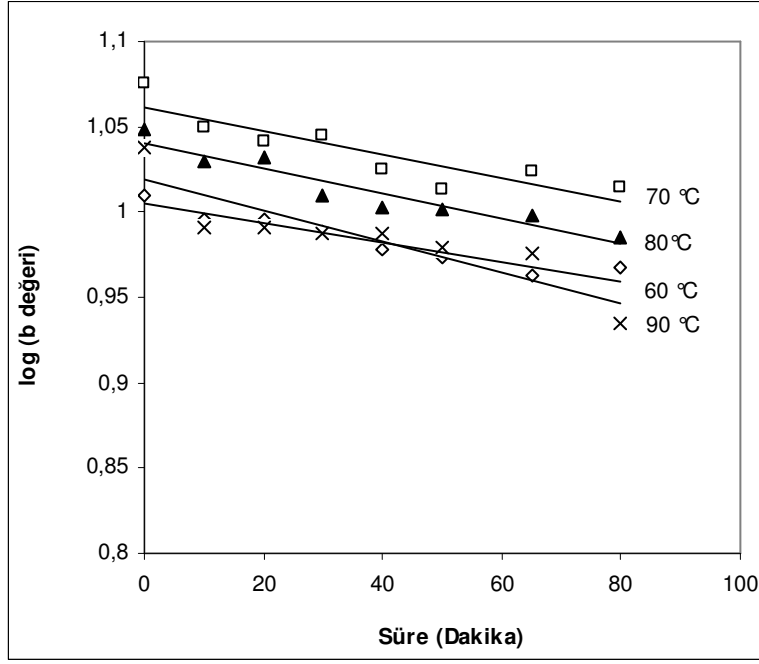
Renk Parametreleri	Sıcaklık (°C)	Süre (dakika)							
		0	10	20	30	40	50	65	80
<i>L*</i>	60	35.10 ± 0.80	34.98 ± 0.12	34.50 ± 0.59	34.20 ± 0.40	34.10 ± 0.01	33.90 ± 0.08	33.80 ± 0.0	33.90 ± 0.04
	70	35.16 ± 0.11	34.67 ± 0.03	34.53 ± 0.79	34.20 ± 0.41	33.57 ± 0.25	33.35 ± 0.24	33.44 ± 0.14	33.21 ± 0.28
	80	34.68 ± 0.29	34.04 ± 0.07	34.40 ± 0.54	33.65 ± 0.14	33.26 ± 0.62	33.33 ± 0.08	33.34 ± 0.10	32.41 ± 0.02
	90	33.90 ± 0.95	33.36 ± 0.60	32.70 ± 0.10	32.70 ± 0.60	32.60 ± 0.80	32.10 ± 0.30	32.10 ± 0.70	31.38 ± 0.94
<i>+a*</i>	60	24.10 ± 0.75	22.60 ± 1.35	22.80 ± 1.10	22.20 ± 0.35	21.40 ± 0.90	21.00 ± 0.0	21.00 ± 0.15	20.90 ± 0.20
	70	25.50 ± 0.97	24.20 ± 0.11	24.10 ± 0.86	23.00 ± 0.13	22.90 ± 0.63	21.60 ± 0.05	22.00 ± 0.14	21.30 ± 0.94
	80	24.02 ± 0.30	22.14 ± 0.02	21.10 ± 0.60	19.64 ± 0.06	19.24 ± 0.03	18.92 ± 0.09	18.45 ± 0.36	17.16 ± 0.57
	90	22.40 ± 0.40	19.90 ± 0.20	18.40 ± 0.35	17.30 ± 0.25	16.30 ± 0.35	16.00 ± 0.60	15.10 ± 0.10	14.50 ± 0.30
<i>+b*</i>	60	10.13 ± 0.10	9.90 ± 0.75	9.89 ± 0.09	9.73 ± 0.24	9.50 ± 0.30	9.40 ± 0.10	9.17 ± 0.15	9.28 ± 0.37
	70	11.90 ± 0.67	11.20 ± 0.08	11.00 ± 0.64	11.10 ± 0.36	10.60 ± 0.37	10.30 ± 0.06	10.57 ± 0.09	10.34 ± 0.27
	80	11.19 ± 0.41	10.70 ± 0.20	10.76 ± 0.08	10.22 ± 0.11	10.05 ± 0.43	10.04 ± 0.24	9.95 ± 0.04	9.37 ± 0.40
	90	10.92 ± 0.05	9.80 ± 0.06	9.79 ± 0.20	9.71 ± 0.19	9.71 ± 0.05	9.54 ± 0.17	9.45 ± 0.10	8.61 ± 0.13
<i>Chroma</i>	60	26.30 ± 0.85	24.70 ± 1.55	24.90 ± 1.10	24.40 ± 0.20	23.40 ± 0.95	23.00 ± 0.40	23.00 ± 0.15	22.90 ± 0.35
	70	28.00 ± 1.11	26.69 ± 0.06	26.45 ± 1.05	25.55 ± 0.27	25.21 ± 0.73	23.87 ± 0.07	24.66 ± 0.17	23.89 ± 0.94
	80	26.50 ± 0.10	24.59 ± 0.07	23.69 ± 0.48	22.13 ± 0.13	21.71 ± 0.21	21.42 ± 0.02	21.10 ± 0.47	19.84 ± 0.65
	90	24.74 ± 0.36	22.22 ± 0.15	20.99 ± 0.26	19.82 ± 0.17	19.03 ± 0.31	18.73 ± 0.43	17.95 ± 0.16	17.29 ± 0.38
<i>Hue</i>	60	23.39 ± 0.35	23.50 ± 0.45	23.60 ± 0.85	23.81 ± 0.79	23.90 ± 0.20	24.00 ± 0.20	24.20 ± 0.10	24.30 ± 0.75
	70	24.23 ± 0.16	24.78 ± 0.24	24.54 ± 0.47	25.71 ± 0.70	25.09 ± 0.24	25.48 ± 0.00	26.64 ± 0.08	26.94 ± 0.53
	80	24.93 ± 1.18	25.87 ± 0.39	27.00 ± 0.90	27.47 ± 0.15	27.61 ± 1.05	28.07 ± 0.60	29.03 ± 0.37	30.70 ± 0.07
	90	25.20 ± 0.32	26.10 ± 0.46	28.10 ± 0.67	29.00 ± 0.67	30.80 ± 0.35	31.20 ± 1.39	32.70 ± 0.14	33.20 ± 0.15



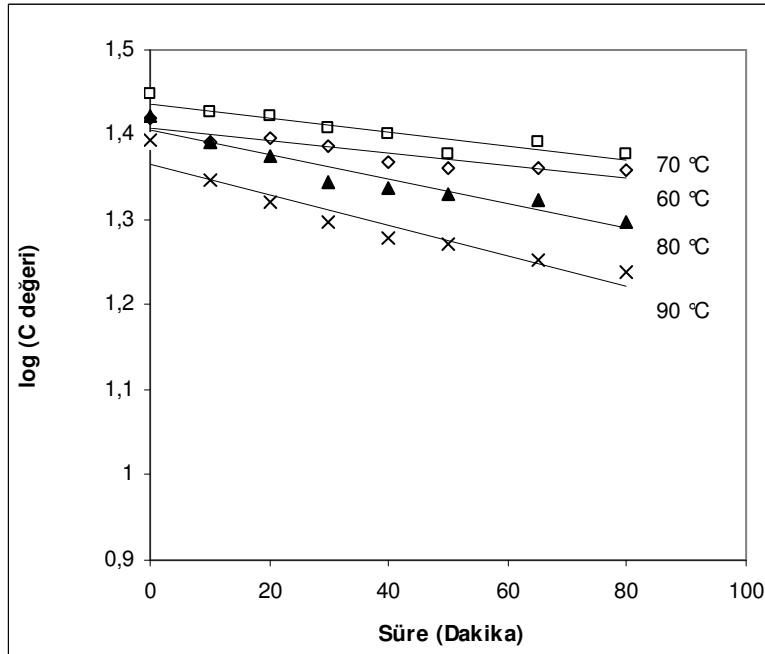
Şekil 4.5. Farklı sıcaklıklarda ısıtılan dağ çileği pulpunun L^* değerindeki değişim



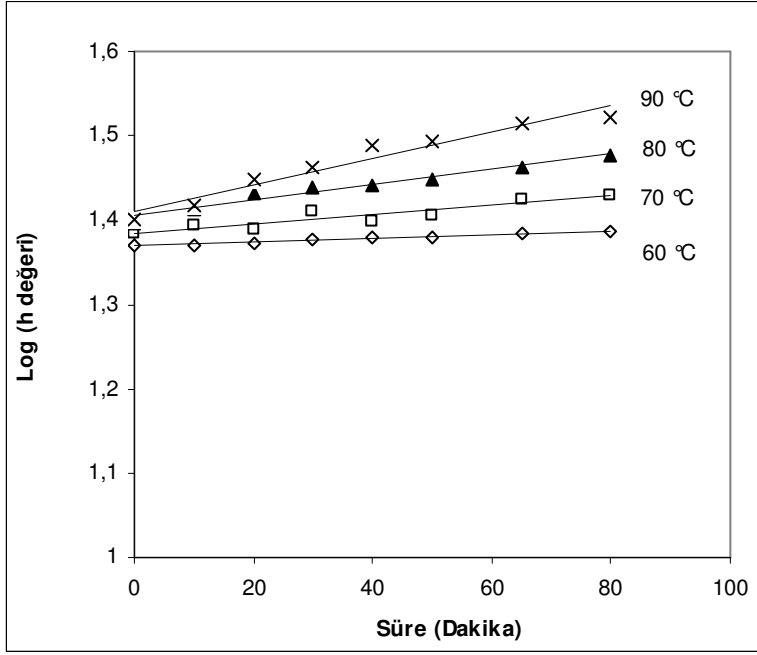
Şekil 4.6. Farklı sıcaklıklarda ısıtılan dağ çileği pulpunun $+a^*$ değerindeki değişim



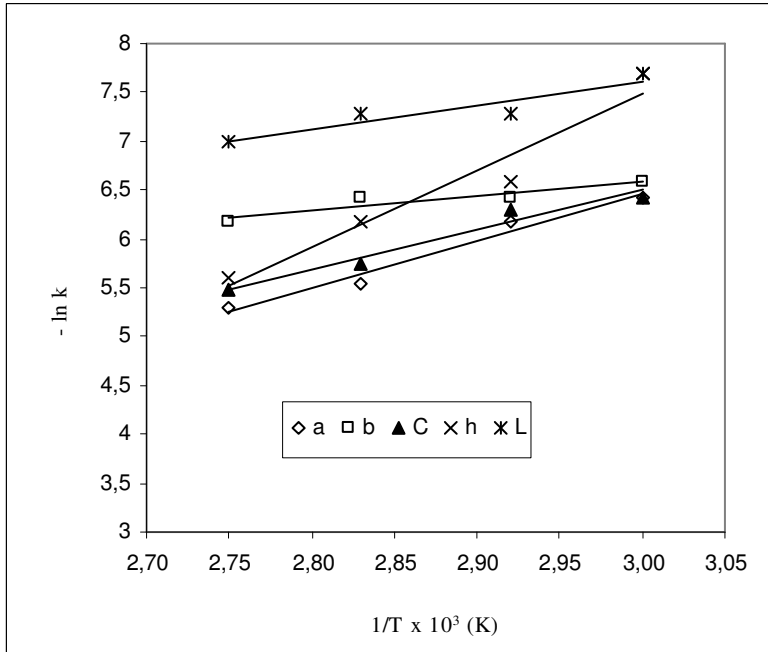
Şekil 4.7. Farklı sıcaklıklarda ısıtılan dağ çileği pulpunun $+b^*$ değerindeki değişim



Şekil 4.8. Farklı sıcaklıklarda ısıtılan dağ çileği pulpunun *Chroma* değerindeki değişim



Şekil 4.9. Farklı sıcaklıklarda ısıtılan dağ çileği pulpunun *Hue* değerindeki değişim



Şekil 4.10. Farklı sıcaklıklarda ısıtılan dağ çileği pulpunun renk parametrelerinin değişimine ilişkin Arrhenius grafiği

4.5. Antimikrobiyel Aktivitedeki Değişim

Farklı sıcaklıklarda ısıtılan dağ çileği pulpunun antimikrobiyel aktivite ölçümleri Çizelge 4.7’de görülmektedir. Dağ çileği pulpu ekstraktlarının 60°, 70°, 80° ve 90°C sıcaklıklar için ısıtma başlangıcında antimikrobiyel aktivite değerleri *Staphylococcus aureus* ve *Micrococcus luteus* için sırasıyla 16.5, 18.5, 15.0, 14.0 mm ve 16.0, 21.0, 18.0, 15.5 mm ölçülmüştür. % 0.1 HCl içeren metanolün yani, kontrol örneğinin *Staphylococcus aureus* ve *Micrococcus luteus* gelişimine karşı oluşturduğu zon çapı ise 15.0 mm ölçülmüştür. Bu nedenle; 60-80 °C sıcaklık aralığında ısıtılan dağ çileği pulpunun *Staphylococcus aureus* ve *Micrococcus luteus* gelişimine karşı antimikrobiyel aktivite gösterdiği; 90 °C sıcaklıkta ise bu aktivitenin korunamadığı düşünülmektedir. Kontrol örneğinin *Escherichia coli* ve *Salmonella enteriditis* gelişimine karşı oluşturduğu zon çapı ise 17.0 mm ölçülmüştür. Dağ çileği pulpunun ısıtma başlangıcında *Escherichia coli* ve *Salmonella enteriditis*’e karşı oluşturduğu zon çapları ise 13.5-16.5 mm ile 13.5-16.0 mm arasında belirlenmiştir. Bu nedenle; dağ çileği pulpunun *Escherichia coli* ve *Salmonella enteriditis*’e karşı antimikrobiyel aktivite göstermediği sonucuna varılmıştır.

Farklı sıcaklıklarda ısıtılan dağ çileği pulpunun *Staphylococcus aureus* ve *Micrococcus luteus*’a karşı gösterdiği antimikrobiyel aktivitede ısıtma süresince belirgin bir değişimin olmadığı görülmektedir. Örneğin; 60°C’de ısıtılan dağ çileği

Çizelge 4.7. Farklı sıcaklıklarda ısıtılan dağ çileği pulpunda antimikrobiyel aktivite (mm) değişimi*

Mikroorganizma	(°C)	Süre (dakika)							
		0	10	20	30	40	50	65	80
<i>Staphylococcus aureus</i>	60	16.5±1.50*	15.5±0.50	15.5±0.50	14.5±1.50	16.0±1.00	16.5±1.50	16.0±0.00	16.0±0.00
	70	18.5±2.50	15.5±0.50	17.0±1.00	16.5±1.50	16.0±1.00	15.0±0.00	15.0±1.00	16.0±1.00
	80	15.0±2.00	16.0±1.00	16.5±0.50	16.5±1.50	17.5±0.50	16.5±0.50	17.5±1.50	16.5±0.50
	90	14.0±0.00	13.8±0.50	13.8±0.50	14.0±0.00	14.0±0.00	14.0±0.00	14.0±0.00	14.0±0.00
<i>Micrococcus luteus</i>	60	16.0±0.00*	13.5±3.50	15.5±0.50	18.0±1.00	18.0±1.00	16.5±0.50	17.5±0.50	19.5±1.50
	70	21.0±1.00	20.0±1.00	21.0±1.00	20.0±1.00	16.5±0.50	18.0±0.00	16.0±1.00	17.5±1.50
	80	18.0±1.00	16.5±1.50	19.0±3.00	21.0±0.00	15.5±0.50	17.5±2.50	17.0±1.00	17.5±1.50
	90	15.5±0.50	14.5±0.50	15.0±1.00	15.0±1.00	15.0±0.00	14.0±1.00	14.5±0.50	14.0±0.00
<i>Eschrecia coli</i>	60	15.5±0.50**	15.0±0.00	15.0±0.00	15.0±0.00	15.5±0.50	15.0±2.00	13.5±2.50	14.5±1.50
	70	16.5±0.50	18.5±0.50	19.0±2.00	16.5±0.50	16.5±1.50	18.0±0.00	15.0±1.00	17.0±1.00
	80	15.0±2.00	16.0±1.00	16.0±0.00	15.0±2.00	16.5±0.50	17.0±1.00	18.5±1.50	16.5±1.50
	90	13.5±0.50	15.5±0.50	14.5±0.50	14.5±0.50	12.5±0.50	14.5±0.50	15.0±0.00	14.5±1.50
<i>Salmonella enteriditis</i>	60	13.5±1.50**	15.0±1.00	16.0±1.00	16.0±2.00	15.5±0.50	15.0±0.00	16.5±1.50	15.5±0.50
	70	15.0±1.00	15.5±0.50	16.5±0.50	18.0±2.00	16.0±0.00	15.0±0.00	15.0±0.00	15.5±0.50
	80	16.0±2.00	15.5±0.50	16.0±1.00	16.0±1.00	17.0±0.00	16.0±1.00	15.5±0.50	16.0±1.00
	90	14.0±1.00	15.5±0.50	14.5±0.50	14.5±0.50	13.5±1.50	16.5±1.50	15.0±0.00	14.0±0.00

* : Ölçüm değerlerine kontrole ilişkin ölçüm değeri (15 mm) ve disk çapı (5 mm) dahildir

** : Ölçüm değerlerine kontrole ilişkin ölçüm değeri (17 mm) ve disk çapı (5 mm) dahildir

pulpunun *Staphylococcus aureus*'a gösterdiği antimikrobiyel aktivite değeri ısıtma başlangıcında 16.5 mm iken, ısıtma sonunda 16.0 mm ölçülmüştür. Buna karşın; 70°C'de başlangıç değeri 18.5 mm olan antimikrobiyel aktivite, süre sonunda azalmış ve 16.0 mm olarak belirlenmiştir. 80 °C'de 15.0 mm olan zon çapı süre sonunda artarak 16.5 mm'ye ulaşmıştır. Antimikrobiyel aktivitede 90°C'de ise herhangi bir değişimin olmadığı saptanmıştır.

4.6. Antioksidan Aktivitede Değişim

Dağ çileği pulpunun antioksidan aktivitesindeki değişim Çizelge 4.8'de görülmektedir.

Çizelge 4.8. Farklı sıcaklıklarda ısıtılan dağ çileği pulpunda antioksidan aktivite değişimi

Isıtma Süresi (dk)	Antioksidan Aktivite ($\mu\text{mol TE g}^{-1}$)			
	60 °C	70°C	80 °C	90 °C
0	22.7 $\pm$ 0.1	25.5 $\pm$ 0.4	24.5 $\pm$ 0.4	25.6 $\pm$ 0.3
10	22.4 $\pm$ 0.0	26.7 $\pm$ 0.8	25.2 $\pm$ 0.6	24.9 $\pm$ 0.2
20	23.5 $\pm$ 1.2	26.2 $\pm$ 0.4	25.5 $\pm$ 0.5	26.6 $\pm$ 0.4
30	23.4 $\pm$ 0.5	26.3 $\pm$ 0.3	26.5 $\pm$ 0.1	25.5 $\pm$ 0.1
40	23.7 $\pm$ 0.4	26.6 $\pm$ 0.3	27.1 $\pm$ 0.1	26.1 $\pm$ 0.7
50	23.5 $\pm$ 0.5	26.6 $\pm$ 0.5	27.0 $\pm$ 0.6	26.7 $\pm$ 0.2
65	23.6 $\pm$ 1.1	26.8 $\pm$ 0.1	26.2 $\pm$ 0.0	27.3 $\pm$ 0.1
80	24.0 $\pm$ 0.3	27.7 $\pm$ 0.1	27.5 $\pm$ 0.3	28.1 $\pm$ 0.5

Dağ çileği pulpunun ısıtma başlangıcındaki antioksidan aktivite değerleri her bir sıcaklık için sırasıyla 22.7, 25.5, 24.5 ve 25.6 $\mu\text{mol TE g}^{-1}$ bulunmuştur. Bu değerler, Gössinger ve ark. (2009)'un çilekte belirlediği antioksidan aktivite değerleri (21.11-32.11) ile uyumludur. Ayrıca, Vicente ve ark. (2006) tarafından bir çalışmada ısıtma işlemi ve depolama uygulanan çilek örneklerinde işlem süresi uzadıkça antioksidan aktivitede artış gözlenmiştir. Bu çalışmada 80 dakika ısıtma sonunda elde edilen antioksidan aktivite değerleri 60°, 70°, 80° ve 90°C sıcaklıklar için sırasıyla 24.0, 27.7, 27.5 ve 28.1 $\mu\text{mol TE g}^{-1}$ ölçülmüştür. Elde edilen sonuçlara göre antioksidan aktivitenin her bir sıcaklıkta arttığı saptanmıştır. Bu artışın istatistiksel açıdan önemli olmadığı saptanmıştır ($p>0.05$). Bununla birlikte, antioksidan aktivite değerlerinde sıcaklıklar arasında gözlenen fark, her sürede aynı kaldığından istatistiksel açıdan önemli bulunmamıştır ($p>0.05$). Ancak, 80 dakikalık süre sonunda antioksidan aktivite değerlerinde genel ortalama dikkate alındığında sadece 60° C ile 70°, 80° ve 90 °C sıcaklıklar arasındaki farkın istatistiksel açıdan önemli olduğu saptanmıştır ($p<0.05$).

SONUÇLAR

Dağ çileği bioaktif bileşenler bakımından oldukça zengin bir tür meyve olması ve ısıtılma işleminin dağ çileğinin bioaktif bileşenlerine etkisinin yeteri kadar araştırılmamış olması bu çalışmanın hazırlanmasında en önemli neden olmuştur. Bu amaçla farklı sıcaklıklarda ısıtılan dağ çileği pulpunda toplam monomerik antosiyanin, polimerik renk yoğunluğu, toplam fenolik madde, antioksidan aktivite, antimikrobiyel aktivite değerleri incelenmiştir.

1. Dağ çileği pulpunda antosiyanin konsantrasyonu, ısıtmanın başında uygulanan sıcaklıklar için 28-29.5 mg kg⁻¹ bulunmuştur. 80 dakikalık ısıtma sonunda kayba uğrayarak 11.7-20.9 mg kg⁻¹ değerlerine düşmüştür. Sıcaklık derecesi ve ısıtma süresi arttıkça antosiyanin konsantrasyonunun azaldığı belirlenmiştir. Bu durum, yarılanma süreleri ve Q₁₀ değerleri ile de kanıtlanmıştır. Toplam monomerik antosiyanin kaybının birinci derece reaksiyon kinetiğine göre gerçekleştiği belirlenmiştir. Dağ çileği pulpunda antosiyanin degradasyonu için aktivasyon enerjisi 21.3 kJ mol⁻¹ saptanmıştır.

2. Dağ çileği pulpunun ısıtılma işlem sonucunda polimerik renk değerlerinin arttığı saptanmıştır. Isıtılma işleminin başlangıcında polimerik renk değerleri 60, 70, 80, 90°C'de sırasıyla %65.1, %61.5, %65.1, %67.5 iken ısıtılma işlem sonrasında bu değerler sırasıyla %72.1, %76, %81.3, %83'e yükselmiştir. Sıcaklık derecesi ve

süresi arttıkça esmer renkli bileşikler oluşmakta ve dolayısıyla polimerik renk yoğunluğu artmaktadır.

3. Dağ çileği pulpundaki toplam fenolik madde miktarı, ısıt işlemlerin başında sırasıyla (60, 70, 80, 90°C’de) 2889, 3042, 2971, 2784 mg gallik asit eşdeğeri kg⁻¹ bulunmuştur. Bu değerlerin ısıt işlemin sonunda sırasıyla 2555, 2557, 2451, 2303 mg gallik asit eşdeğeri kg⁻¹ değerlerine düştüğü tespit edilmiştir. Dağ çileği pulpundaki toplam fenolik madde kaybının birinci dereceden reaksiyon kinetiğine göre gerçekleştiği tespit edilmiştir. Toplam fenolik madde kaybı için aktivasyon enerjisi 19.0 kJ mol⁻¹ saptanmıştır.

4. Dağ çileği pulpunda 60°, 70°, 80°, 90°C’de toplam fenolik madde için yarılanma süresi sırasıyla 502, 334, 301, 274 dakika bulunmuştur. Dağ çileği pulpunda toplam fenolik madde kayıpları için 60-70°C, 70-80°C ve 80-90°C deki Q₁₀ değerleri sırasıyla 1.5, 1.1, 1.1 bulunmuştur.

5. Dağ çileği pulpunda görsel renk parametrelerinden *L**, *a**, *b**, *Chroma* değerlerinde azalma görülürken *Hue* değerinin arttığı tespit edilmiştir. Görsel renk değerlerindeki değişimlerin birinci dereceden reaksiyon kinetiğine uyduğu saptanmıştır.

6. Dağ çileği pulpunun 60-80°C sıcaklık aralığında *S. aureus* ve *Micrococcus luteus* gelişimine karşı antibakteriyel aktiviteye sahip olduğu belirlenmiştir. Ancak 90°C sıcaklıkta bu aktivitenin korunamadığı saptanmıştır. Diğer taraftan,

dağ çileği pulpunun *E. coli* ve *Salmonella enteriditis*'e karşı antibakteriyel aktivite göstermediği sonucuna varılmıştır.

7. Dağ çileği pulpunun ısıtma başlangıcındaki antioksidan aktivite değerleri her bir sıcaklık için sırasıyla 22.7, 25.5, 24.5 ve 25.6 $\mu\text{mol TE g}^{-1}$ bulunmuştur. Isıtma sonunda elde edilen antioksidan aktivite değerleri 60°, 70°, 80° ve 90°C sıcaklıklar için sırasıyla 24.0, 27.7, 27.5 ve 28.1 $\mu\text{mol TE g}^{-1}$ ölçülmüştür. Antioksidan aktivitenin ısıtma sıcaklığı ve süresi arttıkça yükseldiği saptanmıştır.

8. Yapılan korelasyon hesaplamalarında toplam monomerik antosiyanin miktarı ile toplam fenolik madde miktarı arasında önemli bir ilişki gözlenmiştir ($r=0.784-0.915$, $p<0.05$). Yani, toplam monomerik antosiyanin degradasyonu arttıkça toplam fenolik madde kaybının da arttığı anlaşılmaktadır. Ayrıca, toplam monomerik antosiyanin miktarı ile L^* , a^* , b^* ve *Chroma* değerleri arasında önemli bir ilişki belirlenmiştir ($r=0.893-0.991$, $p<0.05$). Antosiyanin kaybı arttıkça renk parametrelerindeki (L^* , a^* , b^* , *Chroma*) kayıp da artmaktadır. *Hue* değeri ile toplam monomerik antosiyanin miktarı arasında da önemli ancak ters bir ilişki olduğu [$r = (-) 0.931- (-) 0.972$, $p<0.05$]; yani toplam monomerik antosiyanin kaybına bağlı olarak *Hue* değerinin arttığı saptanmıştır. Toplam monomerik antosiyanin kaybı ile polimerik renk [$r = (-) 0.767- (-) 0.909$, $p<0.05$]; ve antioksidan aktivite [$r = (-) 0.785- (-) 0.923$, $p<0.05$] arasında belirlenen önemli ilişki de antosiyanin kaybı arttıkça polimerik renk ve antioksidan aktivitenin arttığı yönündedir.

KAYNAKLAR

Aaby, K., Skrede, G. and Wrolstad, R. E. 2005. Phenolic composition ve antioxidant activities in flesh ve achenes of strawberries (*Fragaria ananassa*). Journal of Agricultural ve Food Chemistry, 53, 4032–4040.

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

Akbulut, M., Çekiç, Ç. ve Ünver, A. 2006. Bazı okloploid ve diploid çileklerin fitokimyasal özellikleri, antioksidan kapasitesi ve mineral miktarlarının belirlenmesi. II. Ulusal Üzümsü Meyveler Sempozyumu, 14-16 Eylül 2006. 299-303.

Anonim, 1992. Tarımsal Yapı ve Üretim. T.C. Başbakanlık Devlet İstatistik Enstitüsü, Yayın No:1505, Ankara.

Anonim, 2006. <http://www.uzumsu.com/incele.asp?blok=bilgiler&kimlik=27> Erişim tarihi. 22/08/2011

Anonim, 2011. <http://www.fao.org> Erişim tarihi: 18.07.2011.

Asafı, N. ve Cemeroğlu, B. 2000. Vişne ve Nar Suyu Konsantratlarında Antosiyaninlerin Degradasyonu. Gıda, 25, 407-411.

Bakker, J., Bridle, P. and Bellworthy, S. J. 1994. Strawberry juice colour: a study of the quantitative ve qualitative pigment composition of juices from 39 genotypes. Journal of the Science of Food ve Agriculture, 64, 31–37.

Bilaloğlu, G. V. ve Harmvear, M. 1997.“Flavonoidler”, Aktif Yayınevi, İstanbul.

Bodelón, O.G., Blanch, M., Ballesta, M.T.S., Escribano, M.I. and Merodio, C. 2010. The effects of high CO₂ levels on anthocyanin composition, antioxidant activity ve soluble sugar content of strawberries stored at low non-freezing temperature. Food Chemistry, 122, 673–678.

Bridle, P. and Garcia-Viguera, C. 1997. Analysis of anthocyanins in strawberries ve elderberries. A comparison of capillary zone electrophoresis ve HPLC. Food Chemistry, 59, 299–304.

Casto, B. C., Kresty, L. A., Kraly, C. L., Pearl, D. K. and Knobloch, T.J. 2002. Chemoprevention of Oral Cancer by Black Raspberries, Anticancer Research, 22, 4005–4015.

Cao, G., Russell, R.M., Lischner, N. ve Prior, R. L. 1998. Serum Antioxidant Capacity is Increased by Consumption of Strawberries, Spinach, Red Wine or Vitamin C in Elderly Women. Journal of Nutrition, 128, 2383-2390.

Cerezo, A. B., Cuevas, E., Winterhalter, P., Garcia-Parrilla, M. C. and Troncoso, A. M. 2010. Isolation, identification, ve antioxidant activity of anthocyanin compounds in Camarosa strawberry. Food Chemistry, 123, 574–582.

Cemeroğlu, B., Yemenicioğlu, A. ve Özkan, M. 2004. Meyve ve Sebze Bileşimi. Meyve ve Sebze İşleme Teknolojisi Kitabı, 1-174.

Cheel, J., Theoduloz, C., Rodriguez, J. A., Caligari, P. D. S. and Schmeda-Hirschmann, S. 2007. Free radical scavenging activity ve phenolic content achenes ve thalamus from *Fragaria chiloensis* ssp. *chiloensis*, *F. vesca* ve *F. x ananassa* cv. *Chveller*. Food Chemistry, 102, 36-44.

Croft, K. D. 1998. The chemistry ve biological effects of flavonoids ve phenolic acids. Towards Prolongation of the Healthy Life Span, 854, 435–442.

Cordenunsi, B. R. Oliveira do Nascimento, J. R. Genovese, M. I. and Lajolo, F. M. 2002. Influence of cultivar on quality parameters ve chemical composition of strawberry fruits grown in Brazil. Journal of Agricultural ve Food Chemistry, 50, 2581–2586.

Çam, M. ve Ersus, S. 2008. Dondurularak Kurutulmuş Çilek Meyvesinin Toplam Fenolik Madde İçeriğinin ve Antioksidan Kapasitesinin Belirlenmesi. Türkiye 10. Gıda Kongresi; 21-23 Mayıs 2008, Erzurum.

Da Silva, F. L., Escribano-Bailon, M. T., Alonso, J. J. P., Rivas-Gonzalo, J. C. and Santos- Buelga, C. 2007. Anthocyanin pigments in strawberry. LWT – Food Science ve Technology, 40, 374–382.

Da Silva-Pinto, M., Lajola, F. M. and Genovese, M. I. 2008. Bioactive compounds and quantification of total ellagic acid in strawberries (*Fragaria x ananassa Duch.*). Food Chemistry, 107, 1629–1635.

Debicki-Pospisil, J., Lovric, T., Trinojstic, N. and Sabljic, A. 1983. Anthocyanin Degradation in the Presence of Furfural and 5-Hydroxymethylfurfural. Journal Food Science. 48, 411-416.

Deighton, N., Brennan, R., Finn, C. and Davies, H. V. 2000. Antioxidant Properties of Domesticated and Wild Rubus Species. Journal of The Science of Food and Agriculture, 80, 1307-1313.

Doumett, S., Fibbi, D., Cincinelli, A., Giordani, E., Nin, S. and Bubba, M. D. 2011. Comparison of nutritional and nutraceutical properties in cultivated fruits of *Fragaria vesca L.* produced in Italy. Food Research International, 44, 1209-1216.

Ehlenfeldt, M. K. and Prior, R. L. 2001. Oxygen radical absorbance capacity (ORAC) and phenolic and anthocyanin concentrations in fruit ve leaf tissues of highbush blueberry. Journal Agricultural Food Chemistry, 49, 2222–2227.

Elmastaş, M. ve Gerçekçioğlu, R. 2006. Bazı Üzümsü Meyve Türlerinin Antioksidan Aktiviteleri. İkinci Ulusal Üzümsü Sempozyumu, Tokat Gaziosmanpaşa Üniversitesi, 14-16 Eylül 2006. S:295-298.

Espin, J. C., Soler-Rivas, C., Wichers, H. J. and Garcia-Viguera, C. 2000. Anthocyanin-Based Natural Colorants: a New Source of Antiradical Activity for Foodstuff. Journal Agricultural Food Chemistry, 48, 1588–1592.

Fiorini, M. 1995. Preparative high-performance liquid chromatography for the purification of natural anthocyanins. Journal of Chromatography A, 692, 213–219.

García-Viguera, C., Zafrilla, P. and Tomás-Barberán, F. T. 1998. The use of acetone as an extraction solvent for anthocyanins from strawberry fruits. *Phytochemical Analysis*, 09, 274–277.

Garzon, G. A. and Wrolstad, R. E. 2002. Comparison of the stability of pelargonidin based anthocyanins in strawberry juice ve concentrate. *Journal of Food Science*, 67, 1288– 1299.

Gil, M., Holcroft, D. and Kader, A. 1997. Changes in strawberry anthocyanins and other polyphenols in response to carbon dioxide treatments. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 45, 1662–1667.

Gimenez, J., Kajda, P., Margomenou, L., Piggott, J. R. and Zabetakis, I. 2001. A study on the color ve sensory attributes of high-hydrostatic-pressure jams as compared with traditional jams. *Journal of the Science of Food ve Agriculture*, 81, 1228–1234.

Guisti, M. M. and Wrolstad, R. E. 2001. Characterization and measurement of anthocyanins by UV-visible spectroscopy. In: Wrolstad, R. E., Acree, T. E., An, H., Decker, E. A., Penner, M. H., Reid, D. S., Schwartz, S. J., Schoemaker, C. E., Sporns, P. (eds.). *Current protocols in food analytical chemistry*. New York: John Wiley and Sons. pF 1.2, 1-13.

Giusti, M. M. and Wrolstad, R. E. 2003. Acylated anthocyanins from edible sources and their applications in food systems. *Biochemical Engineering Journal*, 14, 217–225.

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

Gössinger, M., Moritz, S., Hermes, M., Wendelin, S., Scherbichler, H., Halbwirth, H., Stich, K. and Berghofer, E. 2009. Effects of processing parameters on colour stability of strawberry nectar from puree. *Journal of Food Engineering*, 90, 171–178.

Guo, C., Cao, G., Sofic, E. and Prior, R. L. 1997. High-Performance Liquid Chromatography Cupled with Coulomeric Array Detection of Electroactive Components in Fruits ve Vegetables: Relationship to Oxygen Radical Absorbance Capacity. *Journal Agricultural Food Chemistry*, 45, 1787-1796.

Han, C., Ding, H., Casto, B., Stoner, G. D. and D'Ambrosio, S. M. 2005. Inhibition of the Growth of Premalignant and Malignant Human Oral Cell Lines by Extracts and Components of Black Raspberriess, *Nutrition ve Cancer*, 51, 207–217.

Hancock, J. F. and Luby, J. J. 1993. Genetic resources at our door step: the wild strawberries. *Bioscience*, 43, 141-147.

Hannum, S. M. 2004. Potential impact of strawberries on human health: a review of the science. *Critical Review in Food Science ve Nutrition*, 44, 1–17.

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

Hemphill, R. and Martin, L. H. 1992. Microwave oven-drying Method for determining soluble solidsin strawberries, *Hort Science*, 27, 1326.

Herrmann, K. 1996. Inhaltsstoffe der Erdbeeren. *Industrielle Obst-und Gemüseverwertung*, 81, 154–161.

Hertog, M. G. L., Sweetnam, P. M., Fehily, A. M., Elwood, P. C. and Kromhout, D. 1997. Antioxidant flavonols and ischhaemic heart disease in a Welsh population of men. The Caerpilly Study. *Am. J.Clin. Nutr.* 65, 1489-1494.

Hirsalmi, H., Junnila S. and Şako, J. 1989. Strawberry Breeding in Finlve. *Acta Horticultural Number*, 265, 61-69.

Hong, V. And Wrolstad, R. E. 1990. Use of HPLC separation/photodiode array detection for characterization of anthocyanins. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 38, 708–715.

İrkin, R., Ertürk, Ü. ve Korukluoğlu, M. 2008. Meyvelerdeki Fenolik Bileşiklerin Sağlık Yönünden Önemi. Türkiye 10. Gıda Kongresi; 21-23 Mayıs 2008, Erzurum. 1157.

Kafkas, E. 2006. Bazı Çilek Genotiplerinde Aroma Bileşiklerinin Tayini ve Aroma Bileşikleri ile Bazı Meyve Kalite Kriterleri Arasındaki İlişkiler. Doktora Tezi. Ç.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, 310.

Katsube, N., Iwashita, K., Tsushida, T., Yamaki, K. and Kobori, M. 2003. Induction of Apoptosis in Cancer Cells by Bilberry (*Vaccinium myrtillus*) and The Anthocyanins. Journal of Agricultural ve Food Chemistry, 51, 68–75.

Kahkönen, M. P., Hopia, A. I. and Heinonen, M. 2001. Berry Phenolics and Their Antioxidant Activity. Journal Agricultural Food Chemistry, 49, 4076-4082.

Kalt, W., Prange, R. K. and Lidster, P.D. 1993. Postharvest Color Development of Strawberries: The Influence of Maturity, Temperature and Light. Canadian Journal of Plant Science, 73, 541-548.

Kalt, W., Forney, C. F., Martin, A. and Prior, R. L. 1999. Antioxidant capacity, Vitamin C, phenolics and anthocyanins after fresh storage of small fruits. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 47, 4638–4644.

Kalt, W., Mcdonald, J. E. and Donner, H. 2000. Anthocyanins, Phenolics and Antioxidant Capacity of Processed Lowbush Blueberry Products. Journal Food Science, 65, 390-393.

Kalt, W., Forney, C. H., Martin, A. and Prior, R. L. 2002. Antioxidant Capacity, Vitamin C, Phenolics ve Anthocyanins After Fresh Storage of Storage of Small Fruits. Journal Agricultural Food Chemistry, 47, 4638-4644.

Kechinski, C. P., Virgínia, P., Guimarães, R., Noreña, C. P. Z., Tessaro, J. C. and Marczak, L. D. F. 2010. Degradation kinetics of anthocyanin in blueberry juice during thermal treatment. Journal of Food Science, 75, 173-176.

Konczak, I. and Zhang, W. 2004. Anthocyanins more than nature's colours. Journal of Biomedicine ve Biotechnology, 5, 239–240.

Kong, J. M., Chia, L. S., Goh, N. K., Chia, T. F. and Brouillard, R. 2003. Analysis and biological activities of anthocyanins. *Phytochemistry*, 64, 923–933.

Lauro, G.J. and Francis, F. J. 2000. Natural Food colours, Science and technology. IFT Basic Symposium Series 14, Marcel Dekker.

Lule, S. U. and Xia, W. 2005. Food phenolics, pros and cons. A review. *Food Reviews International*, 21, 367–388.

Maas, J. L., Millard, M. M., L ne, M. J. and Galletta, G. J. 1993. Nuclear Magnetic Resonance Microimaging of Strawberry Fruit. *Acta Horticultural*, 348, 375-378.

M  tt -Riihinen, K. R., Kamal-Eldin, A. and Torronen, A. R. 2004. Identification and quantification of phenolic compounds in berries of *Fragaria* ve *Rubus* species (family Rosaceae). *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52, 6178–6187.

Marianne, L. and Engelhart, M. D. 2002. High Intakes of Antioxidant Vitamins C and E May Lower the Risk of Alzheimer’s Disease. *Journal of the American Medical Association*, 287, 3223.

Mazza, G. and Brouillard, R. 1987. Recent developments in the stabilization of anthocyanins in food products. *Food Chemistry*, 25, 207-225.

Mazza, G. and Miniati, E. 1993. Anthocyanins in Fruits, Vegetables and Grains. Boca Raton, CRC Press.

Meyers, K. J., Watkins, C. B., Pritts, M. P. and Liu, R. H. 2003. Antioxidant and antiproliferative activities of strawberries. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51, 6887–6892.

Miller, H. E., Rigelhof, F., Marquart, L., Prakash, A. and Kanter, M. 2000. Whole Grain Products and Antioxidants. *Cereal Foods World*, 45, 59-63.

Mollov, P., Mihalev, K., Shikov, V., Yoncheva, N. and Karagyozev, V. 2007. Colour stability improvement of strawberry beverage by fortification with polyphenolic copigments naturally occurring in rose petals. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 8, 318–321.

Nichenametla, S. N., Taruscio, T. G., Barney, D. L. and Exon, J. H. 2006. A review of the effects and mechanisms of polyphenolics in cancer. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 46, 161–183.

Ovveo, A. C., Hernazed, L. P., Hermanzed, E. P., Redrugez, J. A. and Vidal, C. A. G. 2009. Chemical Studyies of Anthocyanins: a review *Food Chemistry*, 113, 859-871.

Ozawa, T. Lilley, T.H. Haslam, E. 1987. Polyphenol interactions: astringency and the loss of astringency in ripening fruit. *Phytochemistry*, 26, 2937-2942.

Parlak, S. U., Bilişli, A. ve Yüceer, Y. K. 2008. Çileğin Bileşimi ve Aromatik Özellikleri. *Türkiye 10. Gıda Kongresi*; 21-23 Mayıs 2008, Erzurum. 345.

Patras, A., Brunton, N. P. Tiwari, B. K. and Butler, F. 2009. Stability and Degradation Kinetics of Bioactive Compounds and Colour in Strawberry Jam during Storage. *Food Bioprocess Technology*, Doi: 10.1007/s11947-009-0226-7.

Pineli, L., Moretti, C., Santos, M. S., Campos, A., Brasileiro, A. V., Cordova, A. C. and Chiarello, M.D. 2011. Antioxidants and other chemical and physical chacterictics of two strawberry cultivars at different ripeness stages. *Journal of Food Composition and Analysis*, 24, 11-16.

Pinto, M. S., Lajolo, F. M. and Genovese, M. I. 2008. Bioactive compounds and quantification of total ellagic acid in strawberries (*Fragaria x ananassa Duch.*). *Food Chemistry*, 107, 1629–1635.

Pilveo, L. S. Wrolstad, R. E. and Heatherbell, D. A. 1985. Influence of Fruit Composition, Maturity and Mold Contamination on the Color and Appearence of Strawberry Wine. *Journal of Food Science*, 5, 1121-1125.

Proteggente, A. R., Sekher Pannalaa, A., Paganga, G. A., Van Burenb, L., Wagnera, E. and Wisemanb, S. 2002. The antioxidant activity of regularly consumed fruit and vegetables reflects their phenolic and vitamin C composition. *Free Radical Research*, 36, 217–233.

Puupponen-Pimiä, R., Nohynek, L., Alakomi, H. L. and Oksman-Caldentey, K. M. 2005. The action of berry phenolics against human intestinal pathogens. *Biofactors*, 23, 243-251.

Rauha, J. P. 2001. The Search for Biological Activity in Finnish Plant Extracts Containing Phenolic Compounds. Department of Pharmacy University of Helsinki Academic Dissertation, P, 71.

Re, R., Pellegrini, N., Proteggente, A., Pannala, A., Yang, M. and Rice-Evans, C. 1999. Antioxidant activity applying an improved ABTS radical cation decolorization assay. *Free Radical Biological Medicine*, 26, 1231-1237.

Rein, M. J. and Heinonen, M. 2004. Stability and enhancement of berry juice color. *Journal Agricultural Food Chemistry*, 52, 3106–3114.

Rein, M. 2005. Copigmentation reactions and color stability of berry anthocyanins, Academic Dissertation, University of Helsinki, Department of Applied Chemistry and Microbiology, Helsinki, 88.

Robinson, G. M. and Robinson, M. A. 1931. Survey of anthocyanins I. *Biochemical Journal*, 25, 1687–1705.

Rodriguez-Saona, L. E., Giusti, M. M. and Wrolstad, R. E. 1999. Color and pigment stability of red radish and red fleshed potato anthocyanins in juice model systems, *Journal of Food Science*, 64, 451-456.

Romero, I., Sanchez-Ballesta, M. T., Escribano, M. I. and Merodio, C. 2008. Individual anthocyanins and their contribution to total antioxidant capacity in response to low temperature storage and high CO₂ in cardinal table grapes. *Postharvest Biology ve Technology*, 49, 1–9.

Sapers, G. M. and Simmons, G. F. 1998. Hydrogen peroxide disinfection of minimally processed fruits and vegetables. *Food Technology*, 52, 48–52.

Satue-Garcia M. T., Heinonen, M. and Frankel E. N. 1997. Anthocyanins as antioxidants on human low-density lipoprotein and lecithin liposome system. *Journal Agricultural Food Chemistry*, 45, 3362-3367.

Scalzo, J., Politi, A., Pellegrini, N., Mezzetti, B. and Battino, M. 2005. Plant genotype effects total antioxidant capacity and phenolic contents in fruit. *Nutrition*, 21, 207–213.

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

Serraino, I., Dugo, L., Dugo, P., Mondello, L., Mazzon, E., Dugo, G., Caputi, A. P. and Cuzzocrea, S. 2003. Protective effects of cyanidin-3-O-glucoside from blackberry extract against peroxynitrite-induced endothelial dysfunction and vascular failure. *Life Science*, 73, 1097–1114.

Serrano, I. O., Fortuny, S. R. and Beloso, O. M. 2010. Changes in bioactive composition of fresh-cut strawberries stored under superatmospheric oxygen, low-oxygen or passive atmospheres. *Journal of Food Composition ve Analysis*, 23, 37–43.

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

Shukitt-Hale, B., Carey, A., Simon, L., Mark, D. A. and Joseph, J. A. 2006. Effect of Concord grape juice on cognitive and motor deficits in aging. *Nutrition*, 22, 295-302.

Skrede, G., Wrolstad, R. E. and Durst, R.W. 2000. Changes in Anthocyanins and Polyphenolics During Juice Processing of Highbush Blueberries. *Journal of Food Science*, 65, 357-364.

Stoner, G. D., Kresty L. A., Carlton P. S., Siglin J. C. and Morse M. A. 1999. Isothiocyanates and Freeze-Dried Strawberries as Inhibitors of Esophageal Cancer, *Toxicological Sciences*, 52, 95–100.

Terefe, N. S., Matthies, K., Simons, L. and Versteeg, C. 2009. Combined high pressure-mild temperature processing for optimal retention of physical and nutritional quality of strawberries (*Fragaria x. ananassa*). *nnovative Food Science and Emerging Technologies*, 10, 297–307.

Tamura, H., Takada, M. and Yoshida, Y. 1995. Pelargonidin 3-O-(6-O-malonyl-b-D-glucopyranoside) in *Fragaria x ananassa Duch cv* Nyoho. *Bioscience, Biotechnology and Biochemistry*, 59, 1157–1158.

Tanner, H. and Brunner, H. R. 1979. *Gentranke-Analytik*. Germany: Verlag Heller Chemie und Verwaltungsgesellschaft mbH, 206.

Tiwari, B. K., Donnell, C. P., Patras, A., Brunton, N. and Cullen, P. J. 2009a. Anthocyanins and color degradation in ozonated grape juice, *Food and Chemical Toxicology*, 47, 2824-2829.

Tiwari, B. K., Donnell, C. P., Patras, A., Brunton, N. and Cullen, P. J. 2009b. Effect of ozone processing on anthocyanins and ascorbic acid degradation of strawberry juice. *Food Chemistry*, 113, 1119-1126.

Tsuda, T., Watanabe, M., Katsunu, O., Norinobu, S., Choi, S. W., Kawakishi, S. and Osawa, T. 1994. Antioxidative Actioxidative of the Anthocyanin Pigments Cyanidin 3-0- β -D-glucoside and Cyanidin. *Journal Agricultural Food Chemistry*, 42, 2407-2410.

Toledo, R. T. 1986. Postprocessing Changes in Aseptically Packed Beverages. *Journal Agricultural Food Chemistry*, 34, 405-408.

Törrönen, R. and Maatta, K. 2002. Biocactive substances and health. benefits of strawberries. *Proc. 4th Int. Strawberry Syup*. Eds. Hietaranta, M.M. Lina, P. Palonen and P. Parikka *Acta Hort*. 567 ISHS. 797-803.

Tulipani, S., Mezzetti, B., Capocasa, F., Bompadre, S., Beekwilder, J., Ric de Vos, C. H., Capanoglu, E., Bovy, A. and Battino, M. 2008. Antioxidants, phenolic compounds and nutritional quality of different strawberry genotypes. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 56, 696–704.

Von Elbe, J. H. and Schwartz, S. J. 1996. Colorants. In *Food Chemistry*. O. R. Fennema (ed.), 3rd., Marcel Dekker, Inc., New York.

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

Vicente, A. R., Martinez, G. A., Chaves, A. R. and Civello, P. R. 2006. Effect of heat treatment on strawberry fruit damage veoxidative metabolism during storage. *Postharvest Biology and Technology* 40, 116–122.

Wang, H., Cao, G. and Prior, R. L. 1996. Total antioxidant capacity of fruits. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 44, 701–705.

Wang, H., Cao, G. and Prior R. L. 1997. Oxygen Radikal Absorbing Capacity of Antocyanins. *Journal Agricultural Food Chemistry*, 45, 304-309.

Wang, S. Y. and Jiao, H. 2000. Scavenging Capacity of Berry Crops on Superoxide Radicals, Hydrogen Peroxide, Hydroxyl Radicals and Singlet Oxygen. *Journal Agricultural Food Chemistry*, 48, 5677-5684.

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

Wang S. Y. and Stretch A. W. 2001. Antioxidant Capacity in Cranberry is Influenced by Cultivar and Storage Temperature. *Journal Agricultural Food Chemistry*, 49, 969-974.

Wang, S. Y. and Zheng, W. 2001. Effect of Plant Growth Temperature on Antioxidant Capacity in Strawberry. *Journal Agricultural Food Chemistry*, 49, 4977-4982.

Wang, S. Y. W. and Zheng, G. J. Galletta, 2002. Cultural System Affects Fruit Quality and Antioxidant Capacity in Strawberries. *Journal Agricultural Food Chemistry*, 50, 6534-6542.

Wang, W. and Xu, S. 2007. Degradation kinetics of anthocyanins in blackberry juiceve concentrate. *Journal of Food Engineering*, 82, 271–275.

Wesche-Ebeling, P. and Montgomery, M.W. 1990. Strawberry Polyphenoloxidase: Its Role in Anthocyanin Degradation. *Journal of Food Science*, 55, 731-734.

Wiel, A., Golde, P. H. M. and Hart, H. Ch. 2001. Blessing of the grape. *European Journal of Internal medicine*, 12, 484-489.

Withy, L. M., Nguyen, T. T., Wrolstad, R. E. and Heatherbell, D. A. 1993. Storage Changes in Anthocyanin Content of Red Raspberry Juice Concentrate. *Journal of Food Science*, 58, 190-192.

Wrolstad, R. E., “Anthocyanins”, Lauro, G. J. and Francis, F. J. 2000. *Natural Food Colorants*, Marcel Dekker Inc., USA. 237-252.

Zafra-Stone, S., Yasmin, T., Bagchi, M., Chatterjee, A., Vinson, J. A. and Bagchi, D. 2008. Berry anthocyanins as novel antioxidants in human health and disease prevention. *Molecular Nutrition and Food Research*, 51, 675–683.

Zabetakis, I. and Holden, M. A. 1997. Strawberry Flavor: Analysis and Biosynthesis. *Journal of Food Science and Agricultural*, 74, 421-434.

Zabetakis, I., Leclerc, D. and Kajda, P. 2000. The effect of high hydrostatic pressure on the strawberry anthocyanins. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 48, 2749–2754.

Zheng, W. and Wang, S. Y. 2003, Oxygen Radical Absorbing Capacity of Phenolics in Blueberries, Cranberries, Chokeberries and Lingonberries, *Journal of Agricultural Food Chemistry*, 51, 502-509.

Zheng, Y., Wang, S. Y., Wang, C. Y. and Zheng, W. 2007. Changes in strawberry phenolics, anthocyanins and antioxidant capacity in response to high oxygen treatments. *Food Science and Technology*, 40, 49-57.

Zurawicz, E. 1989. Problems of Breeding Late Ripening Strawberry Cultivars in Poland. *Acta Horticultural*, 265, 153-161.

7. ÖZGEÇMİŞ

İsim, Soyisim : Deniz ÖZŞEN

Sürekli Adres : Pazarkapı Mah. Tophane Haman Sok. No: 7 D: 6
Moloz / TRABZON

Son aldığı derece ve yılı : Lisans, 2007

Doğum Yeri ve Yılı : Araklı / Trabzon, 1984

Orta Öğretimi : Tevfik Serdar Anadolu Lisesi, Trabzon, 2002

<u>Üniversite Öğretimi</u>	<u>Yıllar</u>	<u>Aldığı Derece</u>
Ondokuz Mayıs Üniversitesi	2003 - 2007	Lisans

Anabilim Dalı : Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

Yayınları : Yok

Çalışma Hayatı : Hazır yemek sektöründe dört sene üst düzey yöneticilik