



TÜRKİYE CUMHURİYETİ
ADANA ALPARSLAN TÜRKER BİLİM VE TEKNOLOJİ
ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

FARKLI FERMANTASYON YÖNTEMLERİNİN KAPARİLERDEKİ
(*Capparis spinosa*) BİYOAKTİF BİLEŞENLER ÜZERİNE ETKİLERİ

ÖZGE AKSAY
YÜKSEK LİSANS



TÜRKİYE CUMHURİYETİ
ADANA ALPARSLAN TÜRKEŞ BİLİM VE TEKNOLOJİ
ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

FARKLI FERMANTASYON YÖNTEMLERİNİN KAPARİLERDEKİ
(*Capparis spinosa*) BİYOAKTİF BİLEŞENLER ÜZERİNE ETKİLERİ

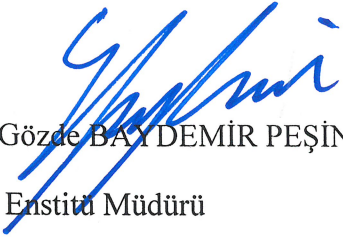
ÖZGE AKSAY
YÜKSEK LİSANS

DANIŞMAN
Prof. Dr. Haşim KELEBEK

ADANA 2019

FARKLI FERMANTASYON YÖNTEMLERİNİN KAPARİLERDEKİ (*Capparis Spinosa*) BİYOAKTİF BİLEŞENLER ÜZERİNE ETKİLERİ

Adana Alparslan Türkeş Bilim ve Teknoloji Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Anabilim Dalında Özge AKSAY tarafından tamamlanan Yüksek Lisans Tezi onaylanmıştır.


Doç. Dr. Gözde BAYDEMİR PEŞİNT

Enstitü Müdürü


Prof. Dr. Haşim KELEBEK

Anabilim Dalı Başkanı


Prof. Dr. Haşim KELEBEK

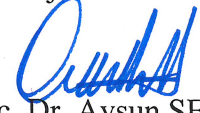
Danışman

Tez Jürisi


Prof. Dr. Haşim KELEBEK

Adana Alparslan Türkeş Bilim ve Teknoloji Üniversitesi


Prof. Dr. Serkan SELLİ
Çukurova Üniversitesi


Doç. Dr. Aysun ŞENER GEDÜK
Adana Alparslan Türkeş Bilim ve Teknoloji
Üniversitesi

Tez Savunma Tarihi

26.10.2019

Bu tezde yer alan tüm bilgilerin akademik kurallara ve etik davranışa uygun olarak elde edildiğini ve sunulduğunu beyan ederim. Ayrıca, bu kuralların ve davranışların gerektirdiği şekilde bu çalışmaya özgün olmayan tüm bilgiler için atıf verdiğimi ve kaynak gösterdiğimi beyan ederim.

[İmza]

Özge AKSAY

ÖZET

FARKLI FERMANTASYON YÖNTEMLERİNİN KAPARİLERDEKİ (*Capparis spinosa*) BİYOAKTİF BİLEŞENLER ÜZERİNE ETKİLERİ

Özge AKSAY

Yüksek Lisans, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Haşim KELEBEK

Temmuz 2019, 55 sayfa

Bu çalışmada fermantasyon işleminin kapari (*Capparis spinosa* L.) tohum ve meyvelerin fenolik profili ve antioksidan aktivitesi üzerine etkileri belirlenmiştir. Fenolik bileşikler, yüksek performanslı sıvı kromatografisine bağlı elektrosprey iyonizasyon kütle spektrometresi (HPLC-DAD-ESI-MSⁿ) kullanılarak belirlenmiştir. Öte yandan, kapari tohum ve meyvelerinin şeker ile antioksidan potansiyelleri (DPPH ve ABTS metotları kullanılarak) ayrıntılı olarak incelenmiş, pH, titrasyon asitliği, tuz, renk analizleri yapılmıştır. Tohum ve meyvedeki toplam fenolik madde içeriği sırasıyla 1708-2196, 515-1133 mg/100 g arasında olduğu belirlenmiştir. Tohum ve meyvede antioksidan kapasitenin DPPH yöntemiyle yapılan sonuçlarının sırasıyla, 16-21, 11-15 µM Trolox /kg ve ABTS yönteminde ise 23-26, 8-18 µM Trolox /kg aralığında değiştiği saptanmıştır. Fermantasyon işlemine bağlı olarak tohum ve meyvede toplam fenolik madde miktarı ve antioksidan kapasitenin azaldığı saptanmıştır. Kapari tohum ve meyvelerinde sakkaroz, fruktoz ve glikoz olmak üzere 3 farklı şeker belirlenmiştir. Bunların toplam miktarı tohumlarda 3.30-5.74 g/kg arasında, meyvede ise 3.64-12.40 g/kg değişmiştir. Fermantasyona bağlı olarak şekerlerin miktarı önemli ölçüde azalmıştır. Kapari tohum ve meyvelerinde toplam 19 adet fenolik bileşik tanımlanmıştır. Taze kapari tohumunda 16, taze kapari meyvesinde 15 adet fenolik bileşen bulunmuştur. Taze tohumda bulunan baskın bileşikler, kuersetin-3-O-rutinozit, kaempferol-3-O-rutinozit, kaempferol-3-O-glikozit, taze meyvede bulunan baskın bileşikler, p-kumarik asit, kuersetin-3-O-rutinozit, kaempferol-3-O-rutinozit olarak bulunmuştur. Kuersetin-3-O-rutinozit (rutin) bileşiği, tohum ve meyvedeki en baskın fenolik bileşik olup sırasıyla, 367-17 mg/100 g olarak bulunmuştur. Fermantasyona bağlı olarak salamura ve tuzlama yöntemiyle çalışılan tohum ve meyvelerde taze tohum ve meyveye ek olarak izoramnetin bileşiği saptanmıştır.

Fermantasyona bağlı olarak hem tohum hem meyvede kuersetin ve kaempferol bileşikleri önemli miktarda arttığı görülmüştür. Kapari tohumlarındaki toplam fenolik madde miktarının meyveye oranla daha yüksek olduğu ve fermantasyon işlemine bağlı olarak fenolik madde miktarının önemli ölçüde azaldığı saptanmıştır. Kuru tuzlama yöntemiyle üretilen kapari tohum ve meyvelerinde kayıplar daha düşük düzeylerde olmuştur.

Anahtar Kelimeler: Kapari, fenolik bileşikler, antioksidan kapasite, fermantasyon, *Capparis spinosa*, LC-DAD-ESI-MS/MS



ABSTRACT

THE EFFECT OF DIFFERENT FERMENTATION METHODS ON BIOACTIVE COMPONENTS OF CAPERS (*CAPPARIS SPINOSA*)

Özge AKSAY

M.Sc., Department of Food Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Hasim KELEBEK

July 2019, 55 pages

In this work, phytochemical profile and antioxidant activity of caper (*Capparis spinosa* L.) before and after a fermentation process will be determined. The phytochemical profiles will be evaluated by high-performance liquid chromatography with UV and electrospray ionization mass spectrometry detection (HPLC-DAD-ESI-MSⁿ). In addition to this, sugar contents and antioxidant (by using DPPH and ABTS methods) potentials, pH, titratable acidity, salt analysis of caper buds and fruits will be explored. The total phenolic content of bud and fruit was determined between 1708-2196, 515-1133 mg / 100 g. Antioxidant capacity potential of caper buds and fruits were determined by DPPH and ABTS methods. The results of the antioxidant capacity of seed and fruit were determined by DPPH method in 16-21, 11-15 µM Trolox / kg and ABTS method in 23-26, 8-18 µM Trolox / kg, respectively. It was found that total phenolic content and antioxidant capacity of bud and fruit decreased depending on fermentation process. Three different sugars were determined in sucrose, fructose and glucose in caper buds and fruits. Their total amount changed between 3.30-5.74 g / kg in buds and 3.64–12.40 g / kg in fruit. The amount of sugars decreased significantly due to fermentation. A total of 19 phenolic compounds were identified in cappers buds and fruits. 16 in fresh caper buds and 15 in fresh caper fruit phenolic compounds were found. The predominant compounds were found in fresh bud, quercetin-3-O-rutinoside, kaempferol-3-O-rutinoside, kaempferol-3-O-glycoside, in fresh fruit, as p-coumaric acid, quercetin-3-O-rutinoside, kaempferol -3-O-rutinoside. The quercetin-3-O-rutinoside composite (rutin) was the predominant phenolic compound in bud and fruit and was found as 367-17 mg / 100 g, respectively. In addition to the fresh bud and fruit, isorhamnetin compound was determined in the buds and fruits studied by brine and salting method depending on fermentation. It was observed that quercetin and kaempferol compounds increased significantly in both bud and

fruit depending on fermentation. It was found that total amount of phenolic content in caper buds was higher than fruit and amount of phenolic content decreased significantly depending on fermentation process. The losses that in caper buds and fruits produced by dry salting were lower.

Keywords: Capparis, phenolic compounds, antioxidant capacity, fermentation, *Capparis spinosa*, LC-DAD-ESI-MS/MS



TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyunca, araştırma konumum belirlenmesinde, deneysel çalışmamın yürütülmesinde değerli fikirleri ile bana yol gösteren, beni yönlendiren, manevi desteğini benden esirgemeyen tez danışmanım sayın hocam Prof. Dr. Haşım Kelebek'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tez jürimde bulunan sayın Prof.Dr. Serkan SELLİ ve sayın Doç.Dr. Aysun ŞENER GEDÜK hocalarıma değerli bilgi ve görüşleri için teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmalarım sırasında yardımlarını ve çalışmam boyunca manevi desteğini benden esirgemeyen sayın Arş. Gör. Sevgin DIBLAN hocama teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmam boyunca her zaman yanımda olan, manevi desteğini benden esirgemeyen sevgili arkadaşım Ceren İLĞAZ'a teşekkür ederim.

Her zaman yanımda, manevi destekleri hep üzerimde olan canım eşim Kerim Emre AKSAY'a ve canım aileme çok teşekkür ederim.

Bu tez 18332008 projesi numarası ile Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından desteklenmiştir. Yüksek lisans projemizi destekleyerek uygun şekilde yürütülmesini sağlayan Adana Alparslan Türkeş Bilim ve Teknoloji Üniversitesi BAP birimine ve çalışanlarına teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

İÇİNDEKİLER	ix
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	xi
TABLolar LİSTESİ	xii
KISALTMALAR	xiii
1. GİRİŞ	1
1.1. Konu ve Kapsam	2
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	4
3. MALZEME VE YÖNTEM	16
3.1. Materyal.....	16
3.2. Kimyasallar	16
3.3. Yöntem	16
3.3.1. Genel bileşim analizleri	18
3.3.2. Tuz Analizi	18
3.3.3. Renk Analizleri	18
3.3.4. Toplam Fenolik Madde Analizi	19
3.3.5. Şeker Tayini	20
3.3.6. Fenolik bileşiklerin HPLC ve LC-MS ile analizleri	22
3.3.7. Antioksidan Kapasite Analizleri	23
3.3.8. Sonuçların Değerlendirilmesi ve İstatistiksel Analizler	25
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	26
4.1. Taze ve Fermente Kaparilerin Genel Bileşimleri	26
4.1.1. Taze ve Fermente Kaparilerin Fenolik Madde Miktarları	26
4.1.2. Taze ve Fermente Kaparilerin Antioksidan Kapasite Potansiyelleri.....	28
4.1.3. Taze ve Fermente Kaparilerin Şeker Analiz Sonuçları	28
4.1.4. Taze ve Fermente Kaparilerin Renk Analiz Sonuçları.....	29
4.1.5. Taze ve Fermente Kaparilerin pH , Titrasyon asitliği ve Tuz Analiz Sonuçları.....	31
4.2. Kapari Tohum ve Meyvelerinin Fenolik Bileşimlerindeki Değişim.....	32
4.2.1. Fenolik Asitler.....	35
4.2.2. Flavanoller	36
4.2.3. Flavonoller	37

5. SONUÇLAR	44
KAYNAKLAR	46
ÖZGEÇMİŞ	55



ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1. Kapari(<i>Cappari spinosa</i>) Meyvesi	1
Şekil 3.1. Kaparilerin fermantasyon aşamaları	17
Şekil 3.2. Denemelerde kullanılan kapari tohum / meyveleri	18
Şekil 3.3. Renk analizlerinde kullanılan kapari örnekleri	19
Şekil 3.4. Gallik asit kalibrasyon eğrisi.....	19
Şekil 3.5. Sakkaroz kalibrasyon eğrisi	21
Şekil 3.6. Glikoz kalibrasyon eğrisi	21
Şekil 3.7. Fruktoz kalibrasyon eğrisi.....	21
Şekil 3.8. Analizlerde kullanılan HPLC cihazı	22
Şekil 3.9. DPPH ve ABTS yöntemlerinde ölçüm yapılan örnekler	24
Şekil 3.10. DPPH yönteminde Trolox ile elde edilen kalibrasyon eğrisi	24
Şekil 3.11. ABTS yönteminde Trolox ile elde edilen kalibrasyon eğrisi	25
Şekil 4.1. Kapari tohumlarına ait LC-MS/MS ile kaydedilen kromatogram	34
Şekil 4.2. Kapari meyvelerine ait LC-MS/MS ile kaydedilen kromatogram	35
Şekil 4.3. p-Kumarik aside ait LC-MS/MS ile kaydedilen spektrum	36
Şekil 4.4. Kateşine ait LC-MS/MS ile kaydedilen spektrum	37
Şekil 4.5. Kuersetine ait LC-MS/MS ile kaydedilen spektrum	38
Şekil 4.6. İzoramnetine ait LC-MS/MS ile kaydedilen spektrum	38
Şekil 4.7. İki ana bileşen için fenolik bileşiklerin PCA sonuçları	43

TABLÖLAR LİSTESİ

Tablo 4.1. Taze ve fermente tohum ve meyvelerin genel bileşimleri	27
Tablo 4.2. Taze ve fermente tohum ve meyvelerin pH, titrasyon asitliği ve tuz bileşimleri ...	31
Tablo 4.3. Kaparilerdeki fenolik bileşiklerinin alıkonma zamanı (Rt), dalga boyu (DAD), ve LC-DAD-ESI-MSn kullanılarak elde edilen kütle spektral veriler.....	33
Tablo 4.4. Kapari tohum ve meyvelerin fenolik bileşimleri (mg/100 g)	39



KISALTMALAR

ABTS	: 2,2'-azino-bis (3-ethylbenzothiazoline-6-sulphonic acid)
DAD	: Diyot Array Detektör
DPPH	: 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl
FLVs	: Flavonoller
FRAP	: Ferrik iyon indirgeme antioksidan parametresi
G	Gram
Gli	: Glikozit
HPLC	: Yüksek performanslı sıvı kromatografisi
LAB	: Laktik asit bakterileri
LC-DAD-ESI-MS/MS	: Triple Quadrupole kütle spektroskopili yüksek performanslı sıvı kromatografisi
RID	: Refraktif İndeks Detektörü (Kırma İndisi Detektörü)
Trolox	: (+/-) 6-hidroksi-2,5,7,8-tetrametil-kroman-2-karboksilik asit
QS	: Antiquorum algılama
NF-κB	: Nükleer faktör-kappa B
SEAP	: Plasental Alkalın Fosfataz
RP-HPLC	: Ters Faz Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi
FRAP	: Ferrik İndirgeyici Antioksidan Gücü
TEAC	: Troloks Eşdeğerliği Antioksidan Kapasite Yöntemi
MTT	: 3- [4,5-dimetiltiyazol-2-il] -2,5-difeniltetrazolyum bromür
STZ	: Streptozotosin
H-TAA	: Hidrofilik antioksidan aktivite
L-TAA	: Lipofilik antioksidan aktivite

1. GİRİŞ

Kapari, *Capparidaceae* familyasına dahil olan türlere verilen genel isimdir. Tıbbi ve aromatik bitkiler grubunda olan bu bitkinin, dünyada 350'den fazla çeşidi bulunmaktadır. Bu bitki dünyanın tropik veya yarı tropik özellik gösteren birçok iklim kuşağında yetişmektedir. Ekonomik olarak büyük bir öneme sahip olan kaparinin sahip olduğu yüksek besin içeriği ve eşsiz aromasından dolayı fermente olarak tüketimi hızla artmaktadır. *Capparis spinosa*, bu familyada bulunan türler arasında en büyük ticari öneme sahip olan çeşittir. Kapari, sert iklim koşullarına oldukça dayanıklı bir bitkidir ve Akdeniz merkez olmak üzere dünyanın birçok farklı bölgesinde doğal olarak yetişebilmektedir. Dünyada üretim potansiyeli açısından öne çıkan ülkeler İspanya, İtalya, Fas ve Türkiye'dir (Pulido ve ark., 2005).

Yapılan çalışmalarda, *Capparis spinosa*'nın tohumlarının antioksidan kapasitesi, besleyici özelliklerinin ve fenolik bileşiminin oldukça yüksek olduğu bildirilmiştir. Fenolik bileşiklerin antioksidan aktivite gösteren temel fizikokimyasal gruplar arasında yer almasından kaynaklı olarak fenolik bileşenlerce zengin gıdalar günlük beslenmemizdeki önemi giderek artmaktadır. Bu bileşikler biyolojik özellikleri ve serbest radikalleri bağlama potansiyeli nedeniyle oldukça büyük bir öneme sahiptir (Bhoyar ve ark., 2018).



Şekil 1.1. Kapari (*Capparis spinosa*) Meyvesi

Meyve ve sebzelerin laktik asit fermentasyonu ile muhafaza edilmesi uzun yıllardır uygulanan, bir gıda koruma yöntemidir. LAB tarafından gerçekleştirilen laktik asit fermentasyonu sonucu üretilen fermente gıda ürünleri arasında turşu önemli bir yere sahiptir

(Tokatlı ve ark., 2012). Turşu, hıyar ile özdeşleşmiş bir terim olmakla birlikte, laktik asit fermentasyonu ile dayanıklı hale getirilen tüm fermente sebzeler için kullanılmaktadır. Hıyar dışında, ülkemizde turşu üretiminde en yaygın olarak kullanılan sebzeler arasında lahana, yeşil biber, yeşil domates ve havuç yer almaktadır (Çetin, 2011; Kabak ve Dobson, 2011). Özellikle son yıllarda kapari üzerine sınırlı sayıda çalışmalar yapılmaya başlanmıştır. Bitkisel kökenli bu substratların doğal mikroflorasında, laktik asit fermentasyonunu gerçekleştiren LAB'nin yanı sıra *Pseudomonas*, *Erwinia* ve *Enterobacter* türlerine ait bozulma yapan aerobik bakteriler, maya ve küfler gibi arzu edilmeyen mikroorganizmalar da yer almaktadır (Breidt ve ark., 2013). Ancak, fermentasyonun başlangıcında sayıları oldukça düşük olan LAB, yüksek tuz konsantrasyonu, yüksek asitlik ve düşük pH (<4.5) ile karakterize edilen koşullara dayanabildiklerinden, endojen mikroflorayla rekabete girerek ortama hakim olurlar. Bu zorlu ortam koşullarında koliform grubu bakteriler, *Pseudomonas*, *Bacillus*, *Clostridium* ve LAB dışındaki diğer mikroorganizmalar inhibe olurlar (Hutkins, 2006). Turşu üretiminde LAB'nin ortama hakim olması için su aktivitesi, sıcaklık, anaerobik ortam, tuz konsantrasyonu ve asitlik gibi uygun çevresel koşullar ayarlanırken, istenmeyen mikroorganizmaların gelişimi engellenmiş olur (Russo ve ark., 2016).

1.1. Konu ve Kapsam

Capparis spinosa Akdeniz mutfağındaki tıbbi ve aromatik özellikler gösteren ve dünyada oldukça geniş bir alanda doğal olarak yetişen bir bitkidir. Tıbbi amaçlarla kaparinin kullanımı M.Ö. 2000 yıllarında Sümerlere kadar dayanmaktadır. Benzer şekilde Roma ve Antik Yunanistan'da da tıbbi amaçlarla kullanıldığına ilişkin kaynaklar bulunmaktadır. Günümüzde kapari bitkisinin fermente edilmiş tohumları salatalarda, et ürünlerinde, makarnalarda peynir veya zeytinlerle birlikte kullanılmaktadır (Jiménez-López ve ark., 2018).

Kapari bitkisinin en çok tüketilen kısmı çiçek açmadan hemen önce toplanan tohumlarıdır. Kapari tohumları ticari olarak piyasaya sürülmek amacıyla toplandıktan sonra tuza yatırılmakta ve daha salamura suyu ilave edilerek fermente edilmektedir. Fermentasyon taze kapari bitkisinin yapısında bulunan buruk tadın giderilmesi ve raf ömrünün uzatılması için uygulanmaktadır. Kaparinin bu buruk aromasından sorumlu olan bileşikler mono ve seskuiterpenlerdir. Fermentasyon sırasında terpen bileşikleri mikroorganizma aktivitesi ile parçalanmaktadır. Bu nedenle terpenler tarafından karakterize edilen herhangi bir fermente ürün bulunmamaktadır.

Laktik asit bakterileri (LAB) çeşitli fermente gıdaların üretiminde kullanılan endüstriyel açıdan önemli mikroorganizmalardır. Bu mikroorganizmalar ortamındaki karbonu metabolize ederek ara ürün olarak laktik asit üretmektedirler. LAB'nin bu özellikleri gıda hammaddelerinde asitliğin yükselmesine yol açarak gıdaların raf ömrünü uzatmakta ve çeşitli yeni tad ve aromadaki gıdaların üretimini mümkün kılmaktadır. LAB asit oluşturmalarının yanı sıra gıdalarda starter kültür olarak kullanıldıklarında tat, doku, besleyici değer gibi bazı ürün karakteristiklerine de katkıda bulunmaktadır (Kleerebezem ve Hugenholtz, 2003).

LAB fermentasyon sırasında oluşan ana ürünün (laktik asit) yanında fermente ürünlerin tatlarına ve aromalarına ve diğer duyuşsal özelliklerine etki eden asetik asit, asetaldehit, etanol, diasetil, eksopolisakkarit ve seker alkoller gibi yan ürünleri de üretirler (Hylckama ve ark., 2007; Hugenholtz ve ark., 1999). LAB gelişim ortamında oksijene ihtiyaç duymaması, karbondioksit ve tuza tolerans gibi özelliklerinden dolayı çeşitli zeytin ve turşular gibi bitki kökenli çeşitli gıdaların fermentasyonunda (zeytinlerde ve tursularda) yaygın olarak kullanılmaktadır.

Kapari bitkisinin yüksek antioksidan kapasitesi ve fenolik içeriğinin belirlenmesine yönelik yapılan sınırlı sayıda çalışma bulunmaktadır. Bu çalışmalarda fenolik bileşikler ve antioksidan kapasite üzerine yoğunlaşmıştır. Farklı bitki kısımlarının farklı fermentasyon yöntemlerine bağlı olarak fenolik bileşiklerdeki değişimlerinin LC-MS/MS ile karakterize edildiği, şeker ve biyoaktif özelliklerinin belirlendiği kapsamlı bir çalışma bulunmamaktadır.

Bu çalışmada ülkemizde doğal olarak yetişen *Capparis spinosa* çeşidinden elde edilen açmamış tohumlar ve meyveler salamura ve kuru tuzlama yöntemleriyle fermente edilmiş, elde edilen fermente ve taze kapari tohumlar ve meyvelerin sahip olduğu fenolik bileşikler LC-MS/MS cihazı ile ilk kez karakterize edilmiş ve fermentasyon işleminin fenolik bileşikler üzerine etkileri saptanmıştır. Çalışmada ayrıca, şekerlerdeki değişimler HPLC ile antioksidan potansiyeli ise ABTS ve DPPH yöntemleri ile tespit edilmiştir. Çalışmada incelenen tüm kriterler göz önüne alınarak, ülkemizin önemli zirai ürünlerinden birisi olan kapari tohum ve meyveleri fermente edilerek analiz edilip yapılan araştırmalar uluslararası düzeyde yapılan çalışmalarla kıyaslanarak kapari tohumlarının karakteristik özellikleri saptanmıştır.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Günümüzde yapay antioksidan maddelerin neden olduğu yan etkilerden dolayı antioksidanlarca zengin olan doğal ürünlerin tüketimi gün geçtikçe artmaktadır. Kaparide zengin besleyici içeriği nedeniyle bu alanda ön plana çıkan ürünler arasında yer almaktadır. Tüketiciler kapari tohumlarını genellikle fermente olarak tüketmektedir. Bu ürünün kalitesini oluşturan ve tüketici tercihinin etkileyen en önemli unsurlardan birisi fenolik bileşiklerdir. Ancak kaparinin fenolik bileşik içeriklerini konu alan çalışmalar oldukça azdır. Fenolik bileşikler antioksidan özellik gösteren temel bileşiklerdendir ve konsantrasyonu antioksidan kapasiteyle doğru orantılıdır. Antioksidanlar serbest radikallerin vücutta oluşturduğu etkileri azaltmakta ve bağışıklık sistemini kuvvetlendirmektedir. Bu nedenle kapari günümüzde gıda takviyesi olarak da kullanılmaktadır.

Özcan (1999) taze ve salamura kapari meyvelerinin fiziksel, kimyasal özellikleri ve yağ asitleri bileşimini incelediği çalışmada, taze kapari meyvelerinde su % 82.70, kuru madde % 17.30, ham protein % 19.33, ham yağ % 4, indirgen şeker % 5.53, nişasta % 3.55, pH 4.32, Na 701.84 mg/kg, K 18898 mg/kg, P 6751 mg/kg, Cu 24.00 ppm, Fe 31.500 ppm, Mn 41.45 ppm, 4357.9 ppm iken, salamura kaparide su % 82.08, kuru madde % 17.92, ham protein % 5.83, ham yağ % 2.73, indirgen şeker % 1.5, nişasta % 1.90, pH 4.8, Na 72 mg/kg, K 16337 mg/kg, P 225 mg/kg, Cu 21.41 ppm, Fe 28.87 ppm, Mn 40.400 ppm, Zn 4227.6 ppm olarak bulmuştur. Genel olarak azalmaların bileşimce önemli bir kayıp olduğunu, nişasta ve indirgen şeker miktarındaki azalmanın laktik asit bakterilerinin asit oluşturabilmesi için bu kaynakları kullanmasından dolayı olduğunu ve suda çözünürlükteki değişimin meyvelerdeki çözünür maddelerin suya geçmesi nedeniyle olduğunu belirtmiş, beslenme açısından bu bileşiklerdeki azalmanın dezavantaj olarak düşünülebileceğini vurgulamıştır.

Rakhimova ve ark. (1978), Azerbaycan'da yetişen *C. spinosa*'nın yapraklarında % 0.02 alkaloit, % 1.68 indirgen şeker (glikoz), % 0.71 yağ, 70.8 mg/kg askorbik asit, iz miktarda iyot ve tanen; meyvelerinde % 0.074 alkaloit, % 0.083 glikozit, % 32.9 indirgen şeker, %3.75 yağ, % 23.75 reçine, % 14.1 asit, 68.8 mg/kg ve 135.5 mg/kg askorbik asit tespit etmişlerdir. Bitki ekstraktının ve uçucu fraksiyonunun fungusit ve bakterisit etkili olduğu, yaprak ve meyvede bu etkilerin daha yüksek bulunduğu belirtilmiştir.

Inocencio ve ark. (2000), tohumların işlenmesi ile meydana gelen değişimlerinin incelendiği çalışmada kapari tohumlarının flavonoid kompozisyonundaki değişim incelenmiştir.

Araştırmacılar; İspanya, Türkiye, Fas, İtalya ve Yunanistan'dan topladıkları ticari kapari örneklerinin flavonoid kompozisyonunu HPLC yöntemiyle analiz etmişlerdir. Çalışmada, rutini ana bileşen, kamferol-3-rutinoziti ise, ikinci temel bileşen olarak belirtmişler, tüm örneklerde; kamferol-3-ramnosilrutinozit, rutin, kamferol-3-rutinozit ve kamferol-3-glukozit'den oluşan genel bir profil saptandığını, ancak bu bileşenlerin bağıl oranlarının çeşide göre büyük bir değişim gösterdiğini ortaya koymuşlardır. İşlenmemiş ham örneklerde serbest aglikon formda kamferol ve kuersetin belirleyememelerine karşın, salamura ile beraber flavonoid glikozitleri 5.18 mg/g, aglikon formda ise 3.86 mg/g kamferol ve kuersetin saptamışlardır. Bu değer 10 g kapari 65 mg glikozid yapıda flavonoid veya 40 mg aglikon formda kuersetine denk geldiğini belirtmişlerdir.

Sharafi ve ark. (2017), *Capparis spinosa*'nın 3 farklı olgunlaşma aşamalarında (olgunlaşmamış - olgun - fazla olgunlaşmış) fenolik bileşiklerdeki değişimleri incelemiş ve aşamalara bağlı olarak bu bileşiklerde önemli ölçüde değişiklikler olduğunu saptamışlardır. Kapari meyvesindeki olgunluk arttıkça flavonlar, flavonollerin sırasıyla 0.72, 0.34 ve 0.22 mg kuersetin/g ve toplam flavonoid içeriğinin 7.20, 3.61 ve 3.51 mg kuersetin/g düştüğünü, toplam fenolik bileşik miktarını ve karbonhidrat miktarını arttırdığını, antioksidan aktivite değişiminde önemli değişiklik olmadığını rapor etmişlerdir.

Matthaus ve Özcan (2002; 2005), Türkiye'den topladıkları kaparilerde 12 farklı glikosinolat tanımlamış ve bu glikosinolatların yaklaşık %90'ının glikokaparin olduğunu vurgulamışlardır. Glikosinolat kompozisyonlarının *Capparis* tür ve bitki kısımlarına göre (yaprak, meyve, tohum) değişkenlik gösterdiğini, tohumun diğerlerine kıyasla daha yüksek olduğunu belirtmişlerdir.

Ramezani ve ark. (2008), yaptıkları çalışmada, İran'da yetişen *Capparis Spinosa*'nın yaprak, meyve ve çiçek kısımlarındaki rutin bileşiğini incelemişler ve 100 g kuru tozda sırasıyla, 61.09, 6.03 ve 43.72 mg rutin bulunduğunu tespit etmişlerdir.

Bonina ve ark. (2002), liyofilize edilmiş kapari tomurcuğunun *in vitro* ve *in vivo* koşullarda yüksek antioksidan kapasite gösterdiğini belirtmişlerdir. Fenolik bileşikler 65.13 mg/g ekstrakt, toplam kaempferol ve kuersetin türevleri sırasıyla %3.28, %2.52 oranlarında bulunduğunu ve çeşitli hidroksinamik asitlerden olan kafeik, ferulik, *p*-kumarik, sinamik asit bileşiklerinin ise sırayla 1.98, 2.42, 1.63, 0.75 mg/g dolayında bulunduğunu saptamışlardır.

Sanchez ve ark. (1992), farklı salamura konsantrasyonlarının (% 0, 4, 7 ve 10 NaCl), kapari meyvesinin fermantasyonu üzerine etkilerini incelemişlerdir. Çalışma sonucunda % 7 ve 10 konsantrasyonundaki salamuranın fermantasyonu engellediğini, sadece su ile muamele edilen ve % 4 salamuralı örneklerdeki gelişmenin ise aynı olduğunu saptamışlardır. Tamponlanmış örneklerin daha çok fermente olduğunu, son ürün depolamada en uygun tuz konsantrasyonu % 10 olarak rapor etmişlerdir.

Pulido ve ark. (2005), moleküler ve klasik yöntem kombinasyonu ile yapılan mikrobiyolojik çalışmada, kaparideki laktik asit fermantasyonunu izlemişlerdir. Geleneksel yöntemler izlenerek elde edilen sonuçlar neticesinde, laktik asit bakterilerinin bu fermantasyonda baskın olduğu, ayrıca *Enterobacteriaceae*'nin fermantasyonun 0.gününde tespit edildiği ancak 1. günden itibaren ortamdan kaybolduğu nedeninin ise, fermantasyonun ilk gününde meydana gelen 7.5 ile 4.37 arasındaki büyük pH düşüşü ve fermantasyon karışımının, fermantasyonun sonunda pH 3.55'e kadar devam eden pH düşüşünden kaynaklanmasına bağlamışlardır. Araştırmacılar, düşük pH'lı fermente kaparinin, nihai ürünün güvenliğini ve uygun bir şekilde korunmasını sağlayan temel faktör olduğunu belirtmişlerdir.

Capparis cinsinin özellikle yaprak, tohum ve meyvelerinde, izotiyosiyanat glikozitleri (alifatik glukozinolatlar) baskındır ve başlıcası da % 0.3 gibi fazla miktarda bulunan glukoparindir (Kjaer ve Thomsen 1963).

Salamura kaparinin aroma bileşikleri GC-MS ile tespit edildiği çalışmada, sülfidler, izotiyosiyanatlar ve benzeri uçucu bileşenler baskın olan grupları oluşturmuş; kükürt elementi (S8), işlenmiş bir gıdada ilk defa belirlenmiştir. Kükürt içeren moleküller ve ahududumsu bileşenler, kaparinin ana lezzet maddeleri olarak saptanmıştır (Brevard ve ark., 1992).

Arslan ve ark. (2007), farklı salamura koşulların denenerek optimum fermantasyon koşullarının belirlendiği çalışmada, salamuraya sitrik ve laktik asit eklenmesinin asitliği arttırdığı, küf ve maya üremesini geciktirdiğini, yüksek asitlik ve sertlik açısından küçük boyuttaki tohumların büyük tohumlara göre fermantasyon için daha ideal olduğunu bildirmişlerdir.

Sicilya'da yetiştirilen kaparilerinin biyoaktif özelliklerinin incelendiği çalışmada, 8.6 g Sicilya kaparisinde, 13.76 mg rutin bulunduğu saptanmıştır. Çalışmada ayrıca antikarsinojen fitokimyasalları olarak bilinen izotiyosiyanatlar, 42.14 µmol, toplam fenoller 4.19 mg ve

ABTS yöntemiyle ölçülen toplam antioksidan potansiyeli 25.8 µmol Trolox eşdeğeri olarak saptanmıştır (Tesoriere ve ark., 2007).

Yemiş (2008), kapari tohumlarının flavonoid kompozisyonlarını HPLC tekniği ile belirlendiği çalışmada, tohumlarda ana flavonoidin rutin olduğunu ve bunu miktarsal olarak kamferol-3-rutinozitin takip ettiğini saptamış olup, işlenmemiş ham tohumlarda başlangıçta iz miktarda saptanan kamferol-3-glukozit, prosesin 10. gününden itibaren tamamen parçalanmış ve kaybolduğunu belirtmiştir. Ham tohumlarda başlangıçta aglikon formda olan kamferol ve kuersetin gözlenmediğini, tohumların salamura ile işlenmesi ile ortaya çıkan kısmi asidik bir ortamda bu bileşenler saptandığını belirtmiştir. Kapari tohumlarının sahip oldukları yüksek flavonoid içeriği özellikle de rutin miktarı göz önüne alındığında, sağlık açısından değerli bir ürün olarak kabul edilebileceği sonucuna varmıştır.

Ticari kapari örneklerin fizikokimyasal özelliklerinin incelendiği bir çalışmada araştırmacılar, toplam fenolik bileşikleri miktarını 1151-2243 mg/100 g, rutin içeriğini 150-732 mg/100 g, toplam tokoferol içeriğini 700-2555 µg/100 g olarak tespit etmişlerdir (Tlili ve ark., 2010).

Akdeniz mutfağında yaygın olarak bulunan aromatik bitkilerden biri olan kapari 4 farklı ülkeden toplanarak fenolik ve antioksidan potansiyelinin incelendiği çalışmada, Türkiye'den alınan kaparilerin, fenolik bileşik içerikleri 1.306 mg/100 g taze ağırlıkta, rutin içeriği 223.82 mg/100 g taze ağırlık olarak saptanmıştır. Tüm örneklerde baskın tokoferol izomeri olarak α-tokoferol 1.251.21 mg/100 g taze ağırlık belirlenmiştir. (Tlili ve ark 2011).

Capparis spinosa'nın Antiquorum algılama (QS) olarak bilinen bakteri hücreleri arasındaki iletişimin, sinyal molekülleri tarafından sağlanması ve bu sayede bazı özel fonksiyonları belirlendiği ve antibiyofilm potansiyelinin incelendiği çalışmada, *C. spinosa*'nın metanolik ekstraktları kullanılmıştır. Çalışmada, 0.5-2 mg/mL'de anti-QS ve antibiyofilm aktivitesi gösterdiği, antibiyotiklere dirençli bakteriyel patojenlerin ortaya çıkardığı enfeksiyonlarını tedavi etmek amacıyla faydalanılabileceği sonucuna ulaşılmıştır (Abraham ve ark. 2011).

Kapari meyvesinden biyoflavonoid eldesi ile bu biyoflavonodlerin NF-kappa B aktivasyonunun yavaşlatılmasına etkisi üzerine yapılan çalışmada, 2 flavonoid, izoginkgetin, ginkgetin ve sakuranetin ilk kez tanımlanmış olup, bu bileşiklerin yanı sıra kaempferol-3-O-rutinozid ve kuersetin-3-O-rutinozid flavonoidleri de tanımlanmıştır. Kuzeybatı Çin'deki dört

bölgeden toplanan kapari meyvelerinin biyoflavonoid konsantrasyonlarının ölçümü yapılmış, kapari meyvelerinden elde edilen flavanodilerin anti-inflamatuar etkileri nükleer faktör-kappa B (NF-κB) aktivasyonunu ölçmek için tasarlanan plasental alkalın fosfataz (SEAP) rapörtör deneyi ile değerlendirilmiştir. İzoginkgetin ve ginkgetin, başlangıç ekranında 20 µM'de inhibe edici etkiler gösterirken, ginkgetinin etkisi, izoginkgetinin etkisinden çok daha büyük olduğu analiz edilmiştir. Bir doz-yanıt deneyinde, ginkgetinin IC50 değeri 7.5 µM olarak rapor edilmiş, bunun güçlü bir NF-κB inhibitörü olabileceğini ve in vivo çalışmalarda kullanılabilecek iyi bir potansiyele sahip olabileceği belirtilmiştir (Zhou ve ark., 2011).

Al-Soqeer (2011), *Capparis Spinosa*'nın sıçanlarda lipid peroksidasyonuna karşı etkilerinin araştırıldığı çalışmada, kaparinin önemli miktarda antioksidan bileşikler içerdiğini tespit etmiş, toplam antioksidan miktarını 115.66 µmol troloks/100 ml olarak belirtmiştir.

Bhoyar ve ark. (2011), Himalaya'nın dokuz farklı bölgesinde doğal olarak yetişen kaparilerin yapraklarının antioksidan ve fenollerinin incelendiği çalışmada antioksidan kapasite değerlerini ölçmek için DPPH, ABTS ve FRAP yöntemlerini kullanmışlardır. Çalışmada, ABTS değerlerinin DPPH değerleri ile orantılı olarak değişim gösterdiğini bildirmişlerdir. Araştırmacılar toplam fenolik madde içeriğinin ise 27.62-21.42 mg GAE/g kuru madde aralığında değiştiğini belirlemişlerdir.

Himalaya bölgesinden toplanan *Capparis spinosa* yapraklarının, çiçek tohumlarının, köklerinin ve meyvelerinin metanolik ekstraktındaki fitokimyasalların potansiyelin incelendiği çalışmada, en yüksek fenolik ve flavonoid içeriğinin yapraklarda 24.78 ve 5.69 mg GAE/g kuru ağırlık ve en düşük miktarın ise kurutulmuş meyvede 4.07 mg kuersetin eşdeğer/g kuru ağırlıkta bulunduğu belirlenmiş, DPPH ve ABTS'nin IC50 değerine göre sırasıyla yaprakta 0.050 ve 0.033 mg/ml, kurutulmuş kapari meyvesinde ise sırasıyla 0.097 ve 0.086 mg/ml olduğu belirtilmiş, flavonoidlerin antioksidan kapasiteyi etkileyebileceği sonucuna varılmıştır (Bhoyar ve ark., 2018).

Siracusa ve ark. (2011), Hırvatistan'da doğal olarak yetişen kaparilerin tohumları ve yapraklarının kurutulduktan sonra demlenmesiyle elde edilen çaylarda yapmış olduğu analizlerde; rutin, kaempferol-3-O-rutinozit ve izoramnetin-3-O-rutinozitin baskın flavonoidler olduğunu belirlemişlerdir. Ayrıca, sinnamolkuinik asit türevlerinin de diğer baskın fenolik bileşikler olduğu tespit edilmiştir.

Conforti ve ark. (2011), kapari çeşitleri üzerine bölge etkisini araştırdıkları çalışmada, örneklerin fenolik bileşik içerikleri ve antioksidan kapasitelerini incelemişlerdir. Yapılan çalışmada örneklerin antioksidan kapasiteleri arasında bölgeler bazlı istatistiksel yönden fark görülmezken fenol bileşikleri içeriğinin oldukça farklı olduğunu tespit etmişlerdir. Çalışmada, her iki bölge örneklerinde de baskın flavanoidin kuersetin olduğunu bu bileşiği 3,5-di caffe kuinik ve 4,5-di caffe kuinik bileşiklerinin izlediğini belirlemişlerdir.

Aliyazicioglu ve ark. (2013), yaptığı çalışmada, *C.spinosa* L'nin birçok fenolik bileşik içerdiğini analiz etmişler ve *C. spinosa* L'nin *in vitro* biyolojik aktivitelerini incelemişlerdir. On altı fenolik bileşen, ters faz yüksek performanslı sıvı kromatografisi (RP-HPLC) kullanılarak tanımlanmıştır. Toplam fenolik bileşikler, ferrik indirgeyici antioksidan gücü (FRAP) ve 2,2-difenil-1-pikrilhidrazil (DPPH) yöntemleri kullanılarak kaparilerin biyoaktif potansiyelini belirlemeye çalışmışlardır. Kaparilerde gentisik, sinapik, benzoik asit, protokateşik asit, protokateşik asit-aldehit, klorojenik asit, p-hidroksibenzoik asit, vanilik asit, kafeik asit, siring asit, vanilin, siringaldehit, p-kumarik asit, ferulik asit ve rosmarinik asit bileşiklerini tanımlamışlardır. Demir ve çinkonun, örneklerde yüksek seviyelerde bulunduğunu, *C. spinosa* L.'nin sağlığı korumak ve çeşitli hastalıklarla tedavisinde ve önlenmesinde kullanılabilecek iyi bir antioksidan ve mineral kaynağı olduğunu belirtmişlerdir.

Mansour ve ark. (2016), yaptığı çalışmada, *C.spinosa* yapraklarından etil alkol kullanılarak elde edilen ekstraktta toplam fenolik içeriğini 427.27 mg galik asit/g kuru madde, ABTS ve DPPH yöntemleri kullanılarak belirlenen antioksidan kapasitenin ise sırasıyla, 3.15 TEAC ve 7.41 IC50 değeri µg/mL olarak saptamışlardır, ayrıca flavonoid, antosiyanin içeriğine bakılmış bu bileşiklerin miktarı sırasıyla 57.93 mg kuersetin/g kuru madde, 4.81 mg siyanidin-3-glikozit cinsinden/g kuru madde olarak belirtilmişler, *C.spinosa* yapraklarının endüstri ve sağlık alanında doğal antioksidan olarak kullanılabileceğini rapor etmişlerdir.

Manikandaselvi ve ark. (2016), yaptığı derlemede, kapari bitkisinin antiromatizma, diüretik, antidiareal, gut, siyatik, epilepsi, diş ağrısı, baş ağrısı, ülser, balgam söktürücü, hemoroid ve göğüs hastalıkları gibi birçok hastalığın tedavisinde tıbbi kullanıma sahip olduğu, *C. spinosa*'nın çeşitli biyolojik aktiviteleri ve tıbbi özellikleri bilimsel olarak çeşitli çalışmalarla rapor edilmiştir. Çalışmada, kaparinin besinsel ve farmasötik potansiyele sahip olduğu için nutrasötik bir bitki olarak yetiştiriciliğinin yapılabilceği bildirilmiştir.

Francesca ve ark. (2016), fermantasyonun işleminin kapari meyvelerinin bileşimi üzerine etkilerini inceledikleri çalışmada, işlem görmemiş ve fermantasyona uğramış kaparilerde sırasıyla 21.08 ve 61.27 µg/g rutin tespit etmişler ve fermantasyonla birlikte tespit edilen kuersetinin aksine epikateşinin işlem görmemiş kaparide bulunduğunu ve kapari tohumlarının fenolik madde analizlerinin yapıldığı ilk çalışma olduğunu belirtmişlerdir. Ayrıca, kapari tohumlarının kapari meyvesinden daha fazla fenolik bileşik potansiyeline sahip olduğu, konsantrasyonlarının kapari meyvelerinde tespit edilen bileşiklerin kapari tohumlarında daha yüksek seviyelerde bulunduğunu tespit etmişlerdir.

Farklı bölgelerden sağlanan kapari meyvelerinin, antioksidan aktiviteleri (FRAP, ABTS, DPPH yöntemleri kullanılarak) değerlendirildiği bir çalışmada, toplam serbest fenolikler, toplam flavonoidler ve toplam karotenoidler incelenmiştir. FRAP yöntemiyle elde edilen antioksidan potansiyelin ortalama değeri 9.059 mmol Trolox eşdeğeri/kg taze ağırlık (TA) olarak saptanmıştır. DPPH ve ABTS yöntemleriyle bu potansiyel sırasıyla 6.131 ve 8.127 mmol Trolox eşdeğeri/kg TA olarak saptanmıştır. İnhibisyon değerleri ise DPPH ile yönteminde % 37.67 ve ABTS yönteminde % 31.29 olarak bildirilmiştir. Çalışmada, tohumun meyveye kıyasla daha yüksek bir antioksidan-antiradikal kapasiteye sahip olduğu ve bu kapasitenin daha çok hidrofobik bileşenlerle ilişkilendirildiği bildirilmiştir. Antioksidan kapasitelerin, toplam serbest fenolikler, toplam flavonoidler ve toplam karotenoidler ile yüksek korelasyonlu değiştiğinin belirlendiği, antioksidan özellikli fenolik bileşenleri dolayısıyla çeşitli hastalıkların tedavisinde kullanılabilecek tıbbi bir bitki olarak kaparinin göz önünde bulundurulması gereken bir bitki olduğu bildirilmiştir (Ameer ve ark., 2016).

Capparis spinosa kökü ekstraktlarının sıçanlarda eklem ağrısı üzerine akut etkisinin araştırıldığı çalışmada, *Capparis spinosa* ekstraktının, tek uygulamadan sonra romatoidartrit ve osteoartrit ile ilgili ağrıyı hafiflettiği, spesifik bir “fitokimyasal karışım” sayesinde sinerjik bir etki yaptığı belirtilmiştir (Maresca ve ark., 2016).

Mısır'da yetişen *Capparis spinosa* 'nın polifenolik ve kükürt içeriğinin araştırıldığı çalışmada, yağın ana bileşeninin metil izotiyosiyanat % 24.66 olduğu GC / MS analizi ile bulunmuştur. Hidroetanolik ekstrakt hem negatif hem pozitif modlarda LC-ESI-MS-MS ile incelenmiştir. Mirisetin, eriodictyol, sirsimaritin ve gallokateşin türevlerine ek olarak kuersetin, kaempferol ve isorhamnetin türevlerini içeren kırk iki bileşik tanımlanmış, kuersetin tetraheksosid dirhamnosid ve kaempferol diheksosid daha önce *Capparis* cinsinde tanımlanmadığı rapor

edilmiştir. Çalışmada ayrıca, kuinik asit, p-koumaroil kinik asit ve klorojenik asit gibi fenolik asitler de tanımlanmıştır. Hidroetanolik ekstraktın sitotoksik aktivitesinin değerlendirilmesi, üç insan kanser hücresi hattına (MCF-7; meme adenokarsinom hücreleri, Hep-G2; hepatoselüler karsinoma hücreleri ve HCT-116; kolon karsinoması) 3- [4,5-dimetiltiyazol-2-il]-2,5-difeniltetrazolyum bromür (MTT) tahlili kullanılarak yapılmıştır. IC50 değerleri 24.5, 24.4 oranları ile anlamlı etki göstermiştir ve standart bir sitotoksik ilaç olan Doksorubisin ile karşılaştırıldığında 11 g/ml olarak belirtilmiştir. *C. Spinosa* 'nın, nutrasötik araştırmalar için umut verici bir bitki olduğu rapor edilmiştir (Bakr ve ark., 2016).

Tunus'ta (*C.aegyptia*, *C. orientalis*, *C. ovata* , *C. sicula* , *C. spinosa* ve *C. zoharyi*) toplanan altı farklı tür kaparinin fenolik profili ve antioksidan aktivitelerinin araştırıldığı bir çalışmada, bu türlerin etanolik ve sulu yaprak ekstraktları, HPLC ile analiz edilmiştir ve türler arasında önemli değişkenlik gösteren 10 farklı bileşik tanımlanmıştır. Ayrıca, DPPH ve ABTS yöntemleri kullanılarak belirlenen antioksidan potansiyelin tüm türlerde yüksek olduğu bildirilmiştir. Kaempferol, *C. zoharyi*'nin etanol ekstraktında bulunmuş ve aynı şekilde sinamik asit ise yalnızca *C. aegyptia*'nın etanolik ekstraktında saptanmıştır. *Capparis spinosa* da ise dengeli bir toplam polifenol içeriği karakterize edilmiştir. Fenolik bileşikler ve antioksidan aktivite verileri arasında yüksek korelasyon verileri tespit edilmiş ve incelenen altı türün antioksidan aktiviteleri arasında net bir ayrım ortaya konulmuştur. Etanolik ekstraktlar için, üç parametrenin azalan değişiminde (TP, TF ve DPPH), *C. spinosa* diğer türlerden ayrılırken, sulu ekstraktlar için *C. zoharyi* ve *C. ovata* diğerlerinden ayrılmıştır (Yousfi ve ark, 2016).

Capparis spinosa meyvesi sulu ekstraktının streptozotosin (STZ) kaynaklı diyabetik sıçanlarda karaciğer metabolizması üzerindeki etkilerinin araştırıldığı çalışmada, kaparinin sulu ekstraktı, art arda 28 gün boyunca 20 mg / kg'lık bir dozda oral yoldan uygulanmış ve daha sonra normal ve STZ diyabetik sıçanlarda kan glikozu, lipid ve insülin seviyeleri üzerindeki etkileri karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. Ayrıca, kaparinin glukoneogenez ve hepatik lipid içeriğinin temel enzimlerinin ekspresyonu aktivitesi ve ekspresyonu üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Sonuçların, STZ diyabetik sıçanlarda kaparinin ekstraktının uygulanmasının kan glikoz seviyesini önemli ölçüde düşürdüğünü ve insülin seviyesi üzerinde önemli bir etkisinin olmadığı belirtilmiştir. Ek olarak, kaparinin, STZ diyabetik sıçanlarda kan ve karaciğer trigliseritini ve kolesterol içeriğini karaciğer dokularında glikoz-6-fosfat ve fosfoenolpiruvat karboksikazın mRNA ekspresyonunu ve enzim aktivitelerini

önemli ölçüde azalttığı rapor edilmiştir. Bulguların, kaparinin kan glikozu ve lipid düzeyleri üzerindeki yararını insülininden bağımsız bir şekilde gösterdiği rapor edilmiştir. Bu çalışma ayrıca kaparini dolaşımdaki trigliserit ve kolesterol seviyelerini azalttığı, ayrıca karaciğerde glukoneogenesisin doğrudan inhibisyonunun, bu bitkinin olası bir etki mekanizması olabileceğini düşündürmüştür. Kaparinin ayrıca karaciğer lipid içeriğini azalttığı için, kaparinin uygulamasının yararlı olabileceği rapor edilmiştir (Jalali ve ark., 2016).

Khatib ve ark. (2016), Suriye'deki *C. spinosa* bitki kökünün alkaloid içeriğini HPLC-DAD-MSⁿ tekniği ile karakterize etmişlerdir. Spermidin alkaloitlerini seçici bir şekilde geri kazanmak için kaynatma, hidroalkolik özütleme ve fraksiyonlama işlemleri uygulamışlardır. stakhidrin, birkaç izobarik kapparispin ve / veya kapparinin formunun serbest ve glikosile edilmiş formlarda ve bazı izodondonoparpin veya kodonokarpın izobariklerinin *C. spinosa* kökü ekstraktlarında monoglikozitler olarak bulunduğunu belirtmişlerdir. P-hidroksikumarik asit olarak ifade edilen spermidin alkaloitleri kurutulmuş köklerde 3.5 mg/g olarak saptamışlar ve ¹H NMR ile değerlendirilen stakhidrine ise kurutulmuş köklerde 12.5 mg/g olarak saptanmıştır. Genel olarak, hidroalkolik ekstraktan elde edilen toplam alkaloidlerin kaynatmaya nazaran iki katına çıktığı ve korteksteki stakhidrin ise neredeyse bütün kökte olduğundan iki kat arttığı rapor edilmiştir.

Mollica ve ark. (2017), hiperglisemik durumların tedavisi için *Capparis spinosa* L.'nin nutrasötik potansiyelini araştırmışlardır. Bu kapsamda taze yaprak ve tohumları ve tuzlu yaprak ve tohumlar kuru tozu elde etmek için işlenmiştir ve üzerinde bir dizi *in vivo* ve *in vitro* test gerçekleştirilmiştir. HPLC analizi için ve alfa amilaz ve alfa glikosidaz inhibisyon testleri için % 60 MeOH / H₂O ekstrakt elde edilmiştir. *In-vivo* anti-diyabetik etkiyi saptamak için, *Capparis spinosa* yaprağı ve tohumlarının kuru tozları, 28 günlük bir süre boyunca streptozosin kaynaklı diyabetik sıçanlara oral yoldan uygulanmıştır. Deneyin sonunda hayvanlardan lipid profili ve karaciğer / böbrek biyokimyasının değerlendirilmesi için kan alınmış, pankreas, karaciğer ve böbrekler genel histoloji için analiz edilmiştir. Sonuçlar, *Capparis spinosa* yaprağının veya tohumlarının düzenli olarak uygulanmasının, tüm biyokimyasal parametreleri normalleştirdiğini ve değişken organ koruma dereceleriyle karaciğer / böbrek hasarını tersine çevirdiğini bildirmişlerdir.

Tlili ve ark. (2015), Tunus'un farklı bölgelerinden alınan kapari tohumlarının fenolik profil ve antioksidan kapasitelerini incelemişler, toplam fenolik madde içeriğini 1.34 – 8.14 mg gallik

asit/g, toplam flavonoid içeriğini 4.71 – 72.79 mg kuersetin/g, 33.69 – 78.63 mg gallik asit/g olarak bulmuşlardır.

Tlili ve ark. (2017), yaptıkları çalışmada, *Capparis spinosa*, *Capparidaceae*'nin Akdeniz Havzası'nın tamamına yayılan, karaciğer ve böbrek hastalıkları gibi birçok hastalığın tedavisinde geleneksel olarak kullanılan bir bitki olduğunu belirtmişlerdir. Araştırmacılar, fitokimyasal içeriği ile ilişkili *Capparis spinosa* yapraklarının metanolik ekstraktının antioksidan, nefroprotektivan ve hepatoprotektif etkilerini incelemişlerdir. Toplam fenolik bileşenler, flavonoidler ve kondanse tanenlerin seviyelerini sırasıyla 23.37 mg GAE/g, 9.05 mg kuersetin/g ve 9.35 mg tanen/g olarak saptamışlardır. HPLC analizleriyle, rutin, resveratrol, kumarin, epikateşin, luteolin, kateşin, kaempferol, vanillik asit ve gallik asit olmak üzere dokuz bileşik saptanmıştır. Metanolik ekstraktın önemli antioksidan kapasite gösterdiği belirtilmiştir. Bu çalışma ile *C. spinosa*'nın böbrek ve karaciğer hastalıkları iyileştirmek için kullanımında olumlu sonuçlar verdiği, elde edilen verilerin önemli biyolojik potansiyeli ve avantajları olan *C. spinosa*'nın fitokimyasal bir kaynak olarak kullanılmasının faydalı olduğunu vurgulamışlardır.

El-Guendouz ve ark. (2017), yaptıkları çalışmada, *Capparis spinosa* bal ve propolisinin antioksidan özelliklerini ve kombine bal ve propolis uygulamalarının sıçanlarda idrar hacmi ve elektrolitlere etkisini incelemişlerdir. Çalışmanın sonucunda propolis ve *C. spinosa* balının, flavonoidlerce zengin polifenoller içerdiği ve propolisin, baldan daha yüksek antioksidan aktivite gösterdiği tespit edilmiştir. Balın önemli ölçüde idrar hacmini ve idrar elektrolit atılımını arttırdığı, propolisin idrar hacmi üzerinde önemli bir etkisi olmamasına rağmen, propolis ve balın birlikte uygulanması önemli diürezlere neden olduğunu, plazma elektrolitlerinde bal, propolis veya bunların birlikte kullanımı ile büyük bir değişiklik gözlenmediği saptanmıştır. Bal ve propolis antioksidan aktiviteye sahip olduğu ve propolis'te daha belirgin olan flavonoidler içeren polifenoller içerdiği belirtilmiştir. Balın tek başına veya propolis ile kombinasyon halinde önemli bir idrar söktürücü aktivitesi olduğu, propolis ve *C. spinosa* balının furosemid ile birlikte uygulanmasının diüretik etkisinin araştırıldığı ilk çalışma olduğunu belirtmişlerdir.

Vahid ve ark. (2017), konvansiyonel hipoglisemik ilaçların yanı sıra diyet ve şifalı bitkilerin diyabet üzerinde olumlu etkilerinin olduğunu bildirmiştir. Bu anlamda dünyanın farklı bölgelerinde (özellikle de Asya ve Afrika) yetiştirilen ve çok yıllık bir bitki olan *Capparis*

spinosa L., *Capparidaceae* familyasının sağlık üzerindeki olumlu etkileri dolayısıyla önemli bir antioksidan potansiyele sahip olduğu belirtilmiştir. Dünyanın farklı bölgelerinde, özellikle de Asya ve Afrika ölkelerinde yetiştirilen, bu bitki için antioksidan, antienflamatuar, antikanser, antimikrobiyal ve antidiyabetik etkiler gibi çok çeşitli biyolojik aktiviteler bildirilmiştir. Bu alışmada, *Capparis spinosa*'nın diyabet üzerine olumlu etkilerine odaklanılmıştır. Bazı alışmaların *C.spinosa*'nın antihiperglisemik ve hipolipidemik aktivitelerini gösterdiği belirtilmiştir. *C.spinosa*'nın antihiperglisemik etkilerinde yer alan varsayılan mekanizmalar, bağırsaktan karbonhidrat emiliminin azaltılmasını, karaciğerde glukoneogenezi inhibe etmeyi, dokular tarafından alımını arttırmayı ve beta hücre korumasını / yenilenmesini sağladığı, ayrıca fenolik bileşikler, flavanoidler, karotenoidler, tokoferoller ve terpenler gibi antioksidan fitokimyasalların hayvan modellerinde kardiyovasküler hastalıkları, karaciğer hasarı ve nefropatiyi iyileştirdiği belirtilmiştir. *C. spinosa*'nın antihiperjik ve hipolipidemik aktiviteleri ve diyabetik komplikasyonlar üzerindeki olumlu etkileri, diyabet yönetimi için iyi bir potansiyele sahip olduğunu. *C. spinosa*'nın diyabetik hastalar için avantajlarını ve dezavantajlarını tanımlamak için iyi tasarlanmış klinik çalışmalara ihtiyaç olduğunu vurgulamışlardır.

Fermantasyon işleminden önce ve sonra fitokimyasal profillerin HPLC-DAD-ESI-MS ile değerlendirildiği bir çalışmada (S1: ham kapari meyvesi, S2-S3: laboratuvar ortamında fermente edilmiş kapari meyveleri, S4-S5: ticari fermente edilmiş kapari meyveleri olmak üzere), toplam fenolik madde içeriği sırasıyla 6.5, 7.5, 11.1 mg GAE/g, toplam flavonid madde içeriği 2.42, 4.2, 4.6 mg kuersetin/g, ABTS 1.72, 1.92, 2.21 g Troloks/100 g, DPPH 0.98, 1.08, 1.48 g Troloks/100 g olarak saptanmış, fermantasyonla birlikte glikosinolatların parçalandığı, ve kuersetinin kısmi hidrolize olduğu, antioksidan potansiyelin az miktarda arttığı, epikateşin miktarının azaldığı belirtilmiştir. Fermantasyonun kapari meyvesinde olumlu bir etki bıraktığı, ürünün tadını geliştirdiği sonucuna varılmıştır (Jiménez-López ve ark., 2018).

Stefanucci ve ark. (2018), yaptıkları çalışmada, Fas, Türkiye ve İtalya'dan toplanan *C.Spinosa* tohumlarının biyolojik ve fenolojik parmak izlerinin ilk kez karşılaştırılmasını amaçlamışlar ve bu amaçla fenolik bileşik, yağ asitleri ve uçucu yağlar kromatografik tekniklerle araştırmışlardır. Çalışma kapsamında ayrıca antioksidan kapasite, serbest radikal süpürücü, metal şelatlama ve fosfomolibden analizleri yapılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre Fas'tan sağlanan örnekler en yüksek fenolik bileşen 19.94 mg gallik asit eşdeğer/g ekstrakt ve

antioksidan potansiyele sahip olduğu 172.50 mg troloks eşdeğeri/g ekstrakt, İtalya ve Türkiye’den sağlanan örneklerin izlediğı saptanmıştır. Ekstraktlarda baskın bileşen olarak rutin tespit edildiğı ve en yüksek rutin içeriğine İtalya’dan sağlanan örneklerin sahip olduğı belirlenmiştir.

Grimalt ve ark. (2018), İspanyol kapari çeşidinin fiziksel, kimyasal ve besleyici parametrelerinin ve biyoaktif bileşiklerin olgunluğa bağılı değişimi üzerine karşılaştırmalı bir çalışma yapmışlardır. Gelişim aşamalarında, karotenoidlerin sentezindeki bir artışla değil, a ve b'nin klorofillerinin kısmen parçalanmasıyla üretilen çok küçük değişikliklerle karakterize edilmiştir. Kapari meyvelerinin protein içeriğinde olgunluğa bağılı bir azalma olduğı tespit edilmiştir. H-TAA (hidrofilik antioksidan aktivite), L-TAA'nın (lipofilik antioksidan aktivite) yaklaşık iki katı bulunmuştur. Toplam fenollerin, toplam flavonoidlerin ve toplam flavonol bileşiklerinin miktarları, meyve gelişiminin tüm aşamalarında yüksek olduğı ve toplam fenollerin yaklaşık % 60'ını flavonoidler, flavonoidlerin % 60'ı flavonolların oluşturduğı saptanmıştır. Kapari sert ortamlara kayda değer bir adaptasyon kabiliyetine sahip ortak bir çok yıllık kserotik çalı olduğı ve bu meyvelerin mükemmel özellikleri göz önüne alındığında, iklim değişikliğine karşı dayanıklılığı nedeniyle yetiştiriciliğı için büyük ilgi gören bir tür olarak kabul edilebilir olduğı belirlenmiştir.

Bu çalışmada ülkemizde doğal olarak yetişen *Capparis spinosa* çeşidinden elde edilen açmamış tohumlar ve meyveler salamura ve kuru tuzlama yöntemleriyle fermente edilmiş, elde edilen fermente ve taze kapari tohum ve meyvelerin sahip olduğı fenolik bileşikler LC-MS/MS cihazı ile ilk kez karakterize edilmiş ve fermentasyon işleminin fenolik bileşikler üzerine etkileri saptanmıştır. Çalışmada ayrıca, şekerlerdeki değişimler HPLC ile antioksidan potansiyeli ise ABTS ve DPPH yöntemleri ile tespit edilmiştir.

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. Materyal

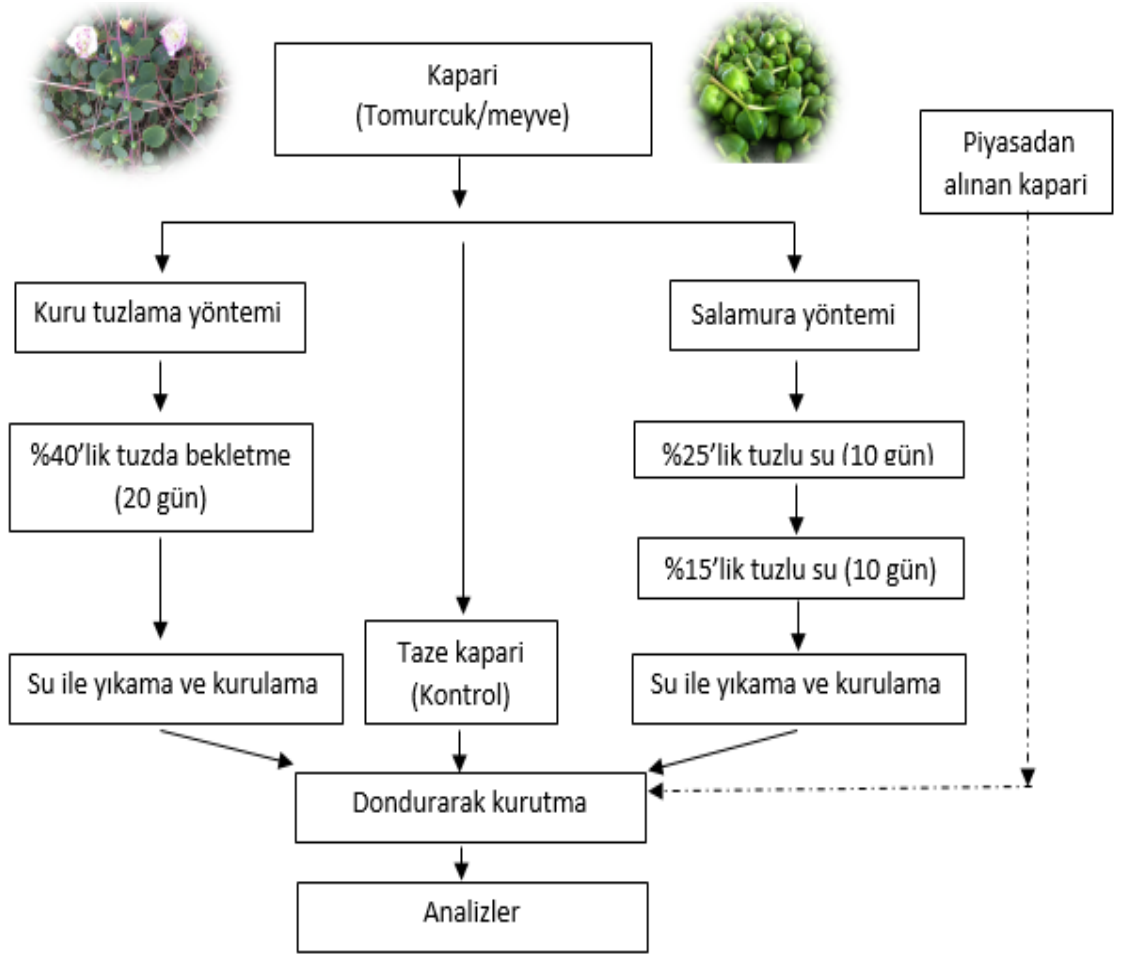
Bu çalışmada kullanılmış olan kapari tohumları ve meyveleri Adana ilinden 2018'in haziran ayında temin edilmiştir. Çalışmada ayrıca marketlerde satışı yapılan kapariler de ele alınarak çalışmamız kapsamında üretilen kapari meyve ve tohumları ile kıyaslamalar yapılmıştır.

3.2. Kimyasallar

Metanol (HPLC grade), formik asit, sodyum karbonat ve hidroklorik asit Merck (Darmstat, Almanya) firmasından; gallik asit, p-kumarik asit, ferulik asit, protokateşik asit, klorojenik asit, epikateşin, kuersetin, Folin-Ciocalteu, kafeik asit ve o-kumarik asit Sigma Chemical Co. (St. Louis, ABD) firmasından temin edilmiştir. ABTS [2,2 -azinobis-(3-etil-benzotiazolin-6-sülfonik asit)] ve Troloks ((+/-)-6-hidroksi-2,5,7,8-tetrametil-chroman-2-karboksilik asid) Sigma-Aldrich Chemical Co. (St. Louis, ABD) firmasından ve etanol Riedel de Haen Co. (Seelze, Almanya) firmasından temin edilmiştir. Elajik asit ve potasyum persülfat Fluka firmasından temin edilmiştir. HPLC'de mobil fazların hazırlanmasında deiyonize su kullanılmıştır. Standart çözeltiler ve diğer hassas çözeltiler günlük olarak hazırlanmıştır.

3.3. Yöntem

Denemelerde ortalama 3 kg kapari tomurcuğu ve meyvesi kullanılmıştır. Tohum ve meyvelerin salamura ve kuru tuzlama yöntemleriyle fermantasyonunda izlenen aşamalar Şekil 3.1'de verilmiştir. Çalışmada ayrıca piyasada satışa sunulan salamura ve kuru tuzlama yöntemiyle işlenen kapariler de ele alınmış ve tez çalışmamız sırasında elde edilen veriler ile kıyaslamalar yapılmıştır. Analizler öncesinde örneklerle dondurarak kurutma işlemi yapılarak hesaplamalarda kuru maddeye bağlı farklılıkların giderilmesi sağlanmıştır.



Şekil 3.1. Kaparilerin fermentasyon aşamaları

Taze kapari örnekleri analiz edilinceye kadar -20°C 'de dondurulmuştur. Fermente kaparinin hazırlanması için taze kapari örnekleri %25'lik tuzlu su çözeltisi içerisinde 10 gün bekletilip fermentasyon başladıktan sonra salamura suyu boşaltılmış yerine %15'lik tuzlu su koyulup 10 gün bekletilerek fermente kapari meyve ve tohumları elde edilmiştir. Fermentasyon 25°C sıcaklıkta yürütülmüştür. Fermentasyon tamamlandıktan sonra örnekler analizler yapılincaya kadar 4°C 'de depolanmıştır. Analizler öncesinde örnekler dondurarak kurutucuda dondurulmuş ve öğütüldükten sonra analizler yürütülmüştür.



Şekil 3.2. Denemelerde kullanılan kapari tohum/meyveleri

3.3.1. Genel bileşim analizleri

Kaparielerde asitlik, tuz, pH ve renk analizleri yapılmıştır (Cemeroglu, 1992). Asitlik g/100 g laktik asit cinsinden verimiştir.

3.3.2. Tuz Analizi

Kapari tohum ve meyvelerde tuz tayini Mohr metodu ile belirlenmiştir. Bu amaçla kapari tohumlarında tuz tayininde ise, 2.5 g kapari örneği 100 mL lik balon jojede , 60-70 °C az miktar damıtık su ile karıştırıldıktan sonra soğutulularak tamamlanmıştır. Elde edilen kitle kaba filtreden filtre edilmiştir. Buradan 25 mL seyreltik alınıp bir behere aktarılmış ve 0.1 N NaOH ile 1-2 damla fenolftaleyn eşliğinde nötralize edilmiştir. Nötralize edilmiş çözeltiye indikatör olarak 0,5 mL % 5'lik potasyum dikromat (K_2CrO_4) çözeltisi eklendikten sonra 0.1 N gümüş nitrat ($AgNO_3$) çözeltisi ile kırmızı renk elde edilinceye kadar titre edilmiştir. Yapılan harcama miktarından ve aşağıdaki eşitlikten yararlanılarak tuz konsantrasyonu hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Tuz} = (V_1 - V_2) 0,00585 F 100 / m$$

3.3.3. Renk Analizleri

Renk ölçümleri Britannica (1994),’in belirttiği yöntemle göre kolorimetre Hunter Lab Scan (Hunter Associates Laboratory, Inc., Reston, VA, USA) cihazı kullanılarak L^* , a^* , b^* değerleri kaydedilmiştir. ‘ L^* ’ değeri parlaklığı (beyazlık veya açıklık koyuluk); ‘ $+a^*$ ’ değeri kırmızı; ‘ $-a^*$ ’ değeri yeşil; ‘ $+b^*$ ’ değeri sarı ve ‘ $-b^*$ ’ değeri mavi renkleri temsil etmektedir. Bu değerlere bağlı olarak aşağıdaki formüllere göre renk berraklığı (Chroma) ve renk tonu (Hue) değerleri de hesaplanmıştır.

$$\text{Renk berraklığı} = (a^{*2} + b^{*2})^{1/2}$$

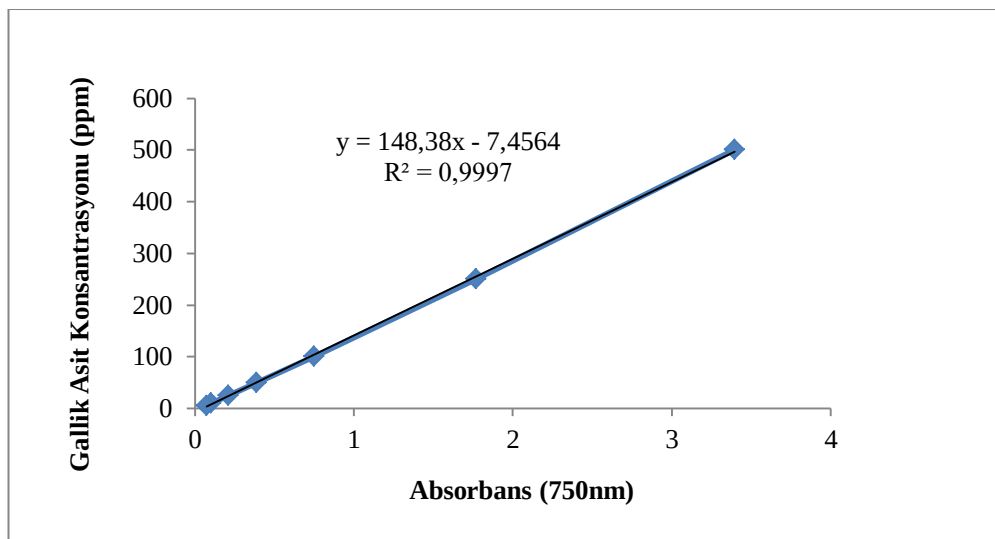
Renk tonu = $\text{Arctan}(b^*/a^*)$.



Şekil 3.3. Renk analizlerinde kullanılan kapari örnekleri

3.3.4. Toplam Fenolik Madde Analizi

Toplam fenolik madde analizi, Saafi ve ark. (2009)'nın uyguladıkları yöntemde bazı değişiklikler yapılarak uygulanmıştır. Analiz öncesinde elde edilen ekstraktlar seyreltilmiş ve seyreltilen örneklerden 200 µl alınarak üzerine 1.5 ml Folin-Ciocalteu çözeltisi (1/10 oranında saf su ile seyreltilmiş) ilave edilerek 5 dak. bekletilmiştir. Daha sonra bu karışıma % 6 'lık sodyum bikarbonat ilave edilmiş ve 90 dak. bekleme sonrası UV spektrofotometre (AgilentCarry 60) ile 760 nm'de absorbans değerleri okunmuştur. Toplam fenolikler, farklı konsantrasyonlarda hazırlanan (3.125, 6.25, 12.5, 25, 50, 100, 200 ppm) gallik asit standartlarının aynı yöntemle belirlenen absorbanslarından elde edilen kalibrasyon eğrisi ile hesaplanmıştır.



Şekil 3.4. Gallik asit kalibrasyon eğrisi

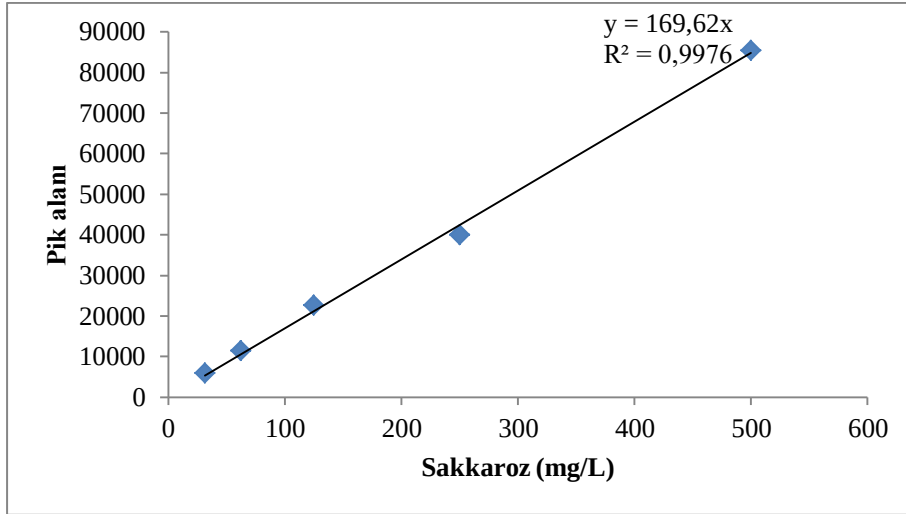
3.3.5. Şeker Tayini

Kaparilerin şeker tayini için ekstraksiyonu ve analizleri Legua ve ark. (2012)'nin metodunda bazı değişiklikler yapılarak gerçekleştirilmiştir. Analizler için dondurularak kurutulmuş ve öğütülmüş her bir örnekten 2 g alınıp, 20 ml %80 lik etanol/su ile 60 dk karıştırılmış, 7000 devir/dakikada 4°C'de santrifüj edilmiş ve üstteki berrak kısım alınıp 0.45 µm'lik filtrelerden geçirilerek süzölmüştür. Daha sonra elde edilen ekstrakt doğrudan HPLC'ye enjekte edilerek örneklerdeki şeker miktarları belirlenmiştir. Analizlerde Agilent 1260 model RID dedektörlü HPLC kullanılmıştır. Çalışma koşulları aşağıda verilmiştir.

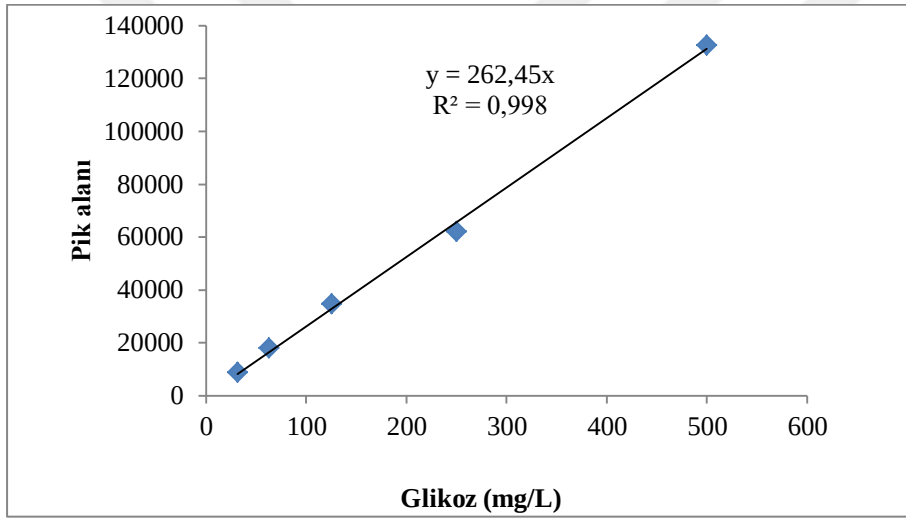
HPLC'nin çalışma koşulları:

- Kolon : HRC NH2 (Biorad) 150X4.6mm, 5µ.
- Enjekte edilen miktar : 20 µl
- Akış hızı : 0.7 ml/dak
- Taşıyıcı faz : 5 mM'lık sülfürik asit çözeltisi

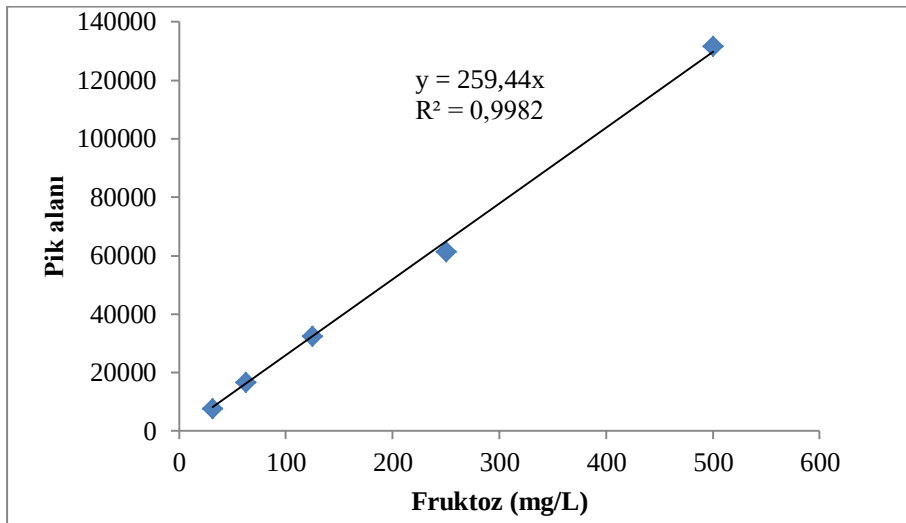
Kaparilerin şeker içeriklerinin saptanmasında dış standart yöntemi kullanılmıştır. Bu amaçla sakkaroz, glikoz ve fruktoz standartlarından 0.0625-0.5 g/L arasında olacak şekilde 5 farklı konsantrasyonda kalibrasyon çözeltileri hazırlanıp, HPLC enjeksiyonları yapılarak elde edilen verilerden kalibrasyon eğrileri oluşturulmuş ve bu doğrusal eğriler kullanılarak şeker miktarları belirlenmiştir ($R^2=0.99$). Bunun yanında doğrusallık çalışması sonuçları ile LOD ve LOQ değerleri hesaplanmıştır. Cihazın dedeksiyon limiti (LOD) çalışılan bileşiklerin seyreltilmiş konsantrasyonlarda çözeltilerinin enjeksiyonları sonucunda belirlenmiştir. Cihazın optimum şartları belirlenmiş ve enjekte edilen her bir bileşik için S/N oranları tespit edilmiştir. S/N oranı 3'e karşılık gelen çözelti konsantrasyonu cihazın dedeksiyon limitini, S/N oranı 10'a karşılık gelen çözelti konsantrasyonu cihazın kantifikasyon limitini (LOQ) belirtmektedir. LOD değerleri sakkaroz için 0.16 g/L, glikoz için 0.24, fruktoz için 0.08 g/L olarak hesaplanırken, LOQ değerleri sakkaroz için 0.49 g/L, glikoz için 0.71 g/L, fruktoz için 0.23 g/L olarak hesaplanmıştır.



Şekil 3.5. Sakkaroz kalibrasyon eğrisi



Şekil 3.6. Glikoz kalibrasyon eğrisi



Şekil 3.7. Fruktoz kalibrasyon eğrisi



Şekil 3.8. Analizlerde Kullanılan HPLC Cihazı

3.3.6. Fenolik bileşiklerin HPLC ve LC-MS ile analizleri

Analizlerde 2 gram kapari tohum/meyve blender yardımı ile parçalandıktan sonra üzerine 20 ml %80 lik etanol/su ilave edilerek 2 saat karıştırılmıştır. Daha sonra örnekler 6000 rpm’de 10 dakika santrifüj edildikten sonra döner evaporatörde vakum altında konsantre edilmiştir. Elde edilen ekstraktlar 0.45µm’lik membran filtrelerden geçirilerek HPLC’ye enjekte edilerek fenolik bileşik profilleri belirlenmiştir. Bu ekstraktlar ayrıca antioksidan kapasite analizlerinde de kullanılmıştır. Örneklerin fenol bileşiklerinin belirlenmesinde çift pompalı ve diyot array dedektörlü “Agilent 1260” marka yüksek performanslı sıvı kromatografisi (LC) sistemine bağlanmış tandem kütle spektrometresi (MS/MS) ve elektro-sprey iyonizasyon (ESI) probu ile donatılmış LC-MS/MS sistemiyle aşağıda belirtilen cihaz şartlarında gerçekleştirilmiştir.

Analizlerde kullanılacak HPLC koşulları:

Kolon: C18 ODS (25 x 4.6 mm x 5µ)

Enjeksiyon miktarı: 20 µL

Taşıyıcı faz: A=Su/formik asit (95:5, h/h), B= Su/Solvent A (40/60, h/h)

Akış hızı : 0.7 ml/dak

Dalga boyu: 280, 320 ve 360 nm

Dedektör tipi: Diyot array dedektör

LC-MS/MS analizleri pozitif ve negatif modda kullanılarak gerçekleştirilmiştir. LC-MS/MS'de kapiler sıcaklık 400 °C, kapiler voltaj -3V, nebulizatör gaz akışı 1.75 L/dak., çözünme gaz akışı 1L/dak. ve sprej voltaj 5 kV'tur. Kaparilerdeki fenolik bileşiklerin tanımlanması LC-DAD-MS/MS cihazında elde edilen alıkonma zamanları, max/min dalga boyları, ana ve fragment iyonlar, kütle spektrumları, standart olarak kullanılan bileşiklerin alıkonma zamanları ve spektrumları ve konu ile ilgili yapılmış literatür verilerinden yararlanılarak yapılmıştır. Kapari tohum ve meyvelerinin analizinde kullanılacak her bir standart madde için beş farklı konsantrasyonda çözelti hazırlanmış ve HPLC'ye enjekte edilerek her bir bileşik için kalibrasyon eğrileri oluşturulmuştur. Bu bileşiklerin hazırlanmasında kaparilerde (yaklaşık 1-100 mg/L) bulunan konsantrasyonları içerecek şekilde standart bileşikler kullanılarak hazırlanmış ve bu bileşikler için 0.995'in üzerinde regresyon katsayıları (r^2) elde edilmiştir. Referans bileşiklerin yokluğunda, moleküler ağırlık düzeltme faktörü dikkate alınarak yapısal olarak benzerlik gösteren maddelerin kalibrasyonu kullanılmıştır. Tespit sınırları (LOD) ve kantitatif (LOQ), sırasıyla 3 ve 10 sinyal-gürültü oranlarında (S / N) hesaplandı. Metodun performansını belirlemek için, doğrusalılık, tespit limiti (LOD) ve tayin limiti (LOQ), tekrarlanabilirlik ve tekrarlanabilirlik, geri kazanım ve doğruluk parametreleri incelenmiştir ve istatistiksel değerlendirmeleri yapılmıştır. Geri kazanım oranları %83-105, LOD ve LOQ değerleri ise sırasıyla 0.3-2.5 µg/mL ile 0.1-5.8 µg/mL aralığında belirlenmiştir.

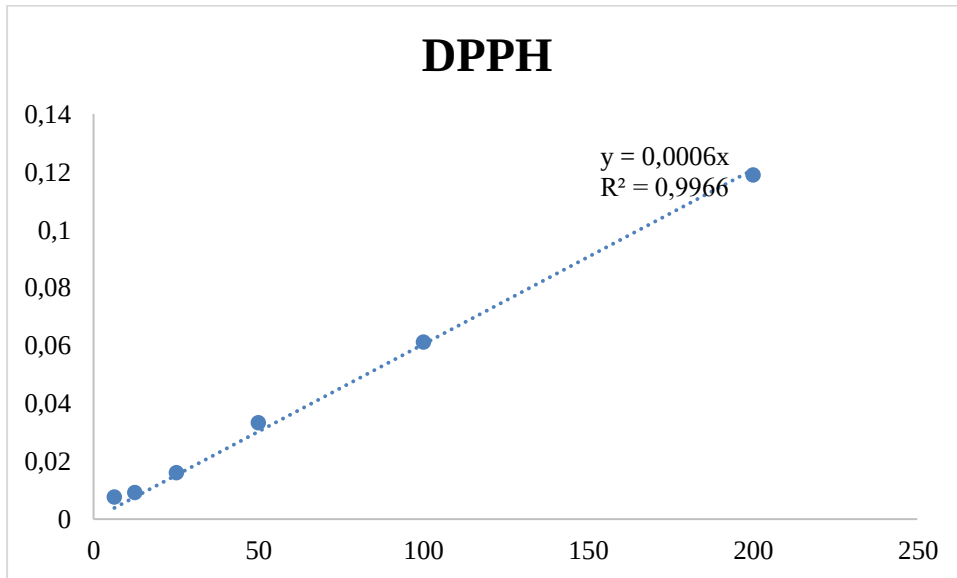
3.3.7. Antioksidan Kapasite Analizleri

Taze ve fermente kapari örneklerinin antioksidan aktiviteleri DPPH ve ABTS yöntemleriyle belirlenmiştir. Serbest radikalleri önleme yeteneğini ölçebilen DPPH (2,2, difenil 1-pikri hidrazil) kullanılarak ve metanol içerisinde gerçekleşen reaksiyonun zamana karşı değişiminin 515 nm'de UV-Vis (Agilent –Cary 60) spektrofotometredeki ölçüm sonuçlarına göre yapılmıştır. Re ve ark (1999) tarafından tanımlanan ABTS serbest radikallerinin bağlanma kapasitelerinin ölçülmesi 0.1 ml örnek çözeltisi ile 3.9 ml 7 mmol/L ABTS radikal çözeltisinin (2.5 mmol/L potasyum persülfat içerisinde hazırlanmış) verdiği reaksiyonun 6 dakika boyunca kinetik olarak 734 nm'deki absorbans değerinde meydana gelen değişimin

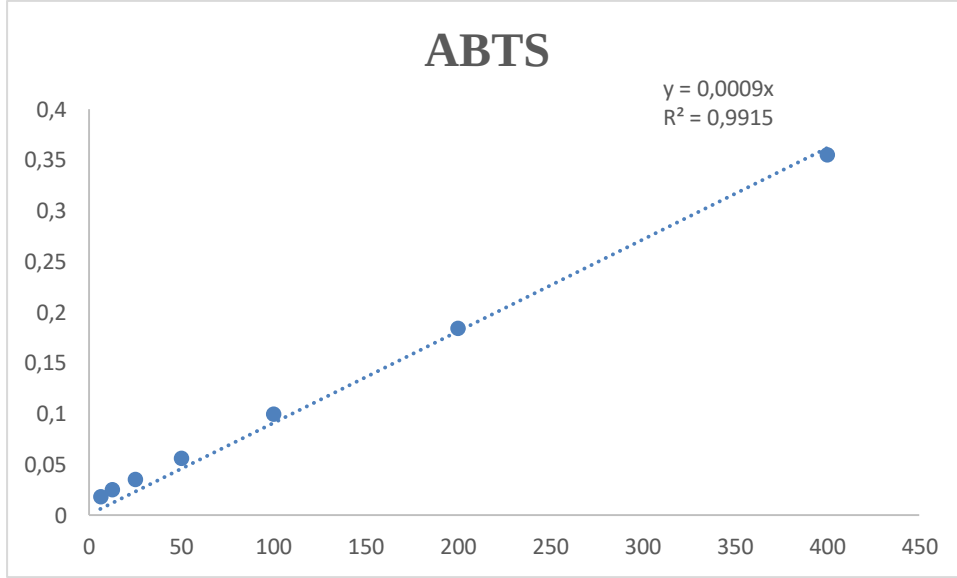
ölçülmesiyle belirlenmiştir (Agilent Carry 60). ABTS radikal çözeltisinin başlangıç absorbans değeri 0.700 ± 0.020 olacak şekilde pH 7.4 75 mmol/L fosfatlı tuz tamponu (150 mmol/L NaCl içeren) kullanılarak ayarlanmıştır.



Şekil 3.9. DPPH ve ABTS yöntemlerinde ölçümü yapılan örnekler



Şekil 3.10. DPPH yönteminde Trolox ile elde edilen kalibrasyon eğrisi



Şekil 3.11. ABTS yönteminde Trolox ile elde edilen kalibrasyon eğrisi

3.3.8. Sonuçların Değerlendirilmesi ve İstatistiksel Analizler

Farklı yöntemler kullanılarak fermente edilen kapari tohum ve meyvelerinin analiz sonuçları uluslararası literatürlerle karşılaştırılmış ve elde edilen veriler, SPSS 20 paket programı (SPSS Inc., Chicago, Illinois, USA) yardımıyla % 95 güven seviyesinde ($p \leq 0.05$) varyans analizine tabi tutulmuş ve Duncan çoklu karşılaştırma testine göre, önemli bulunan farklılıklar incelenmiştir. Ayrıca, XLSTAT 2015 (Addinsoft, New York City, NY, USA) paket programı kullanılarak verilere temel bileşen analizleri uygulanmıştır.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Taze ve Fermente Kaparilerin Genel Bileşimleri

Taze ve fermente kapari tohum ve meyvelerinde toplam fenolik bileşik miktarı, antioksidan kapasite, renk ve şeker analizlerine ait veriler Tablo 4.1’de verilmiştir.

4.1.1. Taze ve Fermente Kaparilerin Fenolik Madde Miktarları

Tohumlardaki toplam fenolik madde içeriği 1708-2196 mg/100 g arasında olduğu belirlenmiştir. Fermantasyon işlemine bağlı olarak fenolik bileşiklerin toplam miktarında önemli ($p<0.05$) ölçüde azalma gözlemlenmiştir. Piyasadan sağlanan salamura ve tuzlama yöntemiyle üretilmiş tohumların fenolik bileşiklerin miktarı, laboratuvar ortamında salamura ve tuzlamayla muamele edilen kapari tohumlarına göre daha yüksek bulunmuştur. Laboratuvar koşullarında üretilen ve piyasadan sağlanan tuzlama yöntemiyle üretilmiş tohumlarda toplam fenolik madde miktarı salamura yöntemine göre daha yüksek bulunmuştur. Taze tohum ile kıyaslandığında salamura yöntemindeki azalma % 22 ve tuzlama yöntemindeki azalma ise % 15 dolaylarında olmuştur. Piyasadan sağlanan tohumlardaki fenolik madde içeriklerinin yüksek olmasının sebebinin, üretimde koruyucu maddelerin kullanılması ve buna bağlı fenoliklerin oksidasyonun engellenmesinden korunmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Tunus, Fas, Türkiye ve İspanya’da yetiştirilen kapari tohumlarında toplam fenolik madde miktarının gallik asit cinsinden miktarının sırasıyla 2243, 1903, 1306 ve 1151 mg/100 g olduğu ve ortama 1658 mg/100 g olduğu bildirilmiştir (Tlili ve ark., 2011). Yapılan bir diğer çalışmada ise kapari tohumlarındaki toplam fenolik madde miktarı 1903-3870 mg/100 g aralığında ve ortama 2621 mg/100 g olarak bildirilmiştir (Tlili ve ark., 2010). Jiménez-López ve ark. (2018), fermente kaparilerdeki toplam fenolik bileşik miktarının 650-1100 mg/100 g arasında değiştiğini bildirmişlerdir.

Çalışmamızda, meyvedeki toplam fenolik madde içeriğinin 515-1133 mg/100 g arasında değiştiği görülmüştür. Fementasyon işlemi tohumlarda olduğu gibi meyvelerde de fenolik madde içeriğinde istatistiksel yönden önemli ($p<0.05$) düzeyde azalmaya yol açtığı belirlenmiştir. En düşük fenolik madde içeriği salamura yöntemiyle üretilmiş meyvelerde saptanmıştır. Fermantasyona bağlı olarak toplam fenolik madde içeriği taze meyveye kıyasla salamura işlemine tabii tutulan meyvelerde % 54 oranında ve tuzlama yönteminde ise %29 düzeyinde azalmaya yol açmıştır.

Tablo 4.1. Taze ve fermente tohum ve meyvelerin genel bileşimleri

	Tohum					Meyve		
	Taze	Salamura	Tuzlama	Ticari Sal.	Ticari Tuz	Taze	Salamura	Tuzlama
Toplam fenolik bileşik (mg/100 g)	2196±21.91 ^a	1708±5.64 ^d	1849±45.27 ^c	2024±53.87 ^b	2119±40.55 ^a	1133±97.63 ^a	515±48.76 ^c	804±9.32 ^b
DPPH (µM Trolox /kg)	21.78±0.36 ^a	16.56±0.62 ^c	20.48±1.30 ^b	19.17±1.74 ^b	21.07±1.74 ^a	15.84±0.77 ^a	11.22±1.03 ^c	12.50±0.45 ^b
ABTS (µM Trolox /kg)	26.07±0.95 ^b	23.88±0.28 ^d	25.15±0.20 ^c	26.92±0.71 ^b	28.19±1.82 ^a	18.04±1.84 ^a	8.55±0.60 ^c	16.90±0.42 ^b
L*	59.38±0.22 ^c	66.68±0.15 ^b	71.10±0.06 ^a	54.14±0.18 ^d	48.18±0.16 ^e	50.45±0.04 ^b	61.52±0.10 ^a	49.68±0.21 ^b
a*	-4.29±0.02	1.47±0.01	-0.32±0.02	-3.10±0.01	1.76± 0.031 ^a	-1.52±0.06 ^c	1.69±0.04 ^b	1.97±0.11 ^a
b*	8.10±0.11 ^c	11.47±0.07 ^b	11.27±0.06 ^b	6.00±0.06 ^d	12.56±0.27 ^a	11.30±0.03 ^b	13.18±0.01 ^a	8.83±0.13 ^c
c	9.16±0.11 ^c	11.57±0.08 ^b	11.28±0.06 ^b	6.76±0.06 ^d	12.68±0.27 ^a	11.41±0.04 ^b	13.29±0.01 ^a	9.04±0.16 ^c
h	117.89±0.18 ^a	82.70±0.04 ^c	91.62±0.12 ^b	117.31±0.13 ^a	82.04± 0.17 ^c	97.64±0.27 ^a	82.70±0.18 ^b	77.42±0.52 ^c
Sakkaroz (g/100g)	0.56±0.01 ^a	0.25±0.02 ^c	0.58±0.02 ^a	0.21±0.02 ^c	0.36±0.01 ^b	1.55±0.07 ^a	0.17±0.01 ^c	0.24±0.01 ^b
Glikoz (g/100g)	1.96±0.05 ^a	1.48±0.02 ^b	1.64±0.02 ^a	1.59±0.10 ^b	1.25±0.01 ^c	6.38±0.00 ^a	1.96±0.02 ^c	2.23±0.01 ^b
Fruktoz (g/100g)	3.23±0.03 ^a	1.56±0.05 ^e	1.72±0.01 ^d	2.29±0.00 ^b	2.11±0.02 ^c	4.48±0.07 ^a	1.50±0.02 ^b	1.36±0.01 ^c
Toplam şeker (g/100g)	5.74±0.10 ^a	3.30±0.09 ^d	3.94±0.05 ^b	4.09±0.12 ^b	3.72±0.04 ^c	12.40±0.01 ^a	3.64±0.04 ^c	3.84±0.00 ^b

^{a-e} Aynı satırdaki farklı üstel harfler örnekler arasında önemli bir fark olduğunu göstermektedir (p<0.05). Tohum ve meyvenin değerlendirme ve harflendirmeleri ayrı olarak yapılmıştır.

4.1.2. Taze ve Fermente Kaparilerin Antioksidan Kapasite Potansiyelleri

Kapari tohum ve meyvelerindeki antioksidan kapasite potansiyeli DPPH ve ABTS yöntemleriyle saptanmıştır. Tohumlardaki antioksidan kapasitenin DPPH yöntemiyle yapılan analiz sonuçlarının 16.56-21.78 μM Trolox/kg arasında değiştiği saptanmıştır. Fermantasyon yöntemi antioksidan kapasite potansiyelini istatistiksel yönden önemli ($p<0.05$) düzeyde farklılığa yol açmıştır. Fermantasyona bağlı olarak taze tomurcuğa kıyasla salamura işlemine tabii tutulan tohumlarda yaklaşık % 24 ve tuzlama işlemine tabii tutulan tohumlarda ise % 6 oranında azalmaya gözlenmiştir. ABTS yöntemindeki elde edilen antioksidan kapasite sonuçları ise 23.88-26.07 μM Trolox /kg aralığında saptanmış, taze meyveye kıyasla salamurada % 8.4, tuzlamada %3.53 lük azalma gözlenmiştir. Fermente kaparilerin antioksidan kapasite potansiyelinin ABTS ile ölçüldüğü bir çalışmada potansiyelin 17-22 μM Trolox /kg aralığında değiştiği bildirilmiştir (Jiménez-López ve ark., 2018). Bu veriler çalışmamızda elde edilen verilerle benzerlik göstermektedir.

Meyvede antioksidan kapasitenin DPPH yöntemiyle yapılan sonuçlarının 8.55-18.04 μM Trolox /kg ve ABTS yönteminde ise 8.55-18.04 μM Trolox /kg aralığında değiştiği saptanmıştır. En yüksek içerik taze meyvelerde ve en düşük içerik ise salamura meyvelerde saptanmıştır. Fermantasyona bağlı olarak taze meyveye kıyasla salamura işlemine tabii tutulan meyvelerde DPPH ve ABTS sonuçlarında sırasıyla, %29-52 düzeyinde antioksidan kapasitede düşüş gözlenirken bu azalma tuzlama işlemine tabii tutulan meyvelerde DPPH ve ABTS sonuçlarında sırasıyla % 21-6 olarak hesaplanmıştır. Yapılan çalışmalarda laboratuvar ortamında fermantasyona uğratılmış kaparilerde antioksidan potansiyelin önemli bir azalma göstermediği ve hatta bazı çalışmalarda antioksidan potansiyelin arttığı bildirilmiştir (Jiménez-López ve ark., 2018; Hur ve ark., 2014; Juan & Chou, 2010; Kusznierevicz ve ark., 2008).

4.1.3. Taze ve Fermente Kaparilerin Şeker Analiz Sonuçları

Kapari tohum ve meyvelerinde sakkaroz, fruktoz ve glikoz olmak üzere 3 farklı şeker belirlenmiştir. Bunların toplam miktarı tohumlarda 3.30-5.74 g/100 g arasında değişmiştir. Taze tohumda 5.74 g/100 g olan toplam şeker miktarı fermantasyon sonrasında salamura yönteminde 3.30 ve kuru tuzlama yönteminde ise 3.94 g/100g olarak saptanmıştır. Fermantasyon işlemi şeker içeriğini istatistiksel yönden ($p<0.05$) önemli düzeyde etkilemiştir. Grimalt ve ark. (2018), kapari tohumlarındaki şeker miktarının 3-19 g/100 g arasında değiştiğini bildirmişlerdir.

Salamura yönteminde şeker miktarındaki azalma yaklaşık %42 dolayındayken tuzlama yöntemindeki azalma %31 dolayındadır. Kapari meyvelerinde ise, taze meyvede 12.40 g/100 g olan toplam şeker miktarı salamura meyvede 3.64 g/100 g ve tuzlama meyvede 3.84 g/100g'a düşmüştür. Salamura yönteminde % 70.65 lik , tuzlama yönteminde ise % 69 luk azalma gözlenmiştir. Bu azalmanın nedeni fermantasyon sırasında ortama hakim olan laktik asit bakterilerinin (LAB), karbonhidrat metabolizmaları sırasında şekerleri laktik asite (laktat) fermente etmelerinden kaynaklanmaktadır. Fruktoz ve glikozun laktik aside fermantasyonu homofermentatif ve fakültatif heterofermentatif LAB'ler tarafından gerçekleştirilmektedir. Fermantasyon sırasında fermente olabilen bütün şekerlerin aside dönüştürülmesi önemlidir. LAB'lerin doğal şekerleri tümüyle kullanabilmeleri başlangıç şeker konsantrasyonu, pH, tuz konsantrasyonu ve sıcaklık ile yakından ilişkilidir. Fermente olmayarak salamurada kalan şekerler ev yapımı turşularda olduğu gibi mayalar tarafından kontrolsüz ikinci bir mikrobiyal gelişime neden olmaktadır (Arroyo-López ve ark., 2008).

Şekerlerin profillerine baktığımızda, fruktoz tohumlardaki baskın şeker olarak saptanmıştır. Bu şekeri miktarsal olarak glikoz ve sakkaroz izlemektedir. Fruktoz şekeri içeriği tohumlarda 1.56-3.23 g/100 g, meyvelerde ise 1.5 – 4.48 g/100 g arasında değişmiştir. Fermantasyona bağlı olarak taze tohuma kıyasla salamura işlemine tabii tutulan tohumlarda fruktoz şeker içeriği önemli ölçüde azalmıştır. Benzer değişim kapari meyvesinde de gözlenmiştir. Grimalt ve ark. (2018), kapari tohumlarındaki glikoz miktarının 1.1-11.8 g/100 g ve fruktoz miktarının ise 0.3-7.8 g/100 g arasında değiştiğini bildirmişlerdir. Yemiş (2008), kapari tohumların 0.59 g/100 g glukoz, 0.79 g/100 g fruktoz içerdiğini, ve sakkaroz içermediğini bildirmiştir. Şeker içeriklerine ilişkin elde edilmiş bu değerler göz önüne alınınca, kapari tohumlarının laktik asit fermantasyonuna yeterince elverişli bir materyal olmadığı belirtmişlerdir.

4.1.4.Taze ve Fermente Kaparilerin Renk Analiz Sonuçları

Analizi yapılan kapari tohum ve meyvelerinin L*, a*, b* değerleri Tablo4.1.'de verilmiştir. L değeri parlaklığı (beyazlık veya açıklık koyuluk); '+a*' değeri kırmızı; '-a*' yeşil; '+b*' değeri sarı ve '-b' değeri mavi renkleri temsil etmektedir. Kapari tohumunda L* değeri 59.38 – 71.10 arasında, meyvesinde ise 48.68 – 61.52 arasında değişmiştir. Fermantasyona bağlı olarak taze tohuma kıyasla salamura işlemine tabii tutulan tohumlarda L* değeri %12.3 artarken bu değer tuzlama işlemine tabii tutulan tohumlarda % 19,73 artmıştır. Meyvede ise L* değeri yine fermantasyona bağlı olarak taze meyveye kıyasla salamura işlemine tabii

tutulan meyvelerde % 21.94 lük artış gözlenirken bu değer tuzlama işlemine tabii tutulan tohumlarda % 1.53 azalış göstermiştir.

Renkteki kırmızılığın göstergesi olan a^* değeri, tohumda 0.32-4.29 arasında değişirken meyvede ise 1.52-1.97 arasında değişmiştir. Fermantasyona bağlı olarak taze tohuma kıyasla salamura işlemine tabii tutulan tohumlarda a^* değeri % 65.73 azalırken bu değer tuzlama işlemine tabii tutulan tohumlarda % 92.54 azalış göstermiştir. Meyvede ise a^* değeri yine fermantasyona bağlı olarak taze meyveye kıyasla salamura işlemine tabii tutulan meyvelerde % 11.18 lik artış gözlenirken bu değer tuzlama işlemine tabii tutulan tohumlarda % 29.61 artış göstermiştir.

Diğer sebzelerin fermente ürünlere işlenmesinde olduğu gibi, işlenmemiş kapari ham tohumlarının sahip oldukları yeşil renk, tohumların salamuraya işlenmesi ile sarıya dönüşmektedir. Sarılığın göstergesi olan b^* değeri, tohumda 8.10 – 11.47 arasında değişirken meyvede ise 8.83 – 13.18 arasında değişmiştir. Fermantasyona bağlı olarak taze tohuma kıyasla salamura işlemine tabii tutulan tohumlarda b^* değeri % 41.6 artarken bu değer tuzlama işlemine tabii tutulan tohumlarda % 39.14 artmıştır. Meyvede ise b^* değeri yine fermantasyona bağlı olarak taze meyveye kıyasla salamura işlemine tabii tutulan meyvelerde % 16.64 lük artış gözlenirken bu değer tuzlama işlemine tabii tutulan tohumlarda % 21.86 lik azalış göstermiştir.

Alvarruiz ve ark. (1990), kapari tohumlarının parlak yeşil renklerinin, fermantasyon işlemiyle birlikte sarımsı bir renge dönüştüğü ve bu dönüşümün düşük tuz konsantrasyonlarında daha hızlı gerçekleştiğini bildirmişlerdir. Araştırmacılar ayrıca, ön işlem görmüş kapari tohumlarının ambalajlanma koşullarının (%3–10 tuz, %0–1.5 asetik asit ve pastörizasyon) depolama stabilitesi üzerine etkisi de incelemiş, %10 ve daha yüksek tuz içeren salamura ile depolanan örneklerin kalite özelliklerini daha iyi korunduğunu bildirmişlerdir.

Renk yoğunluğunu belirten c^* değeri ise tohumlarda 9.16–11.57 arasında değişirken meyvelerde ise 9.04 – 13.29 arasında değişmiştir. Fermantasyona bağlı olarak taze tohuma kıyasla salamura işlemine tabii tutulan tohumlarda c^* değeri % 26.31 artarken bu değer tuzlama işlemine tabii tutulan tohumlarda % 23.14 artmıştır. Meyvede ise c^* değeri yine fermantasyona bağlı olarak taze meyveye kıyasla salamura işlemine tabii tutulan meyvelerde % 16.48 lik artış gözlenirken bu değer tuzlama işlemine tabii tutulan meyvelerde % 20.77 lik azalış göstermiştir.

4.1.5. Taze ve Fermente Kaparilerin pH , Titrasyon asitliği ve Tuz Analiz Sonuçları

Tablo 4.2. Taze ve fermente tohum ve meyvelerin pH , titrasyon asitliği ve tuz bileşimleri*

	Tohum				Meyve		
	Taze	Salamura	Tuzlama	Ticari Sal.	Taze	Salamura	Tuzlama
pH	5.94±0.29 ^a	4.82±0.14 ^b	5.07±0.02 ^a	3.78±0.1 ^c	4.69±0.03 ^c	5.19±0.01 ^a	5.01±0.01 ^b
Titrasyon asitliği g/100g	0.05±0.05 ^d	0.26±0.03 ^b	0.15±0.08 ^c	0.29±0.13 ^a	0.04±0.01 ^c	0.18±0.04 ^a	0.11±0.03 ^b
Tuz %	0.88±0.18 ^d	6.03±0.75 ^b	10.04±0.12 ^a	4.98±0.42 ^c	0.12±0.01 ^c	4.14±0.39 ^b	8.29±0.18 ^a

^{a-d} Aynı satırdaki farklı üstel harfler örnekler arasında önemli bir fark olduğunu göstermektedir (p<0.05). Tohum ve meyvenin değerlendirme ve harflendirmeleri ayrı olarak yapılmıştır.

Tablo 4.2’de görüldüğü üzere kapari tohumlarında pH 3.78 – 5.94 arasında değişmiş, taze tohuma kıyasla salamura istatistiksel yönden önemli (p<0.05) artış olduğu gözlenmiştir. Ticari tohum salamura pH’nın 3.78 olması eklenen starter kültür veya katkı maddesinden kaynaklandığını düşündürebilir. Özellikle hıyar turşularında *Pichia* ve *Issatchenkia* cinsi mayaların, birincil fermentasyon sırasında üretilen laktik asidi katabolize ederek pH’da bir artışa neden olduğu da bilinmektedir (Franco ve ark., 2012). Tohumlardaki tuz miktarı %0.88 – %10.04 arasında değişmiştir.

Kapari meyvelerinde pH 4.69 – 5.19 arasında ve tuz miktarı ise % 0.12 – % 8.29 arasında değişmiştir. Kapari meyvelerindeki tuz miktarı artışının, tohumuna nazaran daha az değişim göstermesinin boyut farklılığından kaynaklı olduğu söylenilebilir. Bu artışın salamura ve tuzlama yöntemiyle tohum ve meyvelere geçtiği muhtemeldir. Titrasyon asitliği ile saptanan asitlik değerlerinin laktik asit fermentasyonu sonucu meydana gelen laktik asitten değil de tohum ve meyvenin salamura işlenmesi sırasında yapısındaki bileşenlerden ya da bunların işleme ile asidik bileşenlere dönüşmesinden kaynaklanabileceği düşünülmüştür. Tuz miktarı artarken pH da artması ve asitliğin önemli derecede değişmemesi, laktik asit bakterilerinin oluşumunu engellediğini ayrıca diğer bir etkenin kaparinin yapısında kükürtlü bileşik olan izotiyosiyanatların yüksek tuz konsantrasyonlu ortamla sinerji oluşturarak laktik asit bakterilerin gelişiminin engellenebilmiş olmasından kaynaklanabilir (Argun 2012).

Gerek tohumda gerek meyvede, tuz miktarının fermentasyona bağlı olarak önemli derecede artıp titrasyon asitliğinde önemli değişim gözlenmemesi tuzun tampon etkisi göstermesinden kaynaklanabilir. Alvarruiz ve ark. (1990), % 10’luk tuz salamurasının kapari muhafaza koşulu

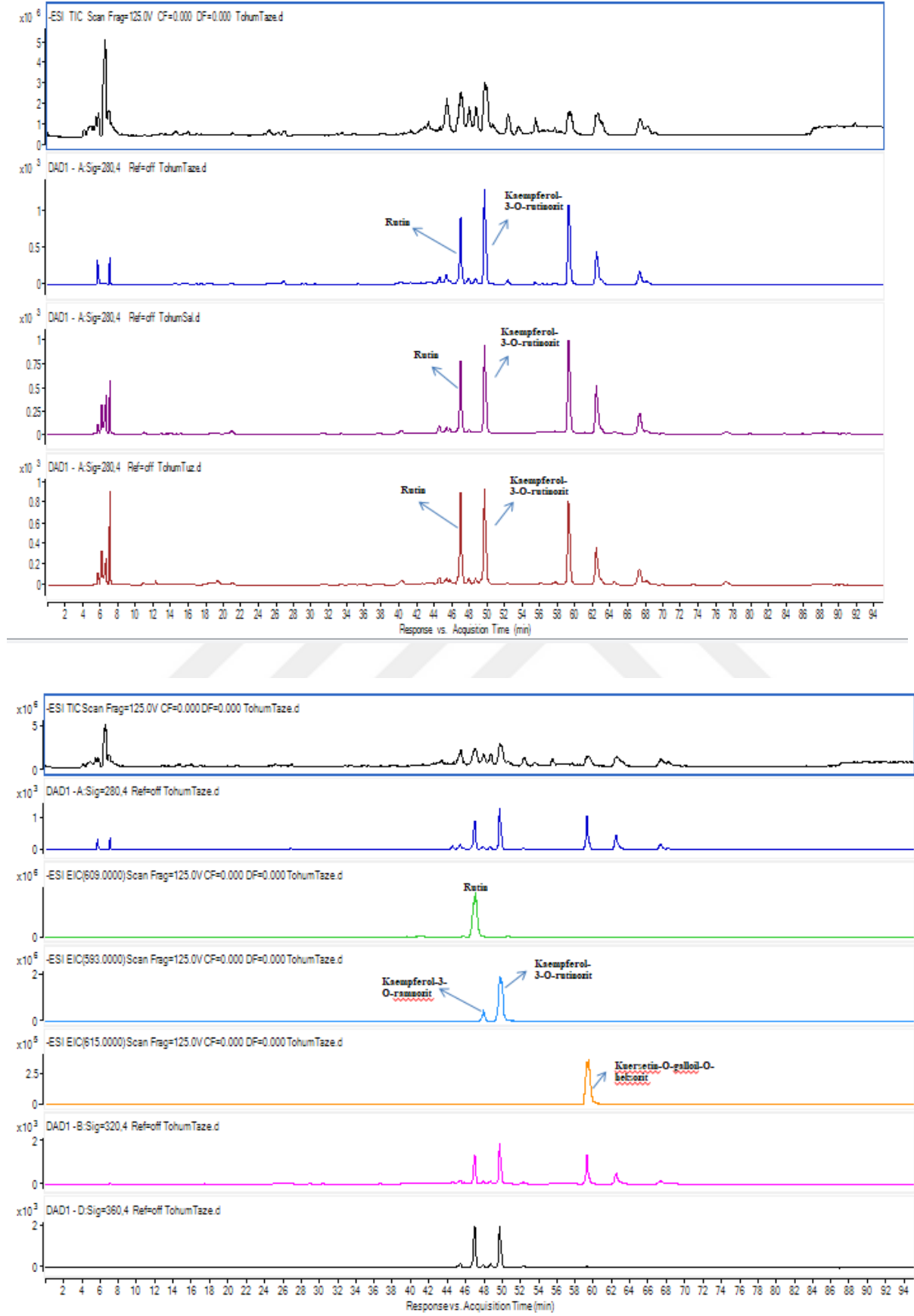
için ideal oran olduğunu belirtmişlerdir. Oda sıcaklığında laktik asit bakterileri gelişimi için uygun tuz konsantrasyonunun %5-10 arasında olduğu ve genel olarak %10 konsantrasyonunun tercih edildiği çeşitli çalışmalarla bildirilmiştir (Özcan 1999). Benzer şekilde Sanchez ve ark. (1992), fermantasyon için uygun konsantrasyonun % 10 olduğunu belirtmiştir. Günay ve Borcakh (1995), farklı tuz konsantrasyonlardaki zeytin fermantasyonunun etkilerini inceledikleri çalışmada, yüksek tuz miktarının, laktik asit gelişimini engellediğini, en düşük titrasyon asitliğinin ise en yüksek tuz konsantrasyonunda olduğunu saptamışlardır. Uylaşer ve Erdem (2004), yüksek tuz konsantrasyonunun laktik asit bakterilerinin gelişimini geciktirdiği hatta durdurduğunu, aşırı düşük tuz konsantrasyonunun ise, bozulmaya neden olan mikroorganizmaların gelişmesine ve bu mikroorganizmaların yumuşama meydana getirdiğini belirtmişlerdir.

4.2. Kapari Tohum ve Meyvelerinin Fenolik Bileşimlerindeki Değişim

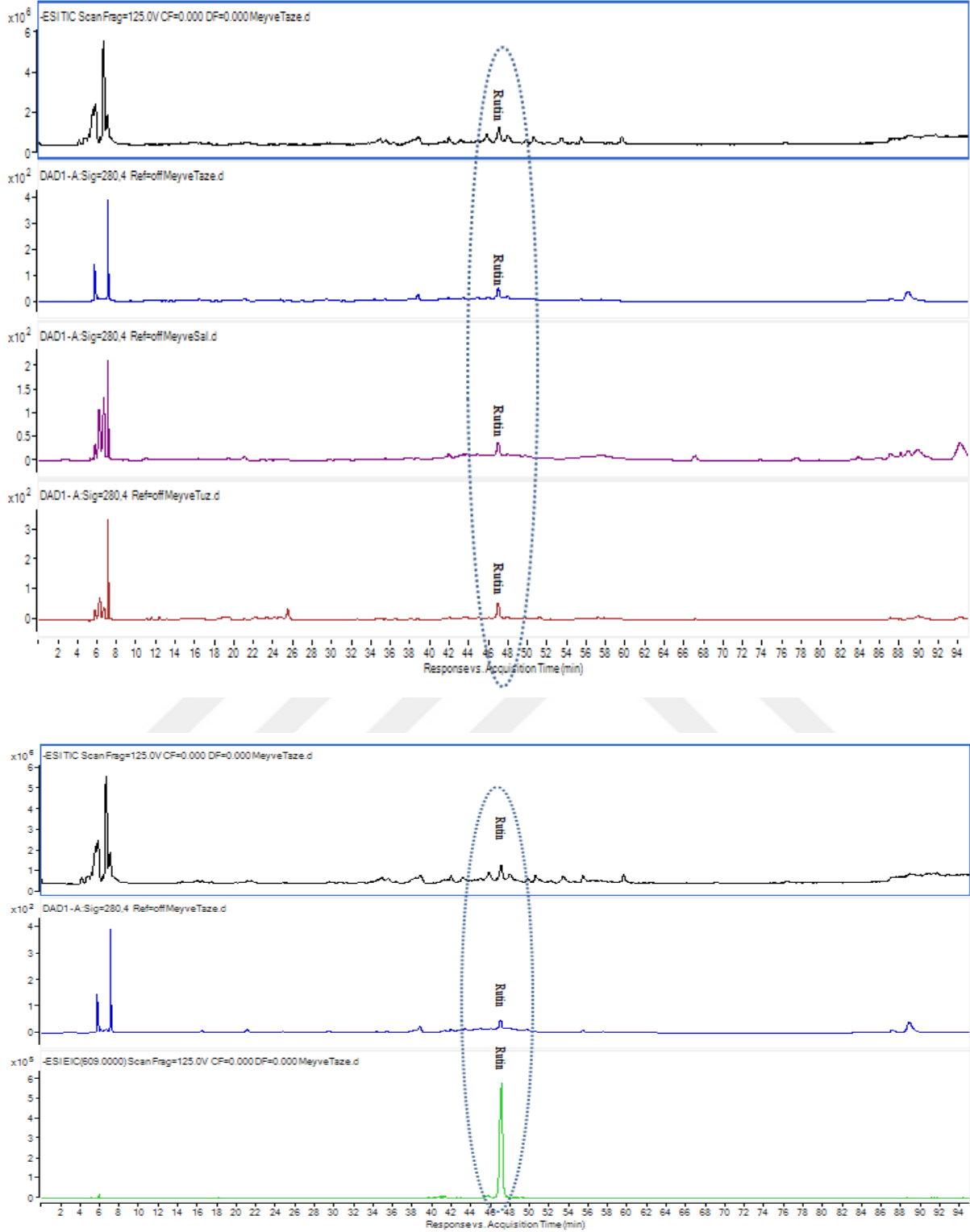
Kapari tohum ve meyvelerinde toplam 19 adet fenolik bileşik tanımlanmıştır. Kapari tohum ve meyvelerinde bulunan fenolik bileşiklerin, HPLC-DAD-ESI-MS/MS yardımıyla belirlenen alıkonma zamanları (Rt), ultraviyole bölgedeki maksimum dalga boyları (λ_{max}), MS/MS'deki ana ve fragman iyonları tanımlanmış ve elde edilen veriler Tablo 4.4.'de verilmiştir. Bileşiklerin tanımlanmasında LC-MS/MS verilerinin yanı sıra standart olarak kullanılan maddelerin alıkonma zamanı, spektral verileri ve literatür verileri de kullanılmıştır (Jiménez-López ve ark., 2018). Kapari tohum ve meyvelerine ait kromatogramlar Şekil 4.1. ve Şekil 4.2.'de verilmiştir.

Tablo 4.3. Kapaarilerdeki fenolik bileşiklerinin alıkonma zamanı (Rt), dalga boyu (DAD), ve LC-DADESI-MSⁿ kullanılarak elde edilen kütle spektral verileri

Alıkonma zamanı (dak)	Tanımlanan bileşikler	Bileşik grubu	Formül	λ max (nm)	[M-H] ⁻ (m/z)	MS ₂ (m/z)	MRM geçişleri
20.15	Protokateşik asit*	fenolik asit	C ₇ H ₆ O ₄	260, 294	153	137, 109	153 > 109
28.19	<i>p</i> -Kumarik asit*	fenolik asit	C ₉ H ₈ O ₃	310	163	147, 119	163 > 119
25.79	Ferulik asit*	fenolik asit	C ₁₀ H ₁₀ O ₄	296, 324	193	178, 149, 134	193 > 134
35.47	(Epi)kateşin- (Epi)kateşin	flavanol	C ₃₀ H ₂₆ O ₁₂	280	577	289, 245, 205, 179	289 > 245
38.72	Epikateşin	flavanol	C ₁₅ H ₁₄ O ₆	278	289		
46.53	Kuersetin-3-O-rutinozitol*(rutin)	flavonol	C ₂₇ H ₃₀ O ₁₆	358	609	151, 279, 301	609 > 301
42.2	Kaempferol-3-O-glukozil-ramnozil-glikozit	flavonol	C ₃₃ H ₄₀ O ₂₀	353	755	593, 447, 285	755 > 593
48.13	Kuersetin -3-O-glikozit*	flavonol	C ₂₁ H ₂₀ O ₁₂	356	463	301, 151	463 > 301
47.5	Kaempferol-3-O-ramnozit	flavonol	C ₂₇ H ₃₀ O ₁₅	356	593	285, 257, 255	
49.37	Kaempferol-3-O-rutinozitol*	flavonol	C ₂₇ H ₃₀ O ₁₅	356	593	285, 447	593 > 285
49.92	İzoramnetin-3-O-rutinozitol	flavonol	C ₂₈ H ₃₂ O ₁₆	352	623	315	623 > 315
51.71	Kaempferol-3-O-glikozit*	flavonol	C ₂₁ H ₂₀ O ₁₁	354	447	327, 285	447 > 285
63.37	Kuersetin*	flavonol	C ₁₅ H ₁₀ O ₇	372	301	151, 179	301 > 151
74.4	İzoramnetin	flavonol	C ₁₆ H ₁₂ O ₇		315	301, 151	
75.45	Kaempferol*	flavonol	C ₁₅ H ₁₀ O ₆	366	285	257, 151, 169	285 > 257
59.00	Kuersetin-O-galloil-O-heksozitol	Galloil flavonol	-		615	463, 301, 179	615 > 301
62.07	Tanımlanamayan bileşik I	-	-	-	598	634, 327	-
66.81	Tanımlanamayan bileşik II	-	-	-	618	582	-
67.85	Tanımlanamayan bileşik III	-	-	-	648	512, 713	-



Şekil 4.1. Kapari tohumlarına ait LC-MS/MS ile kaydedilen kromatogram

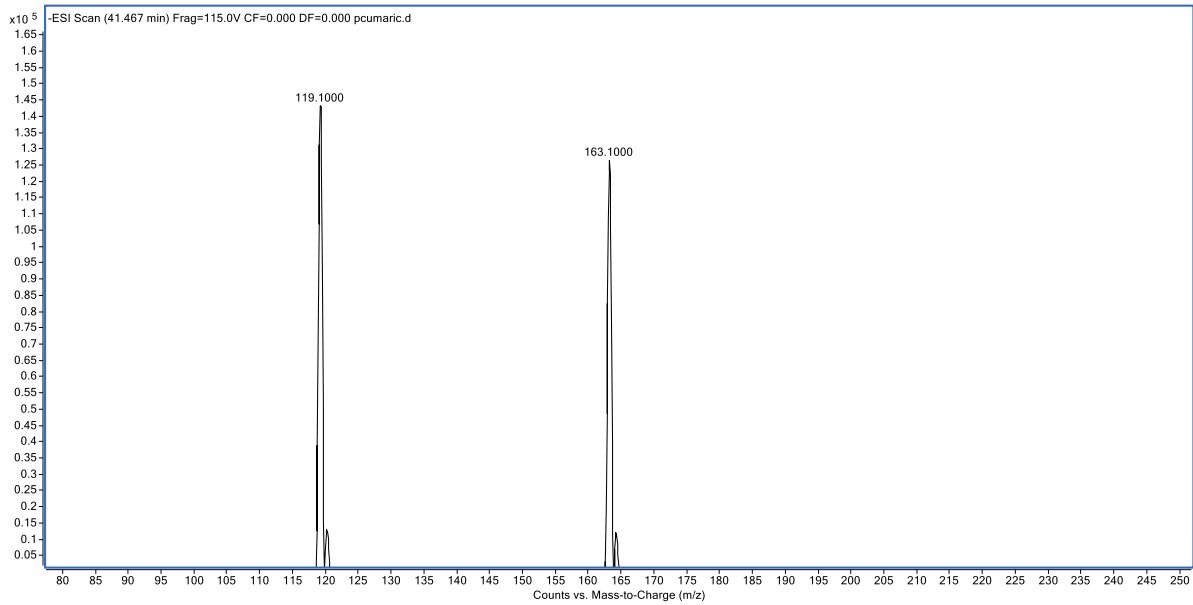


Şekil 4.2. Kapari meyvelerine ait LC-MS/MS ile kaydedilen kromatogram

4.2.1.Fenolik Asitler

Kapari tohum ve meyvelerinde fenolik asit yapısında protokateşik asit (153 m/z), p-kumarik asit (163 m/z) ve ferulik asit (193 m/z) olmak üzere 3 bileşik tanımlanmıştır. Bu bileşiklerin

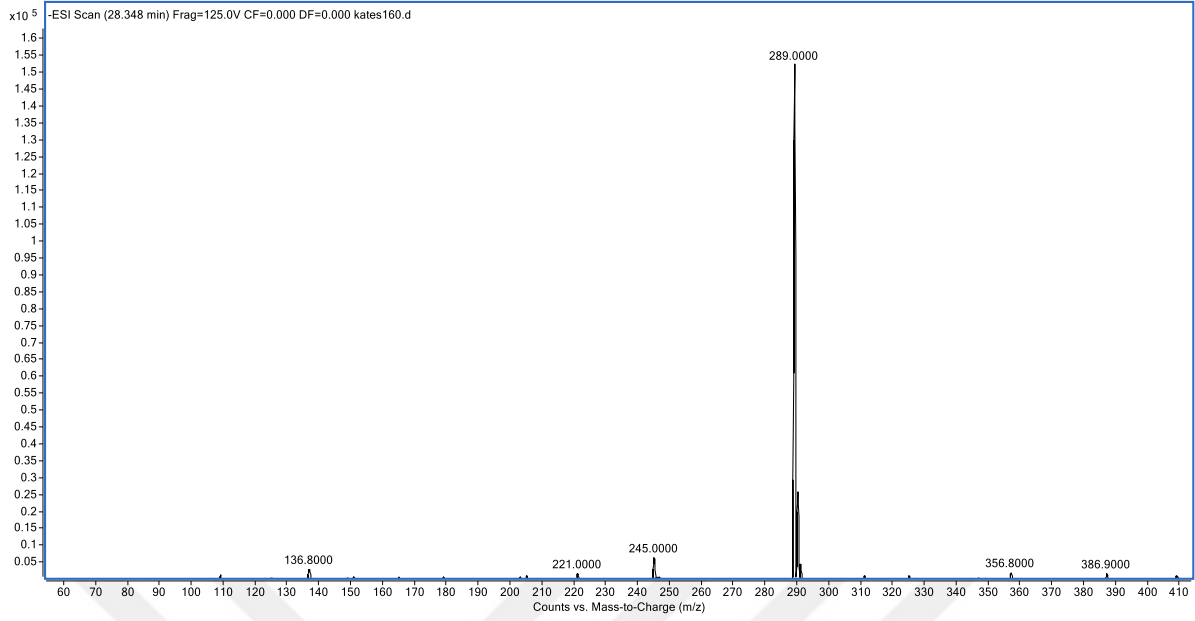
tanımlaması negatif iyonizasyon modu kullanılarak yapılmıştır. Fenolik asitler negatif iyon modunda karboksilik asit grubundan bir CO₂ grubunun kaybıyla ayrılmakta [M-H]⁻ molekülü ve [M-H-44]⁻ fragman iyonu üretmektedirler. Ferulik asitin tanımlanmasında ise CO₂ grubunun ayrılmasının yanısıra [M-H-15]⁻ anyon kökü sağlayan CH₃ grubunun kaybına bağlı bir spektrum gözlenmektedir. Fenolik asitlerin UV spektrumları bileşiklerin kimyasal yapılarıyla doğrudan ilişkili olduğundan bileşiklere bağlı olarak farklılıklar göstermiştir. Bileşiklerin yapılarına bağlı olarak bazı bileşikler tek bir tepe noktası gösterirken bazıları iki tepe noktası gösterebilmektedir.



Şekil 4.3. p-kumarik aside ait LC-MS/MS ile kaydedilen spektrum

4.2.2.Flavanoller

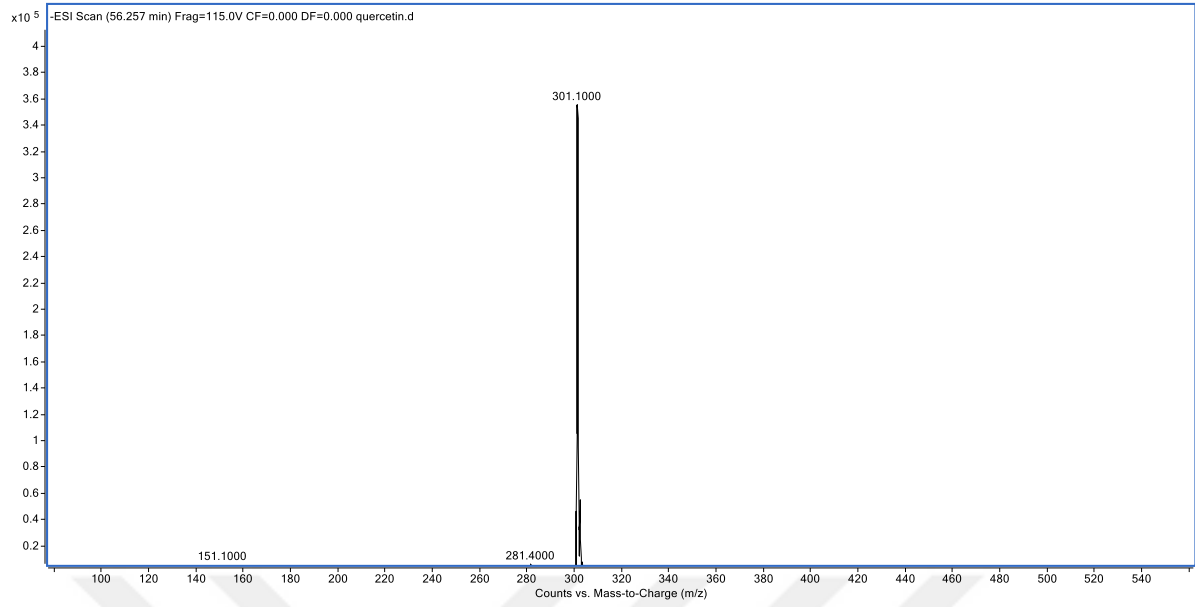
Flavanol grubu bileşiklerden epikateşin ve prosiyanidin dimeri belirlenmiştir. Bu bileşikler kapari tohumlarında belirlenmezken meyvelerde tanımlanmış ve miktarları belirlenmiştir. Epikateşin ([M-H]⁻ 289 m/z) ana iyon ve m/z 245, 179, 205'de fragman iyonları vermiştir. Kateşinin [M-H-44]⁻ 245 m/z fragment iyonu (CH)₂OH grubunun ayrılmasıyla Pérez-Magariño ve ark. (1993) tanımladığı şekilde 179 ve 205 m/z şeklinde fragmant iyonlar oluşturmaktadır. Dimerik prosiyanidin B1 ([M-H]⁻, m/z 577) (-) ESI-MS/MS spektrumları, Retro-Diels-Alder'den ((RDA)) m/z 425'te [M-H-152]⁻ fragman iyonu vermiştir. Heterosiklik halkanın m/z 407'de ([M-H-170]⁻) RDA-F'sinden yeniden düzenlenmesi ve H₂O kaybı, m/z 451'de ([M-H-126]⁻) arasındaki bölünmelerden bir piran halkasının C4-C5 ve O-C₂'si ve m/z 289'da ([M-H-289]⁻), Sun ve Miller (2003) tarafından daha önce tanımladığı mekanizma yapısında iyonlar vermiştir.



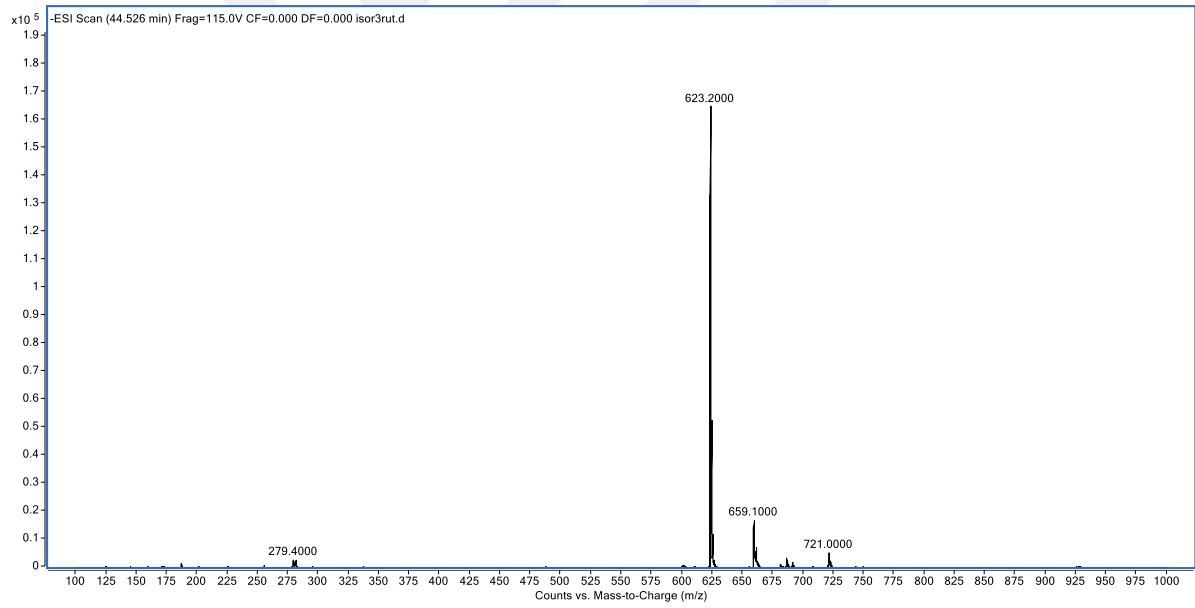
Şekil 4.4. Kateşine ait LC-MS/MS ile kaydedilen spektrum

4.2.3.Flavonoller

Kapari tohum ve meyvelerinde kuersetin-3-O-rutinozit (609 *m/z*), kaeferol-3-O-glukozil-ramnozil-glikozit (755 *m/z*), kuersetin -3-O-glikozit (463 *m/z*), kaempferol-3-O-ramnozit (593 *m/z*), kaempferol-3-O-rutinozit (593 *m/z*), izoramnetin-3-O-rutinozit (623 *m/z*), kaempferol-3-O-glikozit (447 *m/z*), kuersetin (301 *m/z*), izoramnetin (315 *m/z*), kaempferol (285 *m/z*), kuersetin-O-galloil-O-heksozit (615 *m/z*) olmak üzere toplam 10 adet bileşik tanımlanmıştır. Tablo 4.2.'de görüldüğü gibi, aglikonlar kuersetin, mDA / 279'da heterosiklik C-halkasının parçalanmasından sonuçlanan *m/z* 151 ve 179'da fragman iyonları üretirken, kaempferol sadece bir fragman iyon (*m/z* 151'de) vermiştir. Negatif iyonizasyon modunda kuersetin ve kuersetin yapılı bileşiklerin tanımlanmasında aglikon yapıdaki kuersetinin (301 *m/z*) SIM modunda taraması yapılarak gerçekleştirilmiştir. Kaempferol grubu bileşikler için SIM modunda 285 *m/z* ve izoramnetin için ise 315 *m/z* taramaları yapılarak bileşikler tanımlanmıştır.



Şekil 4.5. Kuersetine ait LC-MS/MS ile kaydedilen spektrum



Şekil 4.6. İzoramnetine ait LC-MS/MS ile kaydedilen spektrum

Tablo 4.4. Kapari tohum ve meyvelerinin fenolik bileşimleri (mg/100 g)*

Pik no	Rt (dak)	Bileşikler	Tohum				Meyve		
			Taze	Salamura	Tuzlama	Ticari Sal.	Taze	Salamura	Tuzlama
1	20.15	Protokateşik asit	0.37±0.02 ^a	2.54 ± 0.07 ^a	1.19±0.01 ^b	0.95±0.01 ^b	0.28±0.02 ^c	0.87±0.01 ^b	1.35±0.03 ^a
2	28.19	p-Kumarik asit	3.89±0.08 ^a	0.39 ± 0.04 ^b	0.22±0.01 ^c	0.17±0.00 ^c	5.53±0.01 ^a	1.31±0.03 ^b	0.90±0.02 ^c
3	25.79	Ferulik asit	12.59±0.05 ^a	3.34 ± 0.03 ^b	2.15±0.02 ^c	1.71±0.02 ^d	0.73±0.00 ^a	0.42±0.00 ^c	0.50±0.01 ^b
4	35.47	(Epi)kateşin	-	-	-	-	0.91±0.02 ^b	1.02±0.02 ^a	1.05±0.01 ^a
5	38.72	Epikateşin	-	-	-	-	1.14±0.01 ^c	1.99±0.02 ^b	2.08±0.02 ^a
6	46.53	Kuersetin-3-O-rutinozit	367.02 ±0.63 ^a	316.35 ± 4.33 ^c	345.60±3.53 ^b	299.17±4.27 ^d	17.12±0.00 ^b	12.12±0.25 ^c	21.19±0.04 ^a
7	42.2	Kaempferol-3-O-glukozil-ramnozil-glikozit	4.83 ± 0.02 ^{öd}	3.34 ± 0.03 ^{öd}	3.66±0.03 ^{öd}	1.82±2.58 ^{öd}	3.44±0.01 ^a	2.87±0.01 ^b	1.41±0.05 ^c
8	48.13	Kuersetin -3-O-glikozit	26.54±1.78 ^b	6.67 ± 0.16 ^d	7.29±10.55 ^c	29.74±0.42 ^a	0.85±0.01 ^a	0.32±0.01 ^c	0.37±0.01 ^b
9	47.5	Kaempferol-3-O-ramnozit	30.89±2.30 ^a	16.65 ± 0.52 ^d	17.86±0.08 ^c	26.57±0.38 ^b	3.38±0.02 ^a	1.26±0.03 ^c	1.44±0.01 ^b
10	49.37	Kaempferol-3-O-rutinozit	574.24±16.03 ^a	409.85 ± 3.64 ^d	430.93±6.10 ^c	558.01±7.97 ^b	3.90±0.00 ^a	1.66±0.03 ^c	2.01±0.02 ^a
11	49.92	İzoramnetin-3-O-rutinozit	0.86±0.02 ^d	1.77 ± 0.03 ^c	2.46±0.05 ^b	2.73±0.04 ^a	0.57±0.01 ^a	0.21±0.00 ^b	0.24±0.00 ^b
12	51.71	Kaempferol-3-O-glikozit	29.15±0.33 ^a	1.87 ± 0.29 ^c	6.09±0.04 ^b	29.79±0.43 ^a	0.68±0.02 ^a	0.25±0.01 ^b	0.30±0.01 ^b
13	63.37	Kuersetin	2.58±0.06 ^c	12.14 ± 1.25 ^b	14.35±0.16 ^a	11.22±0.16 ^b	0.29±0.01 ^c	0.59±0.01 ^b	0.89±0.02 ^a
14	74.4	İzoramnetin	-	0.88 ± 0.13 ^b	1.01±0.03 ^a	0.77±0.01 ^c	-	0.21±0.00 ^b	0.37±0.02 ^a
15	75.45	Kaempferol	2.06±0.05 ^c	20.63 ±0.09 ^a	21.05±0.23 ^a	16.73±0.24 ^b	-	3.75±0.03 ^a	2.02±0.01 ^b
17	59	Kuersetin-O-galloil-O-heksozit	474.10±3.29 ^a	293.49 ±4.53 ^c	374.44±18.54 ^b	458.49±6.55 ^a	1.37±0.01 ^a	0.48±0.00 ^c	0.75±0.02 ^b
18	62.07	Tanımlanamayan bileşik I	194.92 ± 8.83 ^c	54.31±7.42 ^d	218.58±0.22 ^b	278.78±3.98 ^a	0.56±0.02 ^a	0.38±0.01 ^c	0.44±0.02 ^b
19	66.81	Tanımlanamayan bileşik II	93.97 ± 0.72 ^b	46.71±5.99 ^c	87.13±3.16 ^b	120.21±1.72 ^a	-	-	-
20	67.85	Tanımlanamayan bileşik III	25.71±0.06 ^a	7.63±0.08 ^b	5.46±0.08 ^c	4.27±0.06 ^d	-	-	-
Toplam fenolik made içeriği(mg/100 g)			1843.71±6.29 ^a	1198.54±26.43 ^c	1539.49±20.95 ^b	1841.15±28.85 ^a	40.75±0.18 ^a	29.72±0.46 ^c	37.32±0.33 ^b

^{a-d} Aynı satırdaki farklı üstel harfler örnekler arasında önemli bir fark olduğunu göstermektedir (p<0.05). öd önemli bir fark olmadığını göstermektedir. Tohum ve meyvenin değerlendirme ve harflendirmeleri ayrı olarak yapılmıştır.

Tohumlardaki fenolik bileşenlerin toplam miktarı 1198.54 - 1843.71 mg/100 g arasında değişmiştir. Taze kapari tohumunda 16 adet fenolik bileşen tanımlanmış ve miktarları hesaplanmıştır. Fermantasyona bağlı olarak salamura ve tuzlama yöntemiyle çalışılan tohumlarda taze tohuma ek olarak izoramnetin bileşiği saptanmıştır. Taze tohumda bulunan baskın bileşikler, kuersetin-3-O-rutinozit, kaempferol-3-O-rutinozit, kaempferol-3-O-glikozit olarak bulunmuştur. Bu bileşiklerden kuersetin-3-O-rutinozit (rutin) bileşiği tohumlarda baskın olan bileşiktir ve bu bileşiğin miktarı taze tohumda 367 mg/100 g iken, salamurada 316 mg/100 g, kuru tuzlamada ise 345 mg/100 g olarak bulunmuştur. Görüldüğü üzere en yüksek miktar taze tohumda saptanmıştır. Kuşçu ve Yıldırım (2018), yaptıkları çalışmada işlenmemiş kaparide bu değeri 476.1 mg /100 g olarak bulmuşlardır. Jiménez-López ve ark. (2018), kaparide fermantasyonla birlikte rutin miktarının arttığını bildirmişlerdir. Tez çalışmamızda bu bileşiğin miktarının azaldığı görülmüş, fermantasyona bağlı olarak taze tohuma kıyasla salamura işlemine tabii tutulan tohumlarda % 13.81 lik düşüş gözlenirken bu değer tuzlama işlemine tabii tutulan tohumlarda % 5.84 lük düşüş olarak gözlenmiştir.

Bonina ve ark. (2002), kapari tohumundaki rutin miktarını % 2.52 olarak bildirmişlerdir. Yemiş 2008 doktora tezinde, kapari flavonoidlerin fermantasyonla değişimini incelediği çalışmada, rutini 1210–1450 mg/100 g olarak bulmuştur. Francesca ve ark. (2016), işlenmemiş kapari tohumunda rutini 2.1 mg/100 g olarak belirlemişlerdir. Stefanucci ve ark. (2018), İtalya, Fas ve Türkiye’den aldıkları kaparilerin biyoaktif özelliklerini inceledikleri çalışmada, en baskın bileşik rutin, en yüksek miktarda olan örnekler ise İtalya bölgesinde saptanmış bu değerler 500 – 9600 mg/100 g arasında değişmiştir.

Tesoriere ve ark. (2007), Sicilya’dan topladıkları kaparilerin biyoaktif özelliklerini inceledikleri çalışmada ise rutini 160 mg/100 g olarak bulmuşlardır. Bu farklılığın kaparinin tür, iklim çeşidinin farklılığından dolayı olabileceği düşünülmektedir. Tohum ticari salamuranın rutin miktarı için Mollica ve ark. (2017), yaptıkları çalışmada 1700 - 2600 mg/100 g arasında değişmiş olup, yaptığımız çalışmada 299.17 mg/100 g, taze tohumda ise, 1500 -1800 mg/100 g arasında bulmuşlar, sonuçların bizim değerlerin çok üstünde olduğu görülmüştür.

Kaempferol-3-O-rutinozit bileşiği ise yine taze tohumda, 574 mg/100 g iken salamurada 409 mg/100 g, kuru tuzlamada ise 430 mg/100 g dolaylarında bulunmuştur. Taze tohuma kıyasla fermantasyona bağlı olarak sırasıyla %28.63 ve %24.96’lık düşüşler olarak kendini

göstermiştir. Yemiş'in çalışmasında bu bileşik 520 – 880 mg/100 g olarak bulunmuş, çalışmamızdaki değerlerin üstünde olduğu görülmüştür. Bonina ve ark. (2002), bu bileşiği % 3.28 olarak bulmuşlardır. Kamferol-3-O-glukozit ise 29.15 – 1.87 mg/100 g arasında değişmiş sırasıyla % 93.58 ve % 79.1 azalış göstermiştir. Fermantasyona bağlı azaldığı düşünülen toplam fenolik bileşen miktarı taze tohuma kıyasla, tohum salamura örneğinde % 34.99, tohum tuzlama örneğinde ise % 16.50 olarak azaldığı belirlenmiştir. Yemiş 2008 ise bu değeri fermantasyon başlangıcında 20 mg/100 g bulmuş sonrasında bu bileşik saptanmamıştır.

Meyvelerdeki fenolik bileşen 29.72 – 40.75 mg/100 g arasında değişmiştir. Taze kapari meyvesinde 15 adet fenolik bileşen bulunmuştur. Fermantasyona bağlı olarak salamura ve tuzlama yöntemiyle çalışılan meyvelerde taze meyveye ek olarak izoramnetin ve kaempferol bileşiği saptanmıştır. Taze meyvede bulunan baskın bileşikler, p-kumarik asit, kuersetin-3-O-rutinozit, kaempferol-3-O-rutinozit olarak bulunmuştur. Bu bileşiklerden p-kumarik asit 5.53 – 0.90 mg/100 g arasında değişmiş, taze meyveye kıyasla salamura işlemine tabii tutulan meyvelerde % 76.31 lik düşüş gözlenirken bu değer tuzlama işlemine tabii tutulan meyvelerde % 83.73 lük düşüş olarak gözlenmiştir. Kuersetin-3-O-rutinozit bileşiği ise taze meyvede 17.12 mg/100 g iken salamura meyvelerde 12.12 mg/100 g, tuzlama yapılan meyvelerde 21.19 mg/100 g olarak bulunmuştur. Taze meyveye kıyasla salamura meyvelerde % 29.21 lik düşüş gözlenirken tuzlama yapılan meyvelerde % 23.77 lik artış belirlenmiş, Ramezani ve ark. (2008), kapari bitkisinin farklı kısımlarındaki rutin bileşiğini incelemişler ve meyvesinde 6.03 mg / 100 g bulmuşlardır. Kaempferol-3-O-rutinozit bileşiğinde ise 1.66-3.9 mg/100 g arasında değişmiş, sırasıyla % 57.44 ve % 48.46 azalma gözlenmiştir.

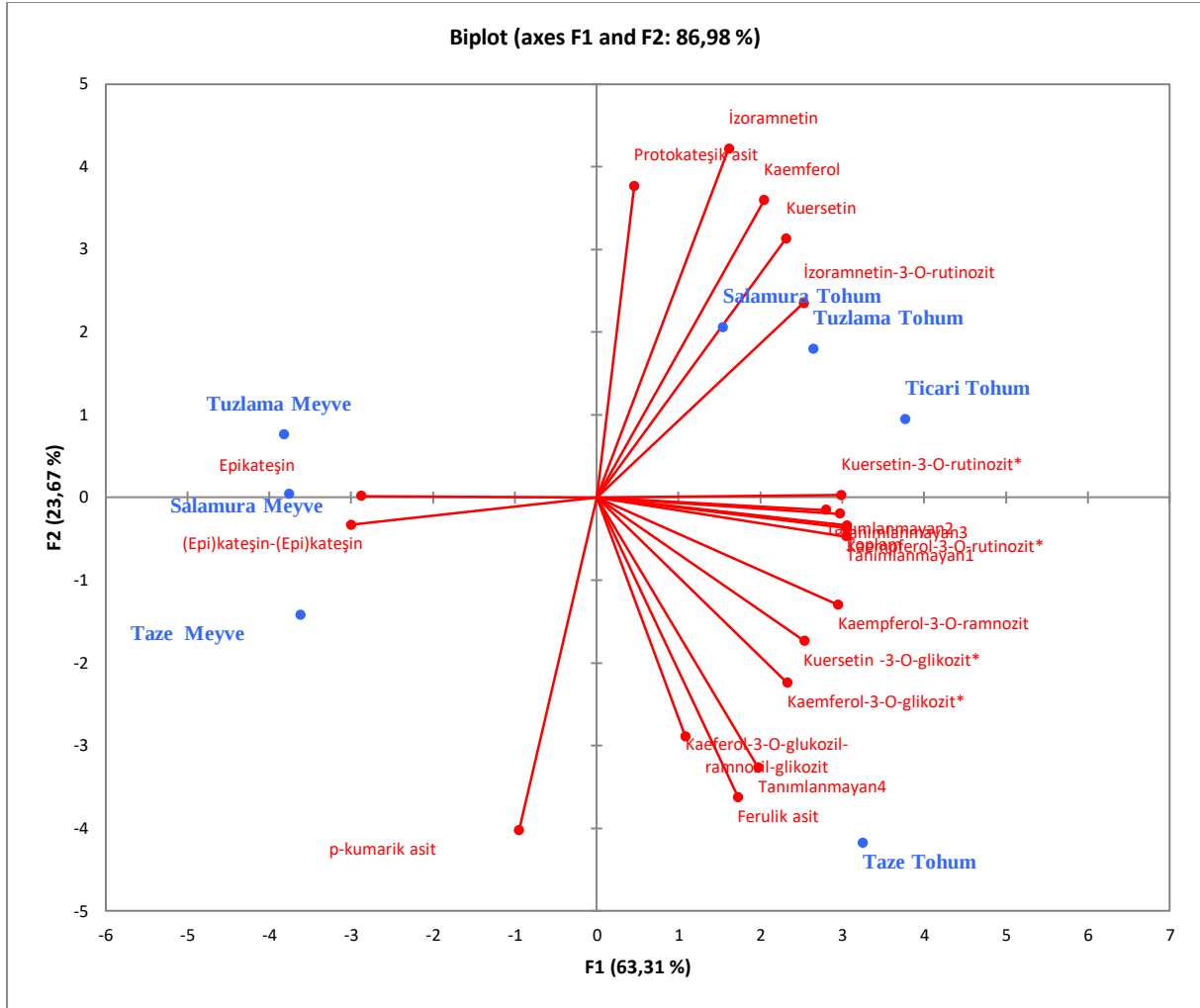
Epikateşin miktarındaki değişim incelendiğinde, tohum örneklerinde fermantasyon öncesi ve sonrasında epikateşin gözlenmezken, meyvede 1.14 – 2.08 mg/100 g arasında gözlenmiştir. Taze meyveye kıyasla salamura meyvede % 74.56, tuzlama meyvede ise % 82.46 lık artış gözlenmiştir. Francesca ve ark. (2016), kapari meyvelerinin fermantasyon sırasındaki fenolik bileşiklerinin değişimini incelediği çalışmada, işlem görmemiş kapari meyvesinde epikateşin gözlemlenmişler, fermantasyonun 15. ve 45. günlerinde gözlemlenmemişlerdir. Lopez ve ark. (2018), kapari meyvesinde fermantasyona bağlı olarak epikateşin miktarında azalma gözlemlenmişlerdir. Bu farklılığın kaparinin yetiştiği iklim, çevresel faktörden ileri geldiği muhtemeldir.

Fermantasyona bağılı olarak hem tohum hem meyvede kuersetin ve kaempferol bileşikleri önemli miktarda arttığı görülmüştür. Tohumlarda kuersetin miktarını incelediğimizde mg/100 g cinsinden, başlangıçta 2.58 iken fermentasyonla birlikte salamura tohumlarda 12.14 kuru tuzlanan tohumlarda ise 14.35 olduğu görülmüştür. Hammaddeyle kıyaslama yapıldığında bu bileşiğin miktarı salamurayla birlikte % 370.54, kuru tuzlamayla muamele edilmiş tohumlarda % 456.20 olduğu saptanmıştır. Francesca ve ark 2016 işlenmemiş kapari tohumunda kuersetin saptamamışlardır. Jiménez-López ve ark. (2018), çalışmasında fermentasyonla öncesinde ve sonrasında kuersetin miktarı gözlenmemiş, benzer şekilde Mollica ve ark. (2017), hem tohum ticari salamurada, hem taze tohumda kuersetin bileşiğine rastlanmamış olup Inocencio ve ark 2000, ticari tohum salamurada 400 mg/100 g olarak bulmuşlardır. Çalışmamızdaki ticari tohum salamurada bu değer 11.22 mg/100 g olarak bulunmuştur. Yemiş 2008, kuersetin miktarını 0-80 mg/100 g aralığında bulmuştur. Yaptığımız çalışmada meyvelerde ise mg/100 g cinsinden, başlangıçta 0.29 iken, fermentasyonla birlikte salamura meyvelerde 0.59 kuru tuzlanan meyvelerde ise 0.89 olduğu görülmüştür. Hammaddeyle kıyaslama yapıldığında bu bileşiğin miktarı salamurayla birlikte % 103.45, kuru tuzlamayla muamele edilmiş meyvelerde % 206.89 olduğu saptanmıştır. Kaempferol bileşiğinde ise tohumlarda baktığımızda mg/100 g cinsinden, taze tohumda 2.06 iken, fermentasyonla birlikte salamura tohumlarda 20.63 kuru tuzlanan tohumlarda ise 21.05 olduğu görülmüştür. Hammaddeyle kıyaslama yapıldığında bu bileşiğin miktarı salamurayla birlikte % 901.46, kuru tuzlamayla muamele edilmiş tohumlarda % 921.85 olduğu saptanmıştır. Yemiş 'in çalışmasında kamferol değeri 400 – 140 mg/100 g arasındadır. Meyvelerde ise başlangıçta kaempferol gözlenmezken, salamura edilen meyvelerde 3.75, kuru tuzlamayla muamele edilmiş tohumlarda 2.02 mg/100 g olduğu saptanmıştır.

Fermantasyona bağılı olarak kapari tohum ve meyvelerinde fenolik asit miktarlarında önemli miktarda düşüş gözlenmiştir. Bu düşüşün, laktik asit bakterisi olan *L.plantarum* 'un iki çeşit fenolik asit dekarboksilaz üreterek; p-kumarik ve ferulik asitleri vinil türevlerine dekarboksilize etmesine bağılı olabileceğini düşündürmüştür. (Rodriguez ve ark., 2009).

Çalışmamızdaki fenolik madde sonuçları göz önüne alındığında, tuzlama ve fermentasyon işlemlerinin kapari tohum ve meyvelerinin fenolik madde içeriğine negative etki ederek, azalttığı saptanmıştır. Lopez ve ark. (2018), fermentasyon sonrası toplam fenolik madde içeriğinde artış gözlemlenmişler, bu farklılığın kaparinin türü, fermentasyon koşullarının farklılığından ileri geldiği düşünülmektedir. Bu sonuçlara göre, tohumdaki fenolik madde

miktarı, fermentasyon ve tuzlama işlemlerine, meyveye göre daha dayanıklı olduğu söylenebilir.



Şekil 4.7. İki ana bileşen için fenolik bileşiklerin PCA sonuçları

Kapari tohum ve meyvelerine uygulanan işlemlerin fenolik bileşikler bakımından değerlendirilmesinde temel bileşen analizleri (PCA) kullanılmıştır. Kapari tohum ve meyvelerinin fenolik bileşikler için PCA modeli, toplam varyansın % 86.98'ini açıklayan üç temel bileşenle oluşturulmuştur (Şekil 4.7. PC1% 63.31 ve PC2 toplam varyansın % 23.67'sini oluşturmuştur. Analizlerde iki temel grup oluşmuştur. Grafiğin sağ tarafı tohum örneklerini ve sol tarafı ise meyve örneklerini içermektedir. Taze tohum ve meyveler grafiğin alt kısmında gruplar oluşturmuştur. Grafikten gözlemlenebileceği gibi, taze tohumlar glikozit yapılı bileşiklerle karakterize edilirken fermente olmuş tohumlar aglikon yapılı izoramnetin, kaemferol, kuersetin gibi bileşiklerle karakterize olarak grup oluşturmuştur. Kapari meyveleri ise tuzlama ve salamura yöntemler epikateşin miktarı bakımından grup oluşturmuştur.

5. SONUÇLAR

Çalışmamızda kapari taze tohum ve meyvesi, ayrı ayrı salamura ve kuru tuzlama proseslerinden geçirilerek bu materyallerin fenolik madde miktarı, antioksidan kapasite potansiyeli, renk ve şeker analizi , fenolik madde bileşen ve miktarları araştırılmıştır.

- Tohumlardaki toplam fenolik madde içeriği 1708-2196 mg/100 g arasında, meyvede ise toplam fenolik madde içeriği 515-1133mg/100 g arasında değişmiştir. Tohum ve meyvede fermentasyon işlemine bağlı olarak fenolik bileşiklerin toplam miktarı önemli ($p<0.05$) ölçüde azalma göstermiştir.
- Tohumlardaki antioksidan kapasitenin DPPH yöntemiyle yapılan sonuçlarının 16.56-21.78 μM Trolox /kg arasında değiştiği saptanmıştır. ABTS yöntemindeki elde edilen antioksidan kapasite sonuçları ise 23.88-26.07 μM Trolox/kg aralığında saptanmıştır.
- Meyvede antioksidan kapasitenin DPPH yöntemiyle yapılan sonuçlarının 8.55-18.04 μM Trolox /kg ve ABTS yönteminde ise 8.55-18.04 μM Trolox /kg aralığında değiştiği saptanmıştır.
- Kapari tohumlarında toplam fenolik madde miktarının meyveye oranla daha yüksek olduğu ve fermentasyon işlemine bağlı olarak fenolik madde miktarının önemli ölçüde azaldığı saptanmıştır.
- Kuru tuzlama yöntemiyle üretilen kapari tohum ve meyvelerinde, fenolik bileşiklerdeki kayıplar daha düşük düzeylerde olmuştur.
- DPPH ve ABTS yöntemleriyle saptanan antioksidan potansiyelin tohumlarda daha yüksek olduğu saptanmıştır. Fenolik bileşimlerdeki benzer şekilde antioksidan kapasite fermentasyon işlemine bağlı olarak azalma göstermiş ve bu azalma salamura yönteminde daha yüksek düzeylerde olmuştur.
- Kapari tohum ve meyvelerinde sakkaroz, fruktoz ve glikoz olmak üzere 3 farklı şeker belirlenmiştir. Tohumda baskın olan şekerin fruktoz, meyvede ise glikozun baskın olduğu saptanmıştır. Fermentasyona bağlı olarak toplam şeker miktarları azalmış, göre kuru tuzlama yöntemiyle muamele edilen kaparilerin şeker miktarının salamuraya göre daha yüksek olduğu belirlenmiştir.
- Kapari tohumunda L^* değeri 59.38 – 71.10 arasında, meyvesinde ise 48.68 – 61.52 arasında değişmiştir. Renkteki kırmızılığın göstergesi olan a^* değeri, tohumda 0.32-4.29 arasında değişirken meyvede ise 1.52-1.97 arasında değişmiştir. Sarılığın

göstergesi olan b* değeri, tohumda 8.10 – 11.47 arasında değişirken meyvede ise 8.83 – 13.18 arasında değişmiştir. Renk yoğunluğunu belirten c* değeri ise tohumlarda 9.16 – 11.57 arasında değişirken meyvelerde ise 9.04– 3.29 arasında değişmiştir.

- Kapari tohum ve meyvelerinde toplam 19 adet fenolik bileşik tanımlanmıştır. Taze tohumda bulunan baskın bileşikler, kuersetin-3-O-rutinozit, kaempferol-3-O-rutinozit, kaempferol-3-O-glikozit olarak bulunmuştur. Fermantasyona bağlı olarak salamura ve tuzlama yöntemiyle çalışılan tohumlarda taze tohuma ek olarak izoramnetin bileşiği saptanmıştır.
- Taze kapari meyvesinde 15 adet fenolik bileşen bulunmuştur. Fermantasyona bağlı olarak salamura ve tuzlama yöntemiyle çalışılan meyvelerde taze meyveye ek olarak izoramnetin ve kaempferol bileşiği saptanmıştır. Taze meyvede bulunan baskın bileşikler, p-kumarik asit, kuersetin-3-O-rutinozit, kaempferol-3-O-rutinozit olarak bulunmuştur.
- Fermantasyona bağlı olarak hem tohum hem meyvede kuersetin ve kaempferol bileşikleri önemli miktarda arttığı görülmüştür.
- Tüm sonuçlar genel olarak değerlendirildiğinde, fermantasyonun toplam fenolik madde içeriği ve antioksidan kapasiteyi düşürdüğü sonucuna varılmıştır fakat kuersetin ve kaempferol bileşikleri fermantasyon sayesinde glikozit yapıdan aglikon forma dönüşerek önemli miktarda artış göstermişler, hatta taze meyvede gözlenmeyen kaempferol, fermantasyon sonrasında tespit edilmiş ve kaparinin glukokaparinden kaynaklı olan acımsı, buruk tadından dolayı taze tüketimi tercih edilememesi sebebiyle kapari bitkisinin fermantasyon işlemi yapılarak tüketilmesi tercih sebebi haline gelmiştir.
- Genel olarak kuru tuzlama yöntemiyle üretilen kaparilerin, salamuraya göre biyoaktif özellikleri bakımından daha yüksek olması sebebiyle tüketiminin daha faydalı olabileceğini göstermiştir.

KAYNAKLAR

- Abraham, S. V. P. I., Palani, A., Ramaswamy, B. R., Shunmugiah, K. P., & Arumugam, V. R. (2011). Antiquorum sensing and antibiofilm potential of *Capparis spinosa*. *Archives of Medical Research*, 42, 658-668.
- Acree, T. E., Barnard, J., & Cunningham, D. G. (1984). A procedure for the sensory analysis of gas chromatographic effluents. *Food Chemistry*, 14, 273-286.
- Aliyazicioglu, R., Eyupoglu, O. E., Sahin, H., Yildiz, O., & Baltas, N. (2013). Phenolic components, antioxidant activity, and mineral analysis of *Capparis spinosa* L. *African Journal of Biotechnology*, 12, 6643-6649.
- Al-Soqeer, A. (2011). Antioxidant activity and biological evaluation of hot-water extract of *Artemisia monosperma* and *Capparis spinosa* against lead contamination. *Res J Bot*, 6, 11-20.
- Alvarruiz, A., Rodrigo, M., Miquel, J., Giner, V., Fera, A., & Vila, R. (1990). Influence of brining and packing conditions on product quality of capers. *Journal of food science*, 55, 196-198.
- Allaith, A. A. A. (2016). Assessment of the antioxidant properties of the caper fruit (*Capparis spinosa* L.) from Bahrain. *Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences*, 19, 1-7.
- Argun, M. E. (2012). *Kapari (Capparis ovata Desf. var. Canescens) çiçek tomurcuklarının fermentasyonu üzerine bazı baharat uçucu yağ ve ekstraktlarının etkisi* (Doctoral dissertation, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü).
- Arroyo-López, F. N., Querol, A., Bautista-Gallego, J., & Garrido-Fernández, A. (2008). Role of yeasts in table olive production. *International journal of food microbiology*, 128, 189-196.

- Arslan, D., ÜNVER, A., & ÖZCAN, M. (2008). Determination of optimum fermentation quality of capers (*Capparis ovata* Desf. var. *canescens*) in different brine conditions. *Journal of food processing and preservation*, 32, 219-230.
- Bakr, R. O., & El Bishbishy, M. H. (2016). Profile of bioactive compounds of *Capparis spinosa* var. *aegyptiaca* growing in Egypt. *Revista Brasileira de Farmacognosia*, 26, 514-520.
- Bhoyar, M. S., Mishra, G. P., Naik, P. K., & Srivastava, R. B. (2011). Estimation of Antioxidant Activity and Total Phenolics Among Natural Populations of Caper ('*Capparis spinosa*') Leaves Collected from Cold Arid Desert of Trans-Himalayas. *Australian Journal of Crop Science*, 5, 912.
- Bhoyar, M. S., Mishra, G. P., Naik, P. K., & Singh, S. B. (2018). Evaluation of Antioxidant Capacities and total Polyphenols in Various Edible Parts of *Capparis spinosa* L. Collected from trans-Himalayas. *Defence Life Science Journal*, 3, 140-145.
- Bonina, F., Puglia, C., Ventura, D., Aquino, R., Tortora, S., Sacchi, A., ... & de Capariis, P. (2002). In vitro antioxidant and in vivo photoprotective effects of a lyophilized extract of *Capparis spinosa* L. buds. *Journal of cosmetic science*, 53, 321-336.
- Brand-Williams, W., Cuvelier, M. E., & Berset, C. L. W. T. (1995). Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity. *LWT-Food science and Technology*, 28, 25-30.
- Breidt, F., McFeeters, R. F., Perez-Diaz, I., Lee, C. (2013). *Fermented vegetables*. In *Food Microbiology: Fundamentals and Frontiers*. Doyle, M.P., Buchanan, R.L. (Ed.), ASM Press, Washington D.C., 841-855.
- Brevard, H., Brambilla, M., Chaintreau, A., Marion, J. P., & Diserens, H. (1992). Occurrence of elemental sulphur in capers (*Capparis spinosa* L.) and first investigation of the flavour profile. *Flavour and fragrance journal*, 7, 313-321.
- Buttery, R. G. (1981). Vegetables and fruit flavors. *Flavor Research-Recent Advances*, 175-216.

- Condurso, C., Mazzaglia, A., Tripodi, G., Cincotta, F., Dima, G., Maria Lanza, C., & Verzera, A. (2016). Sensory analysis and head-space aroma volatiles for the characterization of capers from different geographic origin. *Journal of Essential oil Research*, 28, 185-192.
- Conforti, F., Marcotullio, M. C., Menichini, F., Statti, G. A., Vannutelli, L., Burini, G., ... & Curini, M. (2011). The influence of collection zone on glucosinolates, polyphenols and flavonoids contents and biological profiles of *Capparis sicula* ssp. *sicula*. *Food science and technology international*, 17, 87-97.
- Çetin, B. (2011). Production of probiotic mixed pickles (Tursu) and microbiological properties. *African Journal of Biotechnology*, 10, 14926-14931.
- Ebeler, S. E., Terrien, M. B., & Butzke, C. E. (2000). Analysis of brandy aroma by solid-phase microextraction and liquid–liquid extraction. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 80, 625-630.
- El-Guendouz, S., Al-Waili, N., Aazza, S., Elamine, Y., Zizi, S., Al-Waili, T., ... & Lyoussi, B. (2017). Antioxidant and diuretic activity of co-administration of *Capparis spinosa* honey and propolis in comparison to furosemide. *Asian Pacific journal of tropical medicine*, 10, 974-980.
- Ferreira, V., Pet'ka, J., & Aznar, M. (2002). Aroma extract dilution analysis. Precision and optimal experimental design. *Journal of agricultural and food chemistry*, 50, 1508-1514.
- Francesca, N., Barbera, M., Martorana, A., Saiano, F., Gaglio, R., Aponte, M., ... & Settanni, L. (2016). Optimised method for the analysis of phenolic compounds from caper (*Capparis spinosa* L.) berries and monitoring of their changes during fermentation. *Food chemistry*, 196, 1172-1179.
- Franco, W., & Pérez-Díaz, I. M. (2013). Microbial interactions associated with secondary cucumber fermentation. *Journal of applied microbiology*, 114, 161-172.
- Grimalt, M., Hernández, F., Legua, P., Almansa, M. S., & Amorós, A. (2018). Physicochemical composition and antioxidant activity of three Spanish caper (*Capparis*

- spinosa* L.) fruit cultivars in three stages of development. *Scientia horticulturae*, 240, 509-515.
- Grosch, W. (2001). Evaluation of the key odorants of foods by dilution experiments, aroma models and omission. *Chemical senses*, 26, 533-545.
- Hugenholtz, J., Kleerebezem, M., 1999. Metabolic engineering of lactic acid bacteria: overview of the approaches and result of pathway rerouting involved in food fermentations. *Current Opinion in Biotechnology*, 10, 492-497.
- Hur, S. J., Lee, S. Y., Kim, Y. C., Choi, I., & Kim, G. B. (2014). Effect of fermentation on the antioxidant activity in plant-based foods. *Food chemistry*, 160, 346-356.
- Hutkins, RW (2006). Fermente Gıdaların Mikrobiyoloji ve Teknolojisi. Blackwell 801 Yayıncılık, ABD, 233-259.
- Hylckama, Vlieg van J. E. T., Hugenholtz, J., 2007. Mining natural diversity of lactic acid bacteria for flavour and health benefits. *International Dairy Journal*, 17, 1290-1297.
- Inocencio, C., Rivera, D., Alcaraz, F., & Tomás-Barberán, F. A. (2000). Flavonoid content of commercial capers (*Capparis spinosa*, *C. sicula* and *C. orientalis*) produced in Mediterranean countries. *European Food Research and Technology*, 212, 70-74.
- Jalali, M. T., Mohammadtaghvaei, N., & Larky, D. A. (2016). Investigating the effects of *Capparis spinosa* on hepatic gluconeogenesis and lipid content in streptozotocin-induced diabetic rats. *Biomedicine & Pharmacotherapy*, 84, 1243-1248.
- Jiménez-López, J., Ruiz-Medina, A., Ortega-Barrales, P., & Llorent-Martínez, E. J. (2018). Phytochemical profile and antioxidant activity of caper berries (*Capparis spinosa* L.): Evaluation of the influence of the fermentation process. *Food chemistry*, 250, 54-59.
- Juan, M. Y., & Chou, C. C. (2010). Enhancement of antioxidant activity, total phenolic and flavonoid content of black soybeans by solid state fermentation with *Bacillus subtilis* BCRC 14715. *Food microbiology*, 27, 586-591.

- Kabak, B., & Dobson, A. D. (2011). An introduction to the traditional fermented foods and beverages of Turkey. *Critical reviews in food science and nutrition*, 51, 248-260.
- Karaca, H., Emine Dinçer, E., Kıvanç, M., 2010. Metabolik Mühendisliğinde Laktik Asit Bakterileri. *Akademik Gıda*, 8, 32-38.
- Khatib, M., Pieraccini, G., Innocenti, M., Melani, F., & Mulinacci, N. (2016). An insight on the alkaloid content of *Capparis spinosa* L. root by HPLC-DAD-MS, MS/MS and 1H qNMR. *Journal of pharmaceutical and biomedical analysis*, 123, 53-62.
- Kjaer, A., & Thomsen, H. (1963). Isothiocyanate-producing glucosides in species of *Capparidaceae*. *Phytochemistry*, 2, 29-32.
- Kleerebezem, M., Hugenholtz, J., 2003. Metabolic pathway engineering in lactic acid bacteria. *Current Opinion in Biotechnology*, 14, 232-237.
- Kulisic-Bilusic, T., Blažević, I., Dejanović, B., Miloš, M., & Pifat, G. (2010). Evaluation of the antioxidant activity of essential oils from caper (*Capparis spinosa*) and sea fennel (*Crithmum maritimum*) by different methods. *Journal of food biochemistry*, 34, 286-302.
- Kuşçu, A., & Yıldırım, N. (2018). Acılığı Giderilmiş Kappariden (*Capparis Spp.*) Geleneksel ve Vakum Yöntemleriyle Üretilen Reçellerin Kalite Özelliklerinin Karşılaştırılması. *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 22, 881-886.
- Kusznierewicz, B., Śmiechowska, A., Bartoszek, A., & Namieśnik, J. (2008). The effect of heating and fermenting on antioxidant properties of white cabbage. *Food chemistry*, 108, 853-861.
- Le Guen, S., Prost, C., & Demaimay, M. (2000). Critical comparison of three olfactometric methods for the identification of the most potent odorants in cooked mussels (*Mytilus edulis*). *Journal of agricultural and food chemistry*, 48, 1307-1314.

- Manikandaselvi, S., Vadivel, V., & Brindha, P. (2016). Review on ethnobotanical studies of nutraceutical plant: *Capparis spinosa* L.(Caper). *Asian J. Pharm. Clin. Res*, 9, 123-126.
- Mansour, R. B., Jilani, I. B. H., Bouaziz, M., Gargouri, B., Elloumi, N., Attia, H., ... & Lassoued, S. (2016). Phenolic contents and antioxidant activity of ethanolic extract of *Capparis spinosa*. *Cytotechnology*, 68, 135-142.
- Maresca, M., Micheli, L., Mannelli, L. D. C., Tenci, B., Innocenti, M., Khatib, M., ... & Ghelardini, C. (2016). Acute effect of *Capparis spinosa* root extracts on rat articular pain. *Journal of ethnopharmacology*, 193, 456-465.
- Matthäus, B., & Özcan, M. (2002). Glucosinolate composition of young shoots and flower buds of capers (*Capparis* species) growing wild in Turkey. *Journal of agricultural and food chemistry*, 50, 7323-7325.
- Matthäus, B., & Özcan, M. (2005). Glucosinolates and fatty acid, sterol, and tocopherol composition of seed oils from *Capparis spinosa* Var. *spinosa* and *Capparis ovata* Desf. Var. *canescens* (Coss.) Heywood. *Journal of agricultural and food chemistry*, 53, 7136-7141.
- McDougall, G. J., Dobson, P., Smith, P., Blake, A., & Stewart, D. (2005). Assessing potential bioavailability of raspberry anthocyanins using an *in vitro* digestion system. *Journal of agricultural and food chemistry*, 53, 5896-5904.
- Mehinagic, E., Prost, C., & Demaimay, M. (2004). Optimization of extraction of apple aroma by dynamic headspace and influence of saliva on extraction of volatiles. *Journal of agricultural and food chemistry*, 52, 5175-5182.
- Mollica, A., Zengin, G., Locatelli, M., Stefanucci, A., Mocan, A., Macedonio, G., ... & Olaniyan, M. (2017). Anti-diabetic and anti-hyperlipidemic properties of *Capparis spinosa* L.: *in vivo* and *in vitro* evaluation of its nutraceutical potential. *Journal of Functional Foods*, 35, 32-42.
- Özcan, M. (1999). Ham ve salamura kapari (*Capparis spp.*) meyvelerinin fiziksel, kimyasal özellikleri ve yağ asitleri bileşimi. *Tr J. of Agriculture and Forestry*, 23, 771-776.

- Pérez-Magariño, S., Revilla, I., González-SanJosé, M. L., & Beltrán, S. (1999). Various applications of liquid chromatography–mass spectrometry to the analysis of phenolic compounds. *Journal of Chromatography A*, 847, 75-81.
- Pulido, R. P., Omar, N. B., Abriouel, H., López, R. L., Cañamero, M. M., & Gálvez, A. (2005). Microbiological study of lactic acid fermentation of caper berries by molecular and culture-dependent methods. *Appl. Environ. Microbiol.*, 71, 7872-7879.
- Rakhimova, A. K., Abdullaev, R. A., & Guseinov, D. Y. (1978). Chemicalbiological characteristics of *Capparis spinosa* from Azerbaidzhan. *Azerb. Med. Zh*, 55, 70-75.
- Ramezani, Z., Aghel, N., & Keyghobadi, H. (2008). Rutin from different parts of *Capparis spinosa* growing wild in Khuzestan/Iran. *Pakistan journal of biological sciences: PJBS*, 11, 768-772.
- Re, R., Pellegrini, N., Proteggente, A., Pannala, A., Yang, M., & Rice-Evans, C. (1999). Antioxidant activity applying an improved ABTS radical cation decolorization assay. *Free radical biology and medicine*, 26, 1231-1237.
- Rodríguez, H., Curiel, J. A., Landete, J. M., de las Rivas, B., de Felipe, F. L., Gómez-Cordovés, C., ... & Muñoz, R. (2009). Food phenolics and lactic acid bacteria. *International journal of food microbiology*, 132, 79-90.
- Romeo, V., Ziino, M., Giuffrida, D., Condurso, C., & Verzera, A. (2007). Flavour profile of capers (*Capparis spinosa* L.) from the Eolian Archipelago by HS-SPME/GC–MS. *Food chemistry*, 101, 1272-1278.
- Russo, P., Caggianiello, G., Arena, M. P., Fiocco, D., Capozzi, V., & Spano, G. (2017). The lactic acid bacteria of fermented fruits and vegetables. In: *Lactic Acid Fermentation of Fruits and Vegetables*, Paramithiotis, S. CRC Press, Taylor&Francis Group, Boca Raton. 19-36.
- Saafi, E. B., El Arem, A., Issaoui, M., Hammami, M., & Achour, L. (2009). Phenolic content and antioxidant activity of four date palm (*Phoenix dactylifera* L.) fruit varieties grown in Tunisia. *International journal of food science & technology*, 44, 2314-2319.

- Sánchez, A. N. H., De Castro, A. N., & Rejano, L. U. (1992). Controlled fermentation of caperberries. *Journal of food science*, 57, 675-678.
- Sharafi, Z., Ghani, A., Salehi, S., & Mohtashami, S. (2017). Antioxidant activity, phenolics content and total flavonoids of caper fruit (*Caparis spinosa*) at different maturity stages. *Research Journal of Pharmacognosy*, 4, 83-83.
- Selli, S., Canbas, A., Varlet, V., Kelebek, H., Prost, C., & Serot, T. (2007). Characterization of the most odor-active volatiles of orange wine made from a Turkish cv. Kozan (*Citrus sinensis* L. Osbeck). *Journal of agricultural and food chemistry*, 56, 227-234.
- Siracusa, L., Kulisic-Bilusic, T., Politeo, O., Krause, I., Dejanovic, B., & Ruberto, G. (2011). Phenolic composition and antioxidant activity of aqueous infusions from *Capparis spinosa* L. and *Crithmum maritimum* L. before and after submission to a two-step in vitro digestion model. *Journal of agricultural and food chemistry*, 59, 12453-12459.
- Stefanucci, A., Zengin, G., Locatelli, M., Macedonio, G., Wang, C. K., Novellino, E., ... & Mollica, A. (2018). Impact of different geographical locations on varying profile of bioactives and associated functionalities of caper (*Capparis spinosa* L.). *Food and chemical toxicology*, 118, 181-189.
- Sun, W., & Miller, J. M. (2003). Tandem mass spectrometry of the B-type procyanidins in wine and B-type dehydrodicatechins in an autoxidation mixture of (+) -catechin and (–)-epicatechin. *Journal of Mass Spectrometry*, 38, 438-446.
- Tesoriere, L., Butera, D., Gentile, C., & Livrea, M. A. (2007). Bioactive components of caper (*Capparis spinosa* L.) from Sicily and antioxidant effects in a red meat simulated gastric digestion. *Journal of agricultural and food chemistry*, 55, 8465-8471.
- Tlili, N., Khaldi, A., Triki, S., & Munné-Bosch, S. (2010). Phenolic compounds and vitamin antioxidants of caper (*Capparis spinosa*). *Plant foods for human nutrition*, 65, 260-265.
- Tlili, N., Nasri, N., Khaldi, A., Triki, S., & Munné-Bosch, S. (2011). Phenolic compounds, tocopherols, carotenoids and vitamin C of commercial caper. *Journal of Food Biochemistry*, 35, 472-483.

- Tlili, N., Mejri, H., Anouer, F., Saadaoui, E., Khaldi, A., & Nasri, N. (2015). Phenolic profile and antioxidant activity of *Capparis spinosa* seeds harvested from different wild habitats. *Industrial Crops and Products*, 76, 930-935.
- Tlili, N., Feriani, A., Saadoui, E., Nasri, N., & Khaldi, A. (2017). *Capparis spinosa* leaves extract: Source of bioantioxidants with nephroprotective and hepatoprotective effects. *Biomedicine & Pharmacotherapy*, 82, 171-179.
- Tokatlı, M., Dursun, D., Arslankoz, N., Şanlıbaba, P., & Özçelik, F. (2012). Turşu Üretiminde Laktik Asit Bakterilerinin Önemi. *Academic Food Journal/Akademik Gıda*, 10, 70-76.
- Uylaşer, V., Erdem, F., 2004, Stoklanmış hıyarlardan farklı uygulamalarla turşu üretimi, *Uludağ Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 18, 81-92.
- Vahid, H., Rakhshandeh, H., & Ghorbani, A. (2017). Antidiabetic properties of *Capparis spinosa* L. and its components. *Biomedicine & Pharmacotherapy*, 92, 293-302.
- Yemiş, O., 2008. Kapari (*Capparis spp.*) acılık bileşenleri ve flavonoidlerin proses arasındaki değişimi, Ankara Üniversitesi, doktora tezi.
- Aichi-Yousfi, H., Meddeb, E., Rouissi, W., Hamrouni, L., Rouz, S., Rejeb, M. N., & Ghrabi-Gammar, Z. (2016). Phenolic composition and antioxidant activity of aqueous and ethanolic leaf extracts of six Tunisian species of genus *Capparis*–*Capparaceae*. *Industrial crops and products*, 92, 218-226.
- Zhou, H. F., Xie, C., Jian, R., Kang, J., Li, Y., Zhuang, C. L., ... & Wu, X. (2011). Biflavonoids from Caper (*Capparis spinosa* L.) fruits and their effects in inhibiting NF-kappa B activation. *Journal of agricultural and food chemistry*, 59, 3060-3065.

ÖZGEÇMİŞ

14.02.1992 Seyhan/Adana doğumluyum . İlköğretimi İsmet İnönü İlköğretim , ortaöğretimi Ertuğrul Gazi , liseyi Çağrıbey Lisesi'nde tamamladım . Çukurova Üniversitesi Gıda Mühendisliği bölümünü 2010 – 2015 yılları arasında okudum . Öğrenimin 6 aylık kısmını İtalya ' da bulunan Universitia degli studi di Catania Üniversitesi'nde tamamladım. 2016 – 2017 yıllarında Antalya ' da Maxx Royal otellerinde Gıda Kalite Güvence Mühendisi olarak çalıştım . 2017 -2018 yılları arasında Adana Bilim ve Teknoloji Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Anabilim Dalında yüksek lisans eğitimine başlayıp Tubitak projesinde görev aldım .