



T.C.
GÜMÜŞHANE ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ



**GELENEKSEL YÖNTEMLE ÜRETİLEN NAR (*Punica granatum* L.)
EKŞİLERİNİN FİZİKOKİMYASAL ANALİZLERİNİN İLGİLİ MEVZUATA
UYGUNLUĞU VE ANTIOKSİDAN ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

MİRAC OĞUZ

**TEMMUZ 2021
GÜMÜŞHANE**

T.C.
GÜMÜŞHANE ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

GELENEKSEL YÖNTEMLE ÜRETİLEN NAR (*Punica granatum* L.)
EKŞİLERİNİN FİZİKOKİMYASAL ANALİZLERİNİN İLGİLİ MEVZUATA
UYGUNLUĞU VE ANTİOKSİDAN ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Miraç OĞUZ

Gümüşhane Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
“Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı”
Yüksek Lisans Programında Kabul Edilen Tezdir.

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 23/06/2021

Tezin Sözlü Savunma Tarihi : 12/07/2021

TEMMUZ 2021

TEZ BEYANNAMESİ

Gümüşhane Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı'nda tezin yazımına ait kurallara uygun olarak hazırladığım “**Geleneksel Yöntemle Üretilen Nar (*Punica granatum* L.) Ekşilerinin Fizikokimyasal Analizlerinin İlgili Mevzuata Uygunluğu Ve Antioksidan Özelliklerinin İncelenmesi**” isimli yüksek lisans tezi çalışmasında; söz konusu tüm bilgi ve belgeleri genel akademik kurallara göre elde ettiğimi, görsel ve yazılı bütün bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak hazırlayıp sunduğumu, başka kaynaklardan yararlandığım bilgileri metin ve kaynaklarda eksiksiz olarak gösterdiğimi, çalışma süresince bilimsel araştırma ve etik kurallara uygun olarak davrandığımı ve aksi durumda her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim.

23/06/2021

Miraç OĞUZ

ÖZET
YÜKSEK LİSANS TEZİ

**GELENEKSEL YÖNTEMLE ÜRETİLEN NAR (*Punica granatum* L.)
EKŞİLERİNİN FİZİKOKİMYASAL ANALİZLERİNİN İLGİLİ MEVZUATA
UYGUNLUĞU VE ANTİOKSİDAN ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Miraç OĞUZ

Gümüşhane Üniversitesi
Lisanüstü Eğitim Enstitüsü
Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Dr.Öğr.Üyesi Bülent AKAR

2021, 109 sayfa

Meyveler hücre oksidasyonunu gerçekleşmesini önleyen, içerisinde renk pigmentleri içeren ve doğal antioksidanlarca zengin gıda maddeleridir. Fenolik madde içeriği fazla olan nar meyvesi (*Punica granatum*) de yüksek antioksidan aktiviteye sahip bir gıda ürünüdür ve güçlü bir antioksidan kaynağı olarak bilinirler. Son zamanlarda artış gösteren kalp, damar, diyabet ve kanser hastalıkları genellikle fazla ya da eksik beslenme ile ilgilidir. Özellikle yaş ilerledikçe vücutta antioksidan madde üretimi aksadığı için, antioksidan aktivitesi yüksek olan gıda ürünleri tüketerek vücut direncinin güçlendirilmesi gerekmektedir. Nar meyvesinin antioksidan aktivitesi yanı sıra birçok biyolojik aktivite özelliği gösterdiği bilinmektedir. Ayrıca Nar meyvesi günlük alım miktarı bakımından çoğunlukla tüketilen bir gıda ürünü olup, nar ekşisi formunda da yemeklerde ve salatalarda aroma olarak sıklıkla

kullanılmaktadır. Bu çalışmada ise ülkemizde geleneksel olarak üretilmiş ticari, ev yapımı ve laboratuvar ortamında rotary evaporatörde ürettiğimiz nar ekşisi olan toplam 16 tane nar ekşisi örneğinin fizikokimyasal özelliklerinin ilgili mevzuata uygunluğunun ve antioksidan özelliklerinin etkisi incelenmiştir. Çalışmamızda nar ekşilerinin metanolik ekstraktlarının antioksidan kapasiteleri, DPPH radikal süpürme aktivitesi, demir iyonu indirgeyici antioksidan güç (FRAP), toplam antioksidan kapasitesi tayini (TAC), toplam flavonoid tayini (TFC), toplam fenolik madde tayini (TPC), ABTS^{•+} radikal süpürücü etki tayini metodu ile belirlenmiştir. Araştırmada kullanılan nar ekşisi örneklerinde DPPH metodu ile aktivite değerleri en düşük 10.35 mg/kg, en yüksek 23071.66 mg/kg olarak tespit edilmiştir. FRAP metodu analiz edilen örneklerde minimum değer 513.91 mg FESO₄/kg, maksimum değer 5896.32 mg FESO₄/kg olarak tespit edilmiştir. Toplam fenolik madde miktarının örneklerdeki en düşük ve en yüksek değerleri ise sırasıyla 1328.01 mg GAE (Gallik asit eşdeğeri)/kg, 8029.95 mg GAE (Gallik asit eşdeğeri)/kg olarak ölçülmüştür. Toplam Flavonoid içeriğinin ise en düşük ve en yüksek değerleri 367.76 mg QEE (kateşin cinsinden)/kg, 25230.20 mg QEE (kateşin cinsinden)/kg olarak tespit edilmiştir. Toplam antioksidan kapasitesinin en düşük değeri 1266.40 mg/kg, en yüksek değeri ise 7070.30 mg /kg olarak belirlenmiştir. İncelenen nar ekşisi örneklerinin çoğu güçlü antioksidan kapasiteye sahip iken, N10 ve N15 numaralı nar ekşisi örnekleri antioksidan bakımından oldukça düşük düzeyde tespit edilmiştir. Bu örneklerin pH değer aralıkları ise 1.99-3.10 arasında tespit edilmiş olup, TSE 12720 nar ekşisi standardına göre N7, N8, N10 ve N15 numaralı nar ekşisi örneklerinin pH değerleri uygun tespit edilmemiştir. Nar ekşisi örneklerinin % titrasyon asitlik değerleri %2.87-8.88 aralığından tespit edilmiştir. İncelenen örneklerin % briks değerleri %59.10-75.90 aralığında tespit edilmiş olup, TSE 12720 nar ekşisi standardına göre bu değer en az % 68 olmalıdır. Standartta göre N12, N13 ve N14 numaralı nar ekşisi örnekleri standartta belirtilen % briks değerinin altında tespit edilmiştir. HMF değerleri incelediğimiz nar ekşisi örneklerinde en yüksek 13.25 mg/kg olarak tespit edilirken, en yüksek değeri ise 8344.32 mg/kg olarak tespit edilmiştir. TSE 12720 nar ekşisi standardına göre HMF içeriği en fazla 50 mg/kg olmalıdır. Çalışmada kullanılan örnekler arasında sadece N8, N16 ve laboratuvar ortamında üretilen nar ekşisi örnekleri bu standartta uymaktadır. Diğer örnekler belirtilen sınırın üzerinde tespit edilmiştir. Sonuç olarak analizi gerçekleştirilen nar ekşisi örneklerinin yüksek fenolik içeriğe sahip olduğu ve buna bağlı olarak ta yüksek düzeyde antioksidan aktivite gösterdiği belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Nar ekşisi, antioksidan, toplam fenolik madde, Hidroksimetilfurfural (HMF), fizikokimyasal özellik, mevzuat.



**ABSTRACT
MS THESIS**

**COMPLIANCE WITH RELATED LEGISLATION OF PHYSIOCHEMICAL
ANALYSIS OF POMEGRANATE (*PUNICA GRANATUM L.*) SOURS PRODUCED
BY TRADITIONAL METHOD AND INVESTIGATION OF ITS ANTIOXIDANT
PROPERTIES**

Miraç OĞUZ

Gümüşhane University
The Graduated Education Institute
Department of Food Engineering

Supervisor: Assist. Prof. Dr. Bülent AKAR

2021, 109 pages

Fruits are foods that prevent cell oxidation, contain color pigments and are rich in natural antioxidants. Pomegranate fruit (*Punica granatum L.*), which has a high phenolic content, is also a food product with high antioxidant activity and is known as a strong source of antioxidants. Diseases such as heart, vascular, diabetes and cancer, which have increased recently, are generally related to overnutrition or malnutrition. Especially since the production of antioxidants in the body is disrupted as age progresses, resistance of the body must be enhanced by consuming food products with high antioxidant activity. It is known that pomegranate fruit has many biological activity properties as well as antioxidant activity. In addition, pomegranate fruit is a food product that is mostly consumed in terms of daily intake, and, it is also often used as an aroma in dishes and salads in the form of pomegranate

sour. In this study, compliance with related legislation of physicochemical properties and antioxidant properties of in total of 16 pomegranate sour samples, which traditionally produced in laboratory with a rotary evaporator, commercial and homemade in our country, was examined. In our study, the antioxidant capacity of methanolic extracts pomegranate sours were determined using DPPH radical scavenging activity, ferric reducing antioxidant power (FRAP), total antioxidant capacity (TAC), total flavonoid content (TFC) total phenolic content (TPC), ABTS^{•+} radical scavenging. In the pomegranate sour samples used in the study, the lowest activity values were determined as 10.35 mg/kg and the highest 23071.66 mg/kg by DPPH method. In the samples analyzed by FRAP method, the minimum value was 513.91 mg FESO₄/kg and the maximum value was 5896.32 mg FESO₄/kg. The lowest and highest values of the total phenolic substance content in the samples were measured as 1328.01 mg GAE (Gallic acid equivalent)/kg and 8029.95 mg GAE (Gallic acid equivalent)/kg, respectively. The lowest and highest values of total flavonoid content were determined as 367.76 mg QEE (in catechin)/kg, m 25230.20 mg QEE (in catechin)/kg. Total antioxidant capacity was determined as minimum 1266.40 mg/kg and maximum value as 7070.30 mg /kg. While most of the pomegranate sour samples had strong antioxidant capacity, activity values of pomegranate sour samples numbered N10 and N15 were considerably lower. The pH ranges of pomegranate sour samples were determined between 1.99 and 3.10 and the pH values of pomegranate sour samples numbered N7, N8, N10 and N15 were not compliance with TSE 12720 pomegranate sour standard. % titration acidity values of pomegranate sour samples were determined from the range of 2.87-8.88%. Brix values of % of the samples examined were determined in the range of 59.10-75.90%, and according to TSE 12720 pomegranate sour standard, this value should be at least 68%. pomegranate sour samples numbered N12, N13 and N14 were determined below the % Brix value specified in the standard. HMF values were determined as a minimum of 13.250 mg/kg and the maximum value was determined as 8344.320 mg/kg in the pomegranate sour samples. According to TSE 12720 pomegranate sour standard, HMF content of the samples should be no more than 50 mg/kg. Among the samples used in the study, only N8, N16 and sample produced in the laboratory comply with this standard. Other samples have been measured above the limit values. As a result, it was determined that the pomegranate sour samples had high phenolic content and showed a high level of antioxidant activity in accordance with this situation.

Keywords: Pomegranate sour, antioxidant, total phenolic substance, Hydroxymethylfurfural (HMF), physicochemical property, legislation.



TEŞEKKÜR

Bu çalışma, Gümüşhane Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans Tezi olarak hazırlanmıştır.

Çalışmalarım sırasında bilgi ve tecrübelerini esirgemeyip, karşılaştığım zorluklarda yardımcı olan yüksek lisans tez danışmanım Dr. Öğr. Üyesi Bülent AKAR'a ve analiz sürecinde ve konunun belirlenmesinde yardımlarını esirgemeyen ve sunduğu değerli katkılarından dolayı Doç. Dr. Cemalettin BALTACI'ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Yine çalışmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen Arş. Gör. Arda AKDOĞAN ve Öğr. Gör. Dr. Merve Tuğçe Tunç ODABAŞ'a teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca, yüksek lisans öğrencileri olan değerli arkadaşlarım Yunus Emre KAMIŞ, Şemsettin KAYA'ya tezime bulundukları yardımlarından ve psikolojik olarak sundukları destekten dolayı teşekkür ederim.

Tüm yaşamım boyunca bir an olsun desteğini benden esirgemeyip, arkamda duran, bana inanan, girdiğim hiçbir yolda beni yalnız bırakmayan ve her türlü zorluğa göğüs germeme yardımcı olan Annem Semiha OĞUZ, Babam Muzaffer OĞUZ ve kardeşlerim Sinan OĞUZ ve Sinem ERDEM'e ve eniştem Recep ERDEM'e bana sundukları tüm maddi ve manevi imkânlardan dolayı teşekkürlerimi sunarım.

Miraç OĞUZ
Gümüşhane, 2021

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖZET.....	IV
ABSTRACT	VII
TEŞEKKÜR	X
İÇİNDEKİLER.....	XI
ŞEKİLLER TABLOSU	XIV
TABLolar DİZİNİ	XVI
SEMBOLLER ve KISALTMALAR DİZİNİ.....	XVII
1. GENEL BİLGİLER.....	1
1.1. Giriş	1
1.2. Nar Meyvesi.....	2
1.2.1. Nar Meyvesinin Tarihçesi.....	2
1.2.2. Nar Meyvesinin Yetiştirildiği Bölgeler ve Üretim Miktarları	3
1.2.3. Nar Meyvesinin Morfolojik ve Kimyasal Özellikleri	6
1.3. Fenolik Bileşikler	10
1.3.1. Fenolik Asitler	11
1.3.2. Flavonoidler	12
1.4. Serbest Radikaller, Antioksidanlar ve Hidroksimetilfurfural (HMF)	17
1.4.1. Serbest Radikaller.....	17
1.4.2. Antioksidanlar.....	18
1.4.3. Hidroksimetilfurfural (HMF).....	20
1.5. Nar Meyvesinin Sağlık Üzerine Etkileri ve Gıda Endüstrisinde Nar Meyvesinin Kullanım Alanları	21
1.5.1. Nar Ekşisi	22
1.5.2. Gıda Endüstrisinde Nar Meyvesinin Nar Ekşisi Dışında Kullanım Alanları ...	24
1.6. Önceki Çalışmalar	27

1.7.	Çalışmanın amacı	29
1.8.	Çalışmanın Kapsamı.....	29
2.	YAPILAN ÇALIŞMALAR	31
2.1.	Örneklerin Hazırlanması	31
2.2.	Kullanılacak Cihazlar ve Kimyasallar.....	31
2.3.	Hazırlanan Çözeltiler.....	31
2.4.	Nar Ekşisi Örneklerinde Yapılan Analizler	33
2.5.	Titrasyon Asitliği Tayini	33
2.6.	Suda Çözünür Kuru Madde Tayini (SÇKM)	34
2.7.	Renk Tayini.....	35
2.8.	pH Tayini	36
2.9.	Toplam Antioksidan Kapasitesi Tayini.....	36
2.10.	Toplam Fenolik Madde Tayini	37
2.11.	DPPH Radikal Süpürme Aktivitesi Tayini	39
2.11.1.	Ana stok DPPH (10 mM) Reaktifinin hazırlanması.....	39
2.11.2.	DPPH Çalışma Çözeltilisinin Hazırlanması.....	39
2.12.	Demir İyonu İndirgeyici Antiosidan Güç (FRAP)	40
2.13.	Toplam Flavonoid Tayini.....	41
2.14.	ABTS Radikal Süpürücü Etki Tayini	42
2.14.1.	Ana Stok ABTS Çözeltilisinin Reaktifinin Hazırlanması	43
2.14.2.	ABTS Çalışma Çözeltilisinin Hazırlanması.....	43
2.15.	HMF (Hidroksimetilfurfural) Tayini	45
2.16.	Toplam Şeker, Glukoz, Fruktöz ve Sakkaroz Tayini	46
2.17.	Yapay Boya Tayini.....	48
2.17.1.	Yapay Boya Tayininde Kullanılan Yün İpin Hazırlanışı.....	49
2.18.	Nar Ekşisi Örneklerinin Reolojik Özelliklerinin İncelenmesi	50
2.19.	Nar Ekşisi Örneklerinin İstatistiksel Analizi.....	51

3.	BULGULAR ve TARTIŞMA	52
3.1.	Nar Ekşisi Örneklerinin Renk Değerleri	52
3.2.	Nar Ekşisi Örneklerinin Briks, % Asitlik, pH, HMF, Fruktoz, Glukoz, Sakkaroz ve Toplam Şeker Analiz Miktarları	57
3.2.1.	Nar Ekşisi Örneklerinin Suda Çözünür Kuru Madde (Briks) Değerleri	61
3.2.2.	Nar Ekşisi Örneklerinde pH ve Titrasyon Asitliği Değerleri.....	62
3.2.3.	Nar Ekşisi Örneklerinde HMF (Hidroksimetil furfural) Değerleri	65
3.2.4.	Nar Ekşisi Örneklerinin Toplam Şeker, Fruktoz, Glukoz ve Sakkaroz Değerleri	68
3.3.	Nar Ekşisi Örneklerinin TPC, DPPH, TFC, TAC, ABTS, FRAP Değerleri	73
3.3.1.	Nar Ekşisi Örneklerinin Toplam Fenolik Madde İçeriği (TPC)	75
3.3.2.	Nar Ekşisi Örneklerinin DPPH (2,2-difenil-1-pikrilhidrazil) İçeriği	78
3.3.3.	Nar Ekşisi Örneklerinin Toplam Flavonoid Madde İçeriği	82
3.3.4.	Nar Ekşisi Örneklerinin Toplam Antioksidan Kapasite İçeriği.....	84
3.3.5.	Nar Ekşisi Örneklerinin ABTS (% İnhibisyon ve mg AA/kg) Radikal Süpürücü Etki Tayini Değerleri	86
3.3.6.	Nar Ekşisi Örneklerinde FRAP (Demir İyonu İndirgeyici Antioksidan Güç) Tayini.....	89
3.4.	Nar Ekşisi Örneklerinin Reolojik Özelliklerinin İncelenmesi	91
3.5.	Nar Ekşisi Örneklerinde Yapay Boya Tayini	94
3.6.	Analiz Sonuçlarının Hiyerarşik Kümeleme Analizi (Dendogram Grafiği) İle Değerlendirilmesi	94
4.	SONUÇ ve ÖNERİLER.....	98
5.	KAYNAKLAR	102
6.	EKLER.....	110
	ÖZGEÇMİŞ	

ŞEKİLLER TABLOSU

Sayfa No

Şekil 1.1.	Bölgelere Göre 2018 Yılı Nar Üretim Oranları (Dursun vd., 2019).....	4
Şekil 1.2.	Yıllara göre Türkiye’de nar üretim miktarı (TÜİK, 2019)	5
Şekil 1.3.	Nar Meyvesinin Besin İçeriği (Şimşek ve İkinci, 2017)	8
Şekil 1.4.	Fenolik bileşiklerin gruplandırılması (MEB, 2016).....	10
Şekil 1.5.	a)Kromon (benzopiron) yapısı, b)Fenil benzopiron yapısı	12
Şekil 1.6.	Kateşinlerin kimyasal yapıları	15
Şekil 1.7.	Proantosiyanidinlerin kimyasal yapıları	16
Şekil 1.8.	Nar ekşisi üretim prosesi.....	23
Şekil 2.1.	Titrasyon asitliği tayini	34
Şekil 2.2.	Refraktometre cihazı	35
Şekil 2.3.	Analizde kullanılan Hunter kolorimetresi	35
Şekil 2.4.	Toplam Antioksidan kapasitesi tayini standart kalibrasyon eğrisi.....	37
Şekil 2.5.	Toplam Fenolik madde miktarı tayini.....	38
Şekil 2.6.	Toplam Fenolik analizi standart kalibrasyon eğrisi	38
Şekil 2.7.	DPPH Serbest Radikal tayini.....	40
Şekil 2.8.	DPPH Standart kalibrasyon eğrisi.....	40
Şekil 2.9.	FRAP standart kalibrasyon eğrisi.....	41
Şekil 2.10.	Toplam Flavonoid içeriği standart kalibrasyon grafiği.....	42
Şekil 2.11.	ABTS Radikal Katyonu Süpürücü Etki tayini	44
Şekil 2.12.	ABTS standart kalibrasyon eğrisi	44
Şekil 2.13.	HMF analizi hazırlanan çözeltilerin filtre edilmesi	45
Şekil 2.14.	HPLC cihazına verilmeye hazır vialler.....	46
Şekil 2.15.	Şeker analizi 1	47
Şekil 2.16.	Şeker analizi çözeltilerin filtre kağıdından geçirilmesi	47
Şekil 2.17.	Şeker analizi çözeltilerin viallere aktarılmış hali	48
Şekil 2.18.	Yapay boyar tayininde kullanılan deney düzeneği	49
Şekil 2.19.	Yün ipi kurutulması	50
Şekil 2.20.	Nar ekşisi analizlerinde kullanılan reometre cihazı	50
Şekil 3.1.	L değerlerine ait kutu grafiği.....	54
Şekil 3.2.	a* değerine ait kutu grafiği	54

Şekil 3.3.	b* değerine ait kutu grafiği.....	55
Şekil 3.4.	ΔE^* değerine ait kutu grafiği.....	56
Şekil 3.5.	Briks değerlerine ait kutu grafiği	61
Şekil 3.6.	pH değerlerine ait kutu grafiği	63
Şekil 3.7.	Titrasyon asitliğine ait kutu grafiği	64
Şekil 3.8.	HMF değerlerine ait kutu grafiği	66
Şekil 3.9.	Nar ekşisi örneklerinin fruktoz değerlerine ait kutu grafiği	68
Şekil 3.10.	Nar ekşisi örneklerinin glukoz değerlerine ait kutu grafiği.....	69
Şekil 3.11.	Nar ekşisi örneklerinin sakkaroz değerlerine ait kutu grafiği	70
Şekil 3.12.	Nar ekşisi örneklerinin toplam şeker değerlerine ait kutu grafiği.....	71
Şekil 3.13.	TPC değerlerine ait kutu grafiği.....	75
Şekil 3.14.	DPPH (mg AA/kg) değerine ait kutu grafiği.....	79
Şekil 3.15.	DPPH (% İnhibisyon) değerine ait kutu grafiği	79
Şekil 3.16.	TFC değerlerine ait kutu grafiği.....	83
Şekil 3.17.	TAC değerlerine ait kutu grafiği	85
Şekil 3.18.	ABTS (mg AA/kg) değerine ait kutu grafiği.....	87
Şekil 3.19.	ABTS (% inhibisyon) değerine ait kutu grafiği	87
Şekil 3.20.	FRAP değerlerine ait kutu grafiği	89
Şekil 3.21.	Nar ekşisi örneklerinin görünür viskozite grafiği	93
Şekil 3.22.	Nar ekşisi örneklerinin viskozite/kesme hız grafiği.....	93
Şekil 3.23.	Nar ekşisi örneklerinin dendrogram grafiği.....	95
Şekil 3.24.	Analiz sonuçlarına göre nar ekşisi örneklerinin benzerlik grafiği	97

TABLÖLAR DİZİNİ

Sayfa No

Tablo 1.1.	Ülkemizde 2008-2018 yılları arasındaki nar üretim miktarları (Dursun vd., 2019).....	4
Tablo 1.2.	Nar Meyvesinin Kimyasal Özellikleri (100g nar meyvesinde) (Vatansever, 2018).....	9
Tablo 1.3.	Fenolik Asitlerin Genel Yapısı: a)Benzoik asit b)Sinamik asit türevleri (Nizamlioğlu ve Nas,2010).....	11
Tablo 1.4.	Gıdalardaki ana antosiyanidinler ve kimyasal yapıları.....	13
Tablo 1.5.	Flavonollar ve Flavonların kimyasal yapıları	14
Tablo 1.6.	Bazı serbest radikal türleri.....	17
Tablo 1.7.	TSE göre nar ekşisinin özellikleri	23
Tablo 1.8.	TSE göre nar suyunun özellikleri	25
Tablo 3.1.	Nar ekşisi örneklerinin renk değerleri.....	53
Tablo 3.2.	Nar Ekşisi Örneklerinin Briks, % Asitlik, pH, HMF, Fruktöz, Glukoz, Sakkaroz ve Toplam Şeker Analiz Miktarları	58
Tablo 3.3.	Fizikokimyasal analizlere ve antioksidan parametreler ait korelasyon değerleri	59
Tablo 3.4.	Nar ekşisi örneklerinin TPC, DPPH, TFC, TAC, ABTS, FRAP analiz miktarları.....	74
Tablo 3.5.	Nar ekşisi örneklerinin 50 shear rate'de viskozite ve shear stress değerleri ..	92

SEMBOLLER ve KISALTMALAR DİZİNİ

%	: Yüzde
μ	: Mikro
μg	: mikrogram
μL	: mikrolitre
•	: Radikal
AA	: Askorbik Asit
AlCl_3	: Alüminyumklörür
$^{\circ}\text{C}$	: Santigrat
$\text{C}_6\text{-C}_1$	: Fenilmetan
$\text{C}_6\text{-C}_3$	: Fenilpropan
$\text{C}_6\text{-C}_3\text{-C}_6$	: difenilprofan
Ca	: Kalsiyum
Ce	: Seryum
Cl	: Klor
Co	: Kobalt
Cr	: Krom
Cu	: Bakır
Cy	: siyanidin
dk	: dakika
d	: yoğunluk
Dp	: delfinidin
Fe	: Demir
FeSO_4	: Demir Sülfat
FRAP	: Demir (III) indirgeme / antioksidan kapasite
G	: Gram
GAE	: Gallik asit eşdeğeri
HCl	: Hidroklorik Asit
HMF	: Hidroksimetilfurfural
K	: Potasyum
Kg	: Kilogram
L	: Litre
LDL	: Düşük yoğunluklu lipoprotein
UV	: Ultraviyole
HPLC	: Yüksek performanslı sıvı kromatografisi
DPPH	: 2,2-difenil-1-pikrilhidrazil
nm	: nanometre
ml	: mililitre
mM	: milimolar
M	: Molar
Mg	: Magnezyum
Mg	: miligram
Mn	: Mangan
Mo	: Molibden
Mv	: malvidin

N	: normalite
Na	: Sodyum
NaOH	: Sodyum Hidroksit
NH ₃	: Amonyak
°Bx	: Briks
P	: Fosfor
Pg	: pelargodin
pH	: Hidrojen Potansiyeli
Pn	: peonidin
Ppm	: milyonda bir birim
Pt	: petunidin
QEE	: Kateşin eşdeğeri
Rb	: Rubidyum
Sn	: Kalay
TAC	: Toplam antioksidan kapasite
TEAC	: Troloks eşdeğer Antioksidan Kapasite (Spektrofotometrik)
TFC	: Toplam flavonoid kapasite
TPC	: Toplam fenolik kapasite
TPTZ	: tripridiltriazin
TSE	: Türk Standartlar Enstitüsü
Zn	: Çinko

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Giriş

Günümüzde fenolik maddelerce zengin bitkisel ürünlerin gıda olarak tüketimine yönelmenin temel prensibi sağlıklı uzun bir ömür geçirmektir. Son zamanlarda fenolik maddelerce zengin gıda ürünleri temel bir beslenme ilkesi haline dönüşmekle beraber artık sofralarımızda daha çok fenolik açıdan zengin gıdalar yer almaktadır. Meyve ve sebzeler, hücre oksidasyonuna karşı koruyucu özelliği olan ve gıda ürünlerinde oksidatif bozulmayı geciktiren ya da önleyebilen antioksidanlarca zengin gıda ürünleridir. Bu doğal ürünler serbest radikallerle etkileşerek onların olumsuz etkilerini ortadan kaldırırlar. Sebze ve meyvelerdeki antioksidatif özelliğe sahip olan flavonoidler, lifler, linoleik asidin konjuge izomerleri, gallatlar, polifenoller, epigallokateşin, soya proteini, A, B, C, E vitaminleri, tokoferoller, isoflovononlar, Se, Ca, sülfidler, kateşik, ürik asit ve proteaz inhibitörleridir (Ötleş ve Çağındı, 2005; Yang ve Tsao, 2003). Bu meyveler arasında gıda olarak önemli bir tüketime sahip olan ürünlerden birisi de nar meyvesidir. Narlar kimyasal kompozisyonları sayesinde sağlık açısından oldukça önemli bir gıda kaynağıdır. Nar meyvesi özellikle içerdiği fenolik bileşikler ile antioksidan aktivite göstermektedirler. Fenolik maddelerin antioksidan etkinliklerinden dolayı kanser, kalp ve damar hastalıkları gibi birçok hastalığın önlenmesi ve yaşlanmanın geciktirilmesi gibi bir takım olumlu etkiler gösterdiği düşünülmektedir (Harman, 2009.) Bu sebeplerden dolayı fenolik bileşiklerce zengin olan nar (*Punica granatum* L.) meyvesi ve bu üründen elde edilen nar ekşisi, nar sosu, nar pekmezi gibi birçok ürüne olan ilgi son yıllarda gözle görülür bir şekilde artmıştır. Nitekim, ülkemizde nar yetiştiriciliğinin giderek artması da bu fikri doğrular niteliktedir (Apaydın, 2008).

Nar Türkiye, Amerika, İran, Arap ve Ortadoğu ülkelerinde yetişen güney doğu asya merkezli bir meyvedir. Yenilebilen kısmı kayda değer düzeyde, asit, şeker, vitamin, polifenol ve polisakkarit içermektedir. Nar suyu çok iyi derecede antioksidan açıdan zengin olduğu bilinmektedir. Florida’da yapılan bir kardiyoloji çalışmasında (Maskan, 2004) nar meyvesinde bol miktarda demir, potasyum ve C vitamini olduğu tespit edilmiştir. Antioksidan miktarının kıvılcık, portakal suyu ve kırmızı şaraba göre 3 kat daha fazla olduğu ve ek olarak bir bardak nar suyunun, 10 bardak yeşil çay, 4 bardak kıvılcık suyu ve 2 kadeh şarap ile aynı seviyede olduğu bu çalışma sonucunda tespit edilmiştir (Öztan, 2006).

Meyvelerin doğal içeriğinde hidroksimetil furfural (HMF) yer almamaktadır. HMF, meyvelerin meyve suyuna veya pekmez, nar ekşisi, nar sosu, nar reçeli gibi işlenmesi sırasında uygulanan ısı işlem sonucunda şekerin dehidrasyonu veya amino asitlerle reaksiyona girmesi sonucu oluşmaktadır. Meyve sularında bulunan organik asitler, şekerler, amino asitler ve proteinler kendi aralarında reaksiyona girme eğilimleri yüksektir. Devreye sıcaklık girince şekerlerle aminoasitler arasında oluşan reaksiyonda melanoidler oluşur ve renk esmerleşir. Gıda ürünleri için HMF miktarı ürün kalitesini etkileyen en önemli parametrelerden biridir. HMF miktarı belli bir düzeyin üzerinde olursa renk esmerleşir ve tad acımsı bir hale bürünür. Koku istenmeyen bir özelliğe kavuşur (Eskin 1990, Saldamlı 1998). Oluşan bu durumlar da ürünün kalitesini etkiler. Nar ekşisi, nar sosu ve pekmezlerde HMF miktarının fazla çıkmasının en önemli etkeni de yüksek ısı işlem uygulanmasıdır. Eğer ki ısı işlem fazla uygulanırsa HMF değeri yüksek olur ve hem ticari açıdan ürünün değeri düşer hem de ürünün besleyici özelliğinde kayıplar meydana gelir. Dolayısıyla HMF miktarı bize uygulanan ısı işlemin yeterli seviyede olup olmadığını, aşırı ısı işlem yapıp yapılmadığı konusunda fikir verir.

Bu çalışmanın amacı, nar meyvesinden elde edilen geleneksel yöntemle üretilen 16 adet nar ekşilerinin fizikokimyasal analizlerinin mevzuata uygunluğu ve antioksidan özelliklerinin incelenmesi ve HMF düzeylerinin saptanmasıdır. Nar ekşilerinin antioksidan aktivitelerindeki değişimlerin belirlenmesi ve bu değişimlerin fenolik madde miktarı ile ilişkisini ortaya koymaktır. Bunun yanında laboratuvar ortamında vakum altında yaptığımız doğal nar ekşisinin örneğini deneylerde geleneksel olarak üretilen nar ekşileriyle karşılaştırarak ortaya çıkan farklılıkları değerlendirmektir.

1.2. Nar Meyvesi

1.2.1. Nar Meyvesinin Tarihçesi

Nar, Lythraceae familyasının (Kınagiller) *Punica* cinsinden olan geçmiş asırlara dayanan bir bitkidir. Hem kültürel hem de ticari değeri oldukça önemlidir. Bu familyaya ait tek cins olan *Punica*'nın en önemli türü *Punica granatum*'dur. Bu tür ismini Orta Çağ'da çekirdekli elma anlamına gelen "pomuni granatum" teriminden almıştır. Bilinen en eski meyvelerden biri olup tarihi M.Ö 3000 yıllarına kadar dayanmaktadır (Hepsağ vd., 2019).

Nar eski asırlardan beri bilinen, taze olarak tüketilebildiği gibi, meyve suyuna, meyve suyu konsantresine, reçele, şaraba ve liköre işlenebilen, çeşitli gıdalara renk ve aroma verici olarak ilave edilen ve içerdiği biyoaktif komponentler sayesinde, yüzyıllardan beri halk arasında uygulanan, ilkel tedavi yöntemlerinde kullanılan bir meyvedir.

Nar, tarih boyunca birçok dinlerde kutsal bir meyve ürünü olarak kabul edilmiştir. Narın anavatanı olarak Akdeniz Bölgesi, İran, Afganistan ve Hindistan gösterilirken bununla birlikte, Güney Batı Asya ya da Güney Kafkasya tanımlarıyla Anadolu'dan kastedilmekte iken, daha geniş anlamda ise, Suriye, İsrail, Irak gibi Orta Doğu ülkeleri de belirtilmektedir. Bunlar dışında Azerbaycan, Gürcistan, Özbekistan gibi bazı Orta Asya ve Arap Ülkeleri ile Pakistan, Çin ve İspanya ikinci derecede önemli nar üreticisi ülkelerdir. Nar suyu Orta Doğu da popüler bir içecek olup, İran, Suriye ve Hindistan mutfığında çeşitli amaçlarla kullanılmaktadır. Son yıllarda ABD'de de yaygın olarak pazarlanmaya başlanmıştır. Nar çekirdeklerinden baharat olarak da yararlanılmaktadır (Akbulut vd., 2010).

1.2.2. Nar Meyvesinin Yetiştirildiği Bölgeler ve Üretim Miktarları

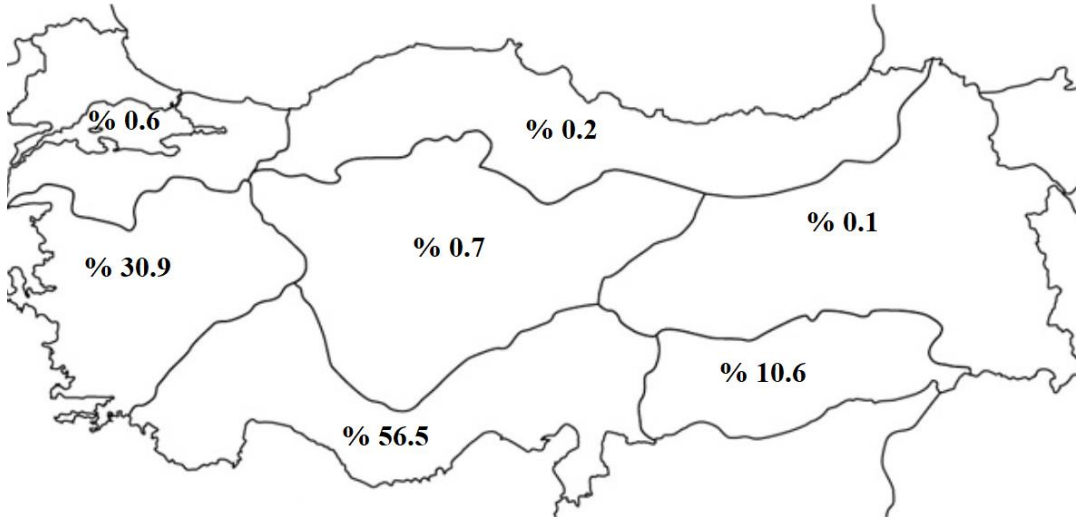
Nar bitkisi tropikal ve sub-tropikal iklimlerin bitkisi olup en belirgin gelişme ortamı genel olarak dönenceler ile 40° enlemleri arasında kalan ve Akdeniz yağış çeşidinin hakim olduğu, yazları sıcak ve kurak olan kışları yağışlı bölgelerde yetişmektedir. Ülkemizde de en yaygın Akdeniz Bölgesi öncü olmak üzere Ege ve Güneydoğu Anadolu Bölgeleri'nde de kıyından 1000 m. yükseltiye kadar olan sahalarda yetişebilmektedir (Kurt ve Şahin, 2013).

Günümüzde Türkiye'de üretilen nar çeşitleri; Hicaz Nar, Ekşi Göknar, Lefan, Erdemli, Fellahyemez, Ekşilik, Ernar, Katırbaşı, Aşınar ve Silifke Aşısı'dır (Şahin, 2006). Yukarıda Türkiye'de yetiştirilen nar meyvesinin çeşitlerine ait üretim miktarları aşağıdaki tabloda verilmiştir (Tablo 1.1).

Tablo 1.1. Ülkemizde 2008-2018 yılları arasındaki nar üretim miktarları (Dursun vd., 2019)

Yıllar	Üretim alanı (da)	Meyve veren ağaç sayısı (adet)	Üretim miktarı (ton)
2008	176197	4017480	127760
2009	197345	5092148	170963
2010	206073	6431358	208502
2011	244454	7881144	217512
2012	269029	10011871	315150
2013	283991	11086789	383085
2014	304548	11755997	397335
2015	307511	13310323	445750
2016	305302	13858784	465220
2017	297667	13661560	502606
2018	291490	13574229	537847

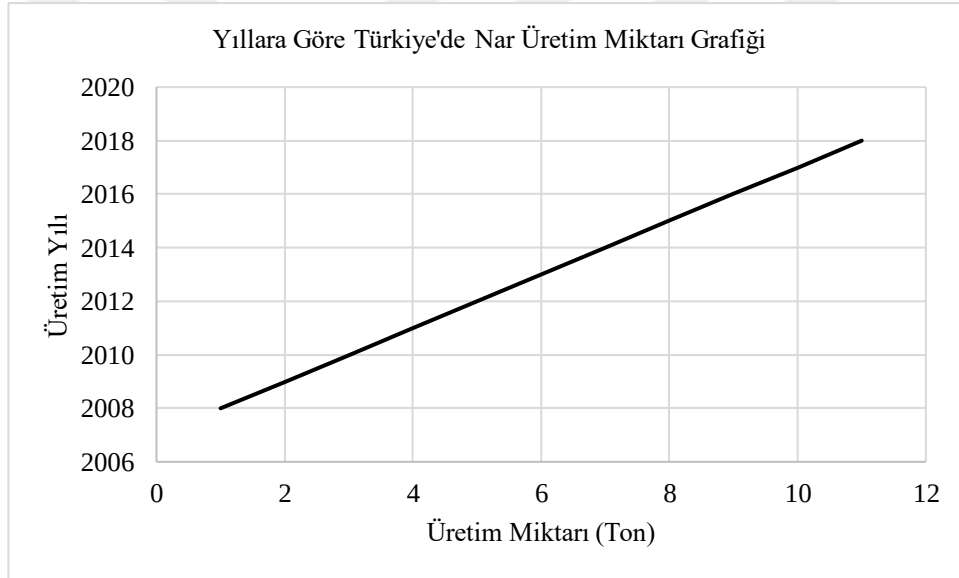
Türkiye’de toplam nar üretiminin % 56’sını Akdeniz Bölgesi (304039 ton), % 31’ini Ege Bölgesi (166430 ton) ve % 11’ini ise Güneydoğu Anadolu Bölgesi (57935 ton) karşılamaktadır (Şekil 1.1). Türkiye'nin güneyi boyunca uzanan üç bölge, nar üretiminin % 95'ini sağlamaktadır (TUİK, 2019).



Şekil 1.1. Bölgelere Göre 2018 Yılı Nar Üretim Oranları (Dursun vd., 2019)

2006-2020 yılları arasında Türkiye’de nar üretiminde yıllara göre bir artış olmuştur (Şekil 1.2.) Bunun sebepleri ise son yıllarda nar üretimindeki artışla beraber nar tüketiminde

de bir çeşitlenme olmuştur. Nar ekşisi dışında narın farklı kullanım alanları arasında da nar suyu, şarabı, likörü, konsantresi, gazozu, şurubu, reçeli ve jölesi sayılabilmektedir. Nar meyvesinin gıda sektöründe kullanılmasının yanı sıra başka alanlarda da kullanımı mevcuttur; kozmetik, ilaç ve kimya sanayinde, sitrik asit, sirke, boya, mürekkep ve kolonya imalinde kullanılabilmektedir. Narın sağlık sektöründe de birçok olumlu etkisi bulunmaktadır. Son yıllarda yapılan tıbbi araştırmalar sonucunda antioksidan içeriğinin zenginliğinin yanında narın kötü huylu kolesterolü düşürdüğü, kanı sıvılaştırdığı, alzheimer ve kalp hastalıkları tedavisine yardımcı olduğu ve bazı kanser türlerine karşı vücuda bağışıklık kazandırdığı yani direnç sağladığı; suyunun ise kandaki parametrelerde pozitif yöne değişikliklere neden olduğu anlaşılmıştır (Oğuz vd., 2014).



Şekil 1.2. Yıllara göre Türkiye’de nar üretim miktarı (TÜİK, 2019)

Ülkemizde en çok yetiştirilen ve yurt dışına satılan nar çeşidi, Hicaz Narı’dır. Bu nar çeşidinin kabukları kırmızı, daneleri kırmızı-viole ve tadı ise tatlı-mayhoştur. Bu özellikleri nedeniyle, hem sofralık tüketimde hem de meyve suyu endüstrisinde en çok tercih edilen bir çeşittir. Narın yenebilen kısmı, yani daneleri, meyvenin %52’sini oluşturmakta ve danelerin de; % 78’i meyve eti, % 22’si ise, çekirdekten oluşmaktadır. Nar danelerinin 100 g’ında; % 79 su, %18 karbohidrat, %1.1 protein ve %0.9 yağ olduğu ve danelerin 100 g’ının 70 kcal enerji verdiği rapor edilmiştir (Apaydın, 2008).

Türkiye’de 2019 yılında yaklaşık 300 bin dekar alana nar ekimi yapılmıştır. 500 bin tonu geçen nar üretimin 2019 yılında en çok hasat yapılan il Antalya olmuştur. Meyve veren

nar ağacı 13 milyondan fazla olmakla birlikte TÜİK verilerine göre her geçen yıl daha da azalmakta olup 2.6 milyon civarında meyve vermeyen nar ağacı bulunmaktadır. Nar üretimimizin yaklaşık 1/3'ü ihraç edilmektedir. 2019 yılı TÜİK verilerine göre en fazla ihracat yapılan ülke Rusya olmuştur. 2020 yılında 205 bin ton nar ihracatı karşılığında 114 milyon \$ ihracat geliri elde edilmiştir. 2020 yılında meyve ihracatında ilk sırayı mandalina alırken nar yedinci sırada yer almıştır (TMMOB, 2020).

Avrupa Birliğine üye ülkelerde nar için satış fiyatı aylık ortalama olarak kg başına 1.40-4.54 € arasında değişmekte olup, Hollanda'da yıllık satış fiyatının 2.69 €/kg olduğu bildirilmektedir. Türkiye'den Avrupa kıtasındaki ülkelere satış fiyatı ise 1.50-1.80 €/ kg arasında değişmekte olup, yılbaşından sonraki aylarda ise 2.50 €/ kg değerine kadar çıkabilmektedir. Türkiye'de nar ihracatı yapan 37 firmanın bulunduğu bildirilmektedir (Çil vd., 2020).

1.2.3. Nar Meyvesinin Morfolojik ve Kimyasal Özellikleri

Nar meyvesi sert kabuklu meyve olup iri ve küresel şekildedir. Meyve üst kısımdan hafif basıktır. İçerisi tane ile dolu olup, derimsi yapıda beyazımsı sarı, sarı yeşil veya kırmızı renkli bir kabukla kaplıdır. Meyvenin tüketilen kısmı zar şeklinde kabuk uzantılarıyla ayrılmış odacıklara yerleşmiş tanelerden oluşmaktadır. Odacıkları ayıran çeper kısımlarında ise kabuk daha ince, alt ve üstte daha kalın ve etli yapıdadır. Taneler bu etli kısma gömülü durumda bağlıdır. Renkleri beyaz-sarıdan, pembe, kırmızı ve koyu kırmızı mora kadar değişen taneler ince bir zar, pulp (meyve eti) ve çekirdekten oluşmaktadır (Okumuş, 2016).

Çekirdek sertliğine göre nar; sert, yarı sert, yumuşak, yarı yumuşak ve çekirdekli olmak üzere dört gruba ayrılmaktadır. Bununla birlikte çekirdek ağırlığı ve boyutları da sınıflandırma açısından önem kazanmaktadır. Sertlik, ağırlık ve boyut özelliklerine göre çekirdekler çok yumuşak ile çok sert arasında değerlendirilmektedir. Ticari olarak sert ya da yarı sert çekirdekli nar çeşitleri bulunmakta ve tüketicilerin nar tanelerini yeme ya da çiğnemesi zor olduğu için çekirdekteki yağ asitleri gibi besleyici maddeler vücuda alınamamaktadır. Bu nedenle yumuşaklık ya da çekirdeğin (partenokarpi) bulunmaması, meyve tüketim özelliklerini iyileştirdiği için istenen en önemli bir özelliktir (Sarkhosh vd., 2009).

Narın yenilebilir kısmı tohum ve etrafıdır. Bu, toplam meyvenin % 52'sini oluşturur ve bu oranında % 78'i meyve suyu ve % 22'si de tohumdur. Nar meyvesinin suyu % 84.5

oranında su ve bununla birlikte önemli miktarda suda çözülebilir kuru madde, antosiyaninler, fenolikler, şekerler, protein, organik asit ve askorbik asit içermektedir. Organik asit içeriği genellikle sitrik asit olduğu, bunu tartarik asit, okzalik asit ve malik asit takip ettiği belirlenmiştir. Karbonhidratlar temel olarak glukoz ve früktozdan oluşmaktadır. Bununla beraber malik, tartarik, sitrik, fumarik, sükronek ve askorbik asit gibi organik asitler; linoleik asit, kojuje linoleik asit ve eleostearik asit gibi yağ asitleri ; α - ve β -karotenler, prolin, metionin ve valin gibi aminoasitler; fenolik bileşikler ve flavonoidler gibi biyoaktif bileşenler; K, Ca, Na, N, Mg ve P gibi mineraller ile A, C, E ve K vitaminleri de narın içeriğinde yer almaktadır (Fadavi vd., 2004).

Ayrıca, antioksidantlar açısından da oldukça zengindir. Nar taneleri, meyvenin tüketilebilir kısımları, şekerler, vitaminler, polifenoller, polisakkaritler ve mineraller açısından da zengindir (Türker, 2018).

Narın çekirdeğinde, membranlarında (beyaz kısım), yapraklarında ve kabuğunda (kırmızı kısım) önemli seviyede biyoaktif bileşenler olduğunu saptamıştır (Urgancı, 2019). Ayrıca nar meyvesi Ca, Cl, Co, Cr, Ce, Cu, Fe, K, Mg ,Mn, Na, Mo, Rb, Sc, Sr, Zn ve Sn minerallerini de içermektedir (Prakash ve Prakash, 2011).

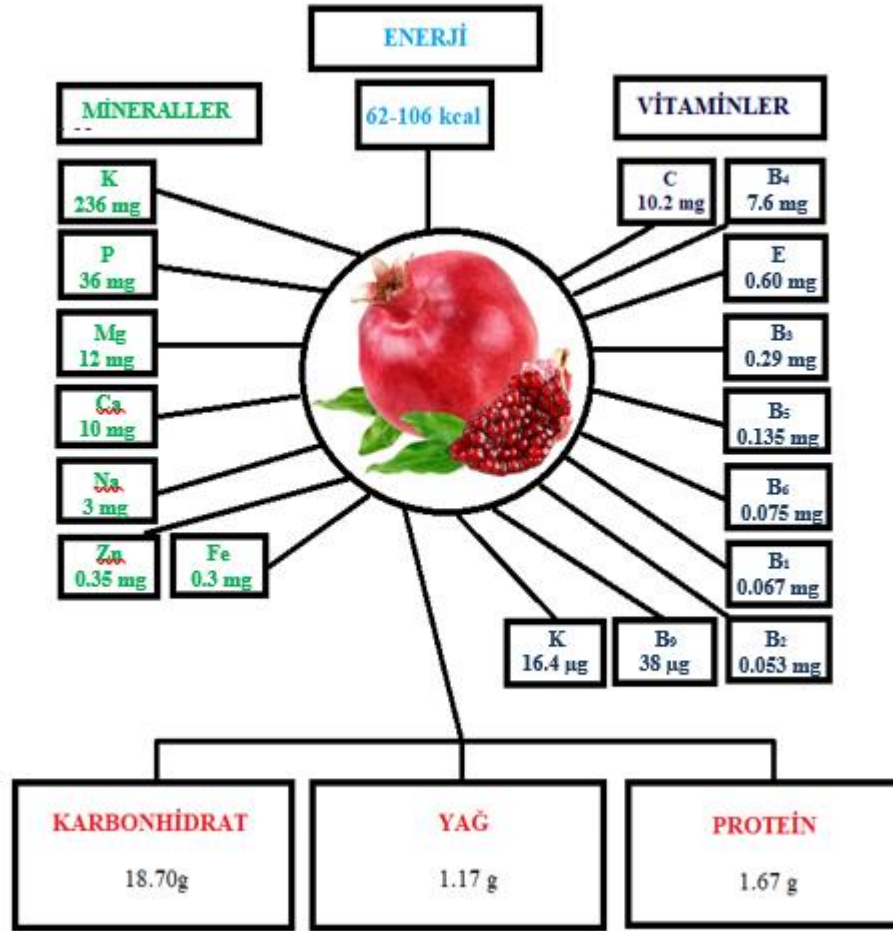
Nar meyvesinde renk, olgunlaşma zamanı gibi çeşitli kriterlere göre gruplandırma yapılabilmektedir. Yapılan çalışmalarda ise nar içerdiği şeker-asit(susuz sitrik asit cinsinden, %asitlik) oranına bağlı olarak; ekşi, mayhoş ve tatlı olmak üzere pomolojik gruplara ayrılmaktadır (Gölükcü vd., 2008).

a. Tatlı (% asitliği 0–1 arasında olan) narlar; kabuğu ince, orta irilikte, taneleri iri ve sarı-beyaz-pembe renkte, küçük çekirdekli, sulu, tat olarak hoş aromalı ancak meyve olarak hazmetmesi zor olan narlardır. Örneğin ülkemizde yetişen Çekirdeksiz ve Fellahyemez türleri bu grup içerisinde yer almaktadır.

b. Mayhoş (% asitliği 1-2 arasında olan) narlar; çok iri meyveli, ekşi ile tatlı narların özelliklerini kısmen taşıyan narlardır. Hem meyve suyu hem de taze olarak tüketilebilirler. Bu grup içerisinde yer alan Hicaznar kabukları kırmızı, koyu kırmızı taneli, soğuğa karşı dayanıklı, çekirdekleri orta sert sanayi tipi nar çeşidi olup ülkemizde çok yaygın olan bir nar çeşididir.

c. Ekşi (%2+ asitli) narlar; kabuğu kalın, küçük meyveli, büyük oranda kırmızı, iri ve sert çekirdekli, taneleri küçük, konsantre ve nar ekşisi dışında kullanımı az olan narlardır. Meyve suyu ya da taze olarak tüketime uygun olmayacak seviyede ekşidirler. Örneğin İzmir-1499 genotipi bu grup içerisinde yer alır.

Yukarıda belirtilenlere ek olarak narların tatlı, mayhoş ve ekşi olarak sınıflandırılmasında çözünür kuru maddenin toplam asitliğe oranı olan “olgunluk indisi de kullanılmaktadır. Olgunluk indisi değerleri 31-98 olanlar tatlı, 17-24 olanlar mayhoş ve 5-7 olanlar ekşi türler olarak gruplanmaktadır (Martinez vd., 2006). 100 gram nar meyvesine ait mineraller ve vitamin değerleri şekil 1.3’te, nar meyvesinin kimyasal özellikleri ise tablo 1.2’te verilmiştir.



Şekil 1. 3. Nar Meyvesinin Besin İçeriği (Şimşek ve İkinci, 2017)

Tablo 1.2. Nar Meyvesinin Kimyasal Özellikleri (100g nar meyvesinde) (Vatansever, 2018)

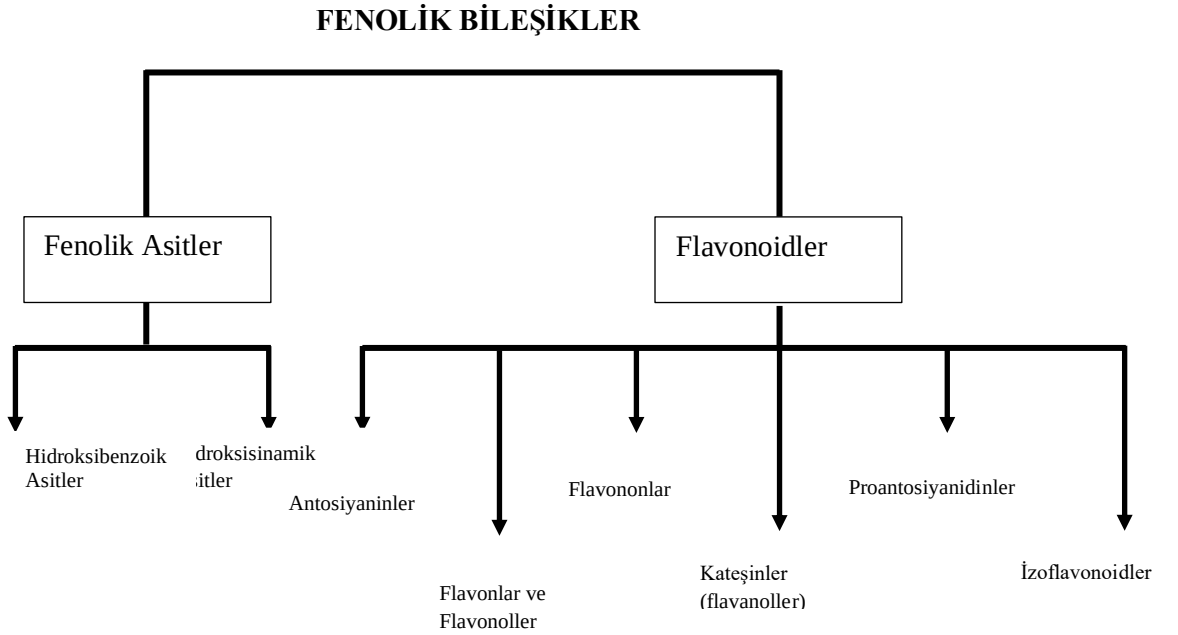
Bileşenler	Değerler
Nem	%72.6-86.4
Protein	%0.05-1.6
Yağ	%0.01-0.9
Mineral Maddeler	%0.36-0.73
Lif	%3.4-5
Karbonhidrat	%15.4-19.6
Kalsiyum	3.0-12.0 mg
Fosfor	8.0-37.0 mg
Demir	0.3-1.2 mg
Sodyum	3.0 mg
Magnezyum	9.0 mg
Askorbik Asit (C Vitamini)	4.0-14.0 mg
Tiamin (B ₁ Vitamini)	0.01 mg
Riboflavin (B ₂ Vitamini)	0.012-0.03 mg
Niasin	0.18-0.3 mg

Tokgöz vd., (2008) yaptığı bir araştırmada ülkemizde ticari amaçla yetiştirilen 15 adet nar çeşidinin çekirdek oranları, çekirdeklerin farklı kimyasal ve fiziksel özellikleri ve bazı mineral madde içeriklerinin saptandığı bu araştırmada incelenen nar çeşitlerinin çekirdek yüzdelerinin %8.11 ve %15.11 ve çekirdeklerin bin dane ağırlıkları ; %19.36 ve %36.81 gram aralığında değiştiği saptanmıştır. Örneklerin nar çeşitlerine göre protein, kül, toplam fenolik ve yağ içeriklerinin kuru madde esasına göre sırasıyla; %12.35,-21.28, %1.50-3.96, 1535-3701 mg/kg, %13.95-24.13 miktarları arasında dağılım gösterdiğini belirlemişlerdir. Narların türlerine göre %0.25-0.65 fosfor, %0.10-0.27 magnezyum, %0.14-0.28 kalsiyum, 602-1390 mg/kg sodyum, 26.69-81.12 mg/kg demir, 15.23-40.26 mg/kg çinko, 6.18-13.12 mg/kg mangan, 24.03-38.53 mg/kg bakır içerdiği bu araştırma sonucunda saptanmıştır (Gölkücü vd., 2008).

Nar üzerinde yapılan bir başka çalışmada (Gündoğdu vd., 2010) narın meyve suyunda suda çözünebilen kuru madde miktarının % 13.3-16.9, Titre edilebilir asitliğin %0.25-3.17, pH'nın ise %0.93-4.6 arasında değiştiğini saptamışlar. Hicaznar çeşidinin tespiti sırasında glukoz, früktoz ve sakkaroz olmak üzere 3 adet şeker bulunduğu ve bunların toplam miktarının 125.74 g L⁻¹ olduğu, bu üç çeşit şeker arasında en fazla fruktoz (63.85 g L⁻¹) tespit edildiği, bunu sırasıyla glukoz (58.13 g L⁻¹) ve sakkaroz'un (3.76 g L⁻¹) izlediğini (Canbaş ve Kelebek, 2010), bazı nar tipi ve çeşidine ait meyve sularındaki N'nin 111.57-1007.33 ppm, K'nın 547.15-1651.31 ppm, Ca'nın 21.91-69.81 ppm, Mn'nin 0.15-0.64 ppm, P'nin 215.98-338.35 ppm, Zn'nin ise 0.41-1.20 ppm arasında değiştiğinin tespiti sağlanmıştır (Gündoğdu vd., 2010).

1.3. Fenolik Bileşikler

Yapısında benzen halkası içeren organik maddelere fenolik bileşikler denir. Bunlar bitki aleminde bulunan sekonder metabolitler olup antioksidan aktivitesi en yüksek bileşiklerdir. Fenolik bileşiklerin sınıflandırılması şekil 1.4’te verilmiştir. Fenolik bileşikler iki grupta incelenirler; bunlar kimyasal açıdan flavonoid olmayanlar (hidroksibenzoik asit ve türevleri, hidroksisinnamik, fenolik alkoller) ve flavonoidler (antosiyantinler, flavon-3-ol monomerleri ve polimerleri, flavonoller ve proantosiyantinler) olmak üzere iki grupta incelenirler. Benzoik asitlerin esterleşmesi sonucu oluşan hidrolize olabilen tanenler ve proantosiyantinler, tanenler kategorisinde değerlendirilebilir. Fenolik bileşikler Düşük konsantrasyonda gıdaların oksidatif bozulmalara karşı korurken fazla miktara ulaştığında çökerek ürünün rengini bozmaktadır. Fenolik bileşikler meyve ve sebzelerin kendilerine özgü renk ve buruk tadını veren maddelerdir. Fenolik bileşikler gıdalarda renk değişimlerine neden olur. Bunlar arasında en önemlisi esmerleşmelerdir. (Akalin, 2011)

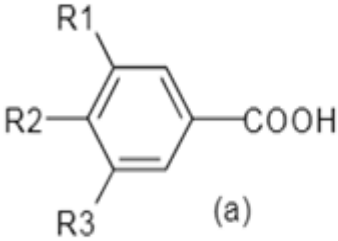
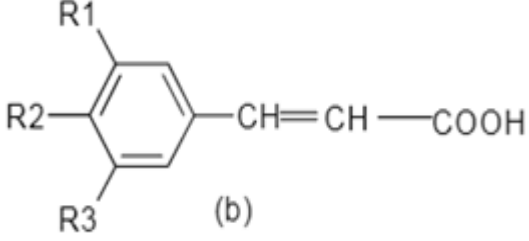


Şekil 1. 4. Fenolik bileşiklerin gruplandırılması (Kolaç vd; 2017)

1.3.1. Fenolik Asitler

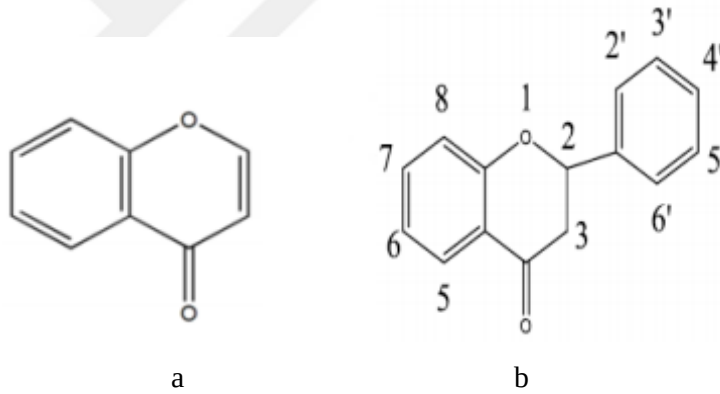
Fenolik asitler genel olarak canlı bitki dokularında serbest halde bulunmazlar, bitkilerin işlenmesi esnasında hidrolize olarak ortaya çıkarlar. Fenolik asitlerin bünyesinde bulunan karboksil grupları karbonhidratlarla bileşik yaparak glikozidleri, proteinlerle veya aminoasitlerle bileşik yaparak amidleri, alkollerle tepkimeye girerek fenol esterleri oluştururlar (MEB, 2016). Fenolik asitlerin genel yapısı tablo 1.3'te verilmiştir. Fenolik asitler kimyasal yönden sinamik ve hidroksibenzoik asitler olmak üzere iki grupta incelenirler. Hidroksibenzoik asitler C₆-C₁ (fenilmetan), hidroksisinamik asitler ise C₆-C₃ (fenilpropan) yapısındadır. Benzoik asit türevlerine örnek verilecek olursa p-hidroksibenzoik asit, vanilik asit, salisik asit, gensitik asit, protokateşuik asit örnek verilebilir. Kafeik asit, Ferulik asit, sinapik asit ise sinamik asit türevleri olarak değerlendirilir (Nizamlioğlu ve Nas, 2010).

Tablo 1.3. Fenolik Asitlerin Genel Yapısı: a) Benzoik asit b) Sinamik asit türevleri (Nizamlioğlu ve Nas, 2010)

 (a)  (b)							
Asit	R1	R2	R3	Asit	R1	R2	R3
p-Hidroksibenzoik	H	OH	H	p-Kumarik	H	OH	H
Pirokateşuik	H	OH	OH	Kafeik	H	OH	OH
Vanilik	CH ₃ O	OH	H	Ferulik	CH ₃ O	OH	H
Siringik	CH ₃ O	OH	CH ₃ O	Sinapik	CH ₃ O	OH	CH ₃ O

1.3.2. Flavonoidler

Flavonoidler, bitki fenoliklerinin en geniş kısmını oluşturmaktadır. Bu grup adı altında bilinen 8000'den fazla bileşik mevcuttur. Bu doğal 8000 fenolik bileşiklerin yarısından daha fazlası bitki fenoliklerinin en büyük grubunu oluşturmaktadır (Harborne ve Williams, 2000). Bitkilerde kırmızı, sarı ve mavi renkli pigmentlerin en önemli kaynağı olan flavonoidler; sebze ve meyvelerde, şarap ve çay gibi içeceklerde doğal olarak bulunan 2-fenil benzo- α -piron yapısında polifenolik bileşiklerdir. Flavonoidlerin yapısı şekil 1.5'te verilmiştir. Flavonoidler yapısında $C_6-C_3-C_6$ (difenilpropan) formunda iki fenil halkasının propan zinciri ile birleşmesinden oluşur ve 15 karbon atomu içerirler (Kahraman vd., 2002). Temel yapılarında heterosiklik ve benzen halkası bulunan bu yapıya bağlanan moleküller (H, OH) ile ayrı isimler alırlar. Flavonoid yapısındaki bileşikler; flavonoller, antosiyaninler, kateşinler, flavanonlar ve izoflavonoidler olarak gruplandırılabilir (Karakaya ve El, 1997).



Şekil 1. 5. a)Kromon (benzopiron) yapısı, b)Fenil benzopiron yapısı

1.3.2.1. Antosiyanidinler

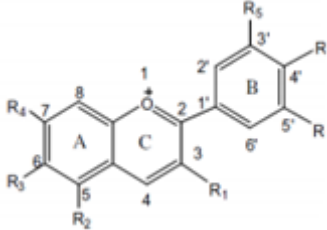
Doğada serbest şekilde bulunmazlar, şekerlerle glikozit yapmış olarak bulunurlar ve antosiyanin adını alırlar. Bitkilerin meyve, çiçek, yaprak, kök benzeri organlarında bulunan, bitkiye kendine has pembe, kırmızı, mor ve maviye kadar geniş bir aralıktaki rengini veren ve suda çözünen doğal pigment grubunun adıdır.

Antosiyanidinler, bitkilerde genel olarak serbest form halinde değil şekerler ile oluşturduğu glikozit ya da antosiyanin formunda bulunurlar (Clifford, 2000). Tabiatta 23 adet antosiyanidin bulunmasına (Castaneda vd., 2009) rağmen; moleküldeki hidroksil grubu

sayısına, hidroksil gruplarının metilasyon derecesine, moleküle bağlanan şeker sayısına ve şekerin bağlanma pozisyonuna, bunlara ilaveten moleküldeki şekere bağlanan alifatik ve aromatik asitlerin yapısına ve sayısına bağlı olarak birbirinden farklı 500'den fazla antosiyanin oluşmaktadır (kaynak verilmeli).

Genel olarak bitkilerde yaygın olarak rastlanılan antosiyanidinler; pelargodin (Pg), siyanidin (Cy), peonidin (Pn), delfinidin (Dp), petunidin (Pt) ve malvidin (Mv)' dir ve karbon iskeletleri C₆-C₃-C₆ şeklindedir. Bitkilerde yaygın olarak bulunan antosiyaninler; karbon iskeleti C₆-C₃-C₆'dır .Meyve ve sebzelerde en yaygın antosiyanin %50 içeriği ile Cy'dir. Dp, Pg ve Pn %12 ve Pt ve Mv %7' dir. Antosiyaninlerin kimyasal yapısında; Aromatik A halkası, oksijen içeren heterosiklik halka c ve bir C-C bağıyla C halkasına bağlanan aromatik B halkası bulunur .Gıdalardaki ana antosiyaninlerin kimyasal yapısı ve yapıya bağlı olan gruplar Tablo 1.4'te gösterilmiştir (Damar, 2010).

Tablo 1.4. Gıdalardaki ana antosiyanidinler ve kimyasal yapıları

Antosiyanidin	Bağlı Gruplar							Renkler
	R1 R7	R2	R3	R4	R5	R6		
								
Siyanidin	OH	OH	H	OH	OH	OH	H	Turuncu-Kırmızı
Delfinidin	OH	OH	H	OH	OH	OH	OH	Mavi-Kırmızı
Malvidin	OH	OH	H	OH	OCH ₃	OH	OCH ₃	Mavi-Kırmızı
Pelargodin	OH	OH	H	OH	H	OH	H	Turuncu-Somon
Peonidin	OH	OH	H	OH	OCH ₃	OH	H	Turuncu-Kırmızı
Petunidin	OH	OH	H	OH	OCH ₃	OH	OH	Mavi-Kırmızı

Glukoz, galaktoz, ramnoz ve arabinoz en yaygın olarak antosiyanidinlerle ilişkili monosakkaritlerdir. Bağlanma genellikle 3-glikosidik veya 3,5-diglikozid yapı ile sonuçlanır. Rutinaz (6-O-α-L-ramnozil-D-glukoz), soforoz (2-O-β-D-glukozil-Dglukoz) ve

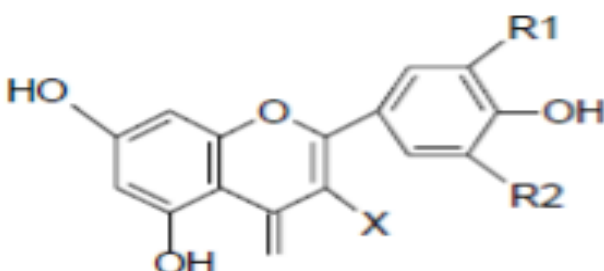
sambubiyoz (2-O-β-D-ksilozil -D-glukoz) gibi şekerler ise; 3,7-diglikozit ve 3-trioz yapı oluşturabilmektedir (Damar, 2010).

Bitki dokularında bulunan antosiyaninler; Bitkinin genetik mirasına, büyümesi sırasındaki çevresel faktörlere, bitkinin maruz kaldığı stres koşullarına, mevcut su miktarına ve içerisindeki mineral ve organik bileşiklerin varlığına ve miktarına bağlı olarak 7 farklı konsantrasyonda sentezlenirler. Ek olarak büyüme yılı ve olgunluk derecesi ile hasat sonrası saklama süresi ve sıcaklık da meyvedeki antosiyanin miktarını etkiler (Goncalves vd., 2004).

1.3.2.2. Flavon ve Flavonoller

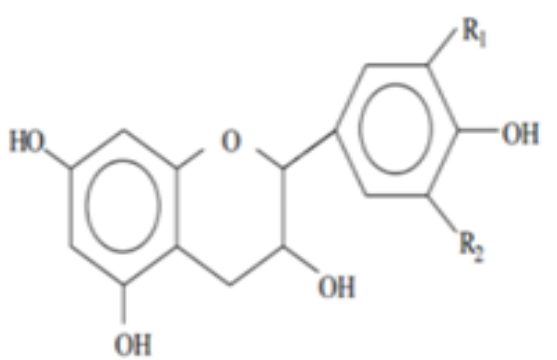
Ana flovonoid molekülünde orta halkanın 3. karbon atomuna flavonlarda (H), flavonollarda (OH) grubu bağlanmıştır (Tablo 1.5). Antosiyanidinlere benzer olarak bunlarda şekerlerle bağ yaparak glukozit şeklinde bulunurlar. Kamferol, kuersetin, mirisetin ve izoramnetin bunların başlıcalarıdır.

Tablo 1.5. Flavonollar ve Flavonların kimyasal yapıları (Jackson, 2000) (Fraga, 2010)

	Flavonoller (X=OH)	R1	R2
	Kamferol	H	H
	Kuersetin	OH	H
	Mirisetin	OH	Oh
	İzoramnetin	OCH ₃	H
	Flavononlar (X=H)	R1	R2
	Apigenin	H	H
	Luteolin	OH	H
	Krisoeriol	OCH ₃	H
	Trisin	OCH ₃	OCH ₃

Flavononlar tabiatta genel olarak Tablo 1.5'te görüldüğü gibi glukozit formda bulunurlar. Flavanon glukozitlerine turuncgil meyvelerde başta nar olmak üzere oldukça sıklıkla rastlanılmaktadır. Bunlara örnek olarak hesperidin, naringenin ve naringin gösterilebilir. Naringin turuncgil meyve sularının sahip olduğu buruk bir tadı verir. Dihidrokalon yapısına sahip bileşiklerden gıda bileşeni olarak çok önemli olan floretin ve floridzindir. Daha çok elma ve armutlarda mutlak bir düzeyde bir dihidrokalon glukoziti olan floridzin mevcuttur. Flavononlardan elde edilen dihidrokalonların bir bölümünden gıda endüstrisinde aroma verici olarak yararlanılmaktadır (Demir, 2016).

Kateşinler, renksiz her meyvede bulunabilen bileşiklerdir. Flavonoid biyosentezinde ara ürün olarak görev yaparlar. Gıdalarda en yaygın olarak bulunan flavonoid grubunu oluştururlar. C3 atomunda bir OH grubu içerdiğinde sistematik olarak flavan-3-ol olarak isimlendirilir. Kateşinlerin yapılarında iki asimetrik karbon atomu bulunduğundan 4 izomeri bulunmaktadır. Kateşinler hem kimyasal hem de enzimatik yolla havadaki oksijen ile kolaylıkla reaksiyona girerler. Reaksiyon sonucunda kondanse olarak proantosiyanidinleri oluştururlar. Kateşinlerin kimyasal yapıları şekil 1.6’da gösterilmiştir.

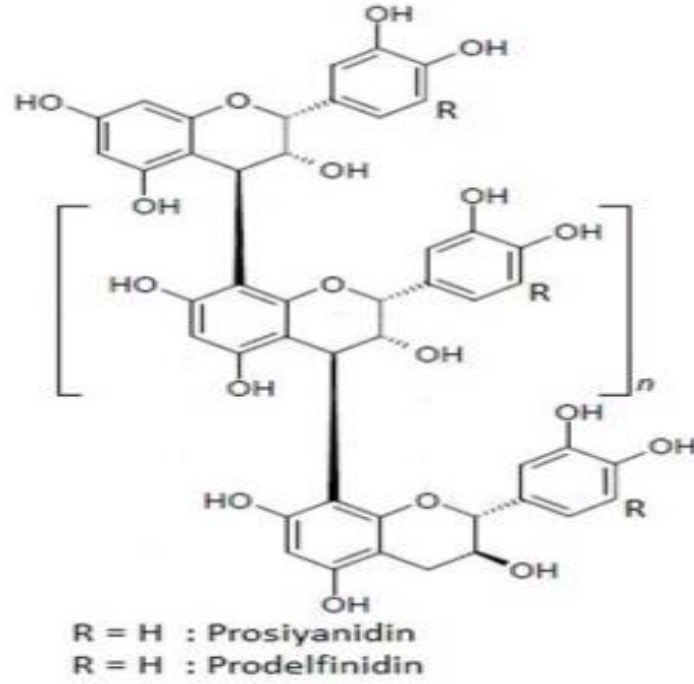
	R1	R2	Kateşin
	OH	H	(+) Kateşin trans (.) Epikateşin cis
	OH	OH	(+)Gallokateşin trans (.) Epigallokateşin cis

Şekil 1. 6. Kateşinlerin kimyasal yapıları

1.3.2.3. Proantosiyanidinler

Proantosiyanidinler; kateşinlerin flavan-3-ol yapısının kimyasal veya enzimatik olarak dimer, oligomer ve polimerlere kondensasyonu ile oluşan bileşiklerdir. Bu bileşiklerin kimyasal yapısı şekil 1.7’de verilmiştir. Proantosiyanidinlerin molekül ağırlıkları 7000 Dalton’a (yaklaşık 20 flavan-3-ol ünitesi) kadar ulaşabilmektedir. Bu bileşiklerin acı tat veya buruk tadı molekül ağırlıklarına bağlıdır. Kısa zincir uzunluğundaki moleküller renksiz olduğu halde polimerizasyon dereceleri yükseldikçe sarıdan kahverengine dönüşmektedir. Ancak asitli ortamlarda ısıtıldıklarında antosiyanidinlere dönüşerek tipik, kırmızı-mor bi renk alırlar. Bu nedenler proantosiyanidin adı verilmektedir (Coşkun, 2006).

Proantosiyanidinler iltihap oluşumunu önleme, astım önleme, kanser önleme, antimikrobiyal, antialerjik, hipertansiyon önleme ve kalbi koruyucu etki gösterme gibi bir dizi biyolojik faaliyet ile ilişkilidir. İnsan sağlığı üzerindeki proantosiyanidinlerin yararlı etkileri güçlü serbest radikal temizleyicisi olmalarından ve antioksidan aktivitelerinden kaynaklanmaktadır (Demir, 2016).



Şekil 1. 7. Proantosiyanidinlerin kimyasal yapıları

1.4. Serbest Radikaller, Antioksidanlar ve Hidroksimetilfurfural (HMF)

1.4.1. Serbest Radikaller

Serbest radikaller vücut içerisinde normal metabolizma sırasında açığa çıkan redüksiyon ve oksidasyon tepkimeleri veya çeşitli fiziksel etki sırasında oluşmaktadır. Yüksek düzeyde reaktif kabiliyete sahip olan bu radikaller, hücre duvarına ve hücre bünyesinde bulunan yağ, protein, karbonhidrat, enzim ile nükleik asit benzeri biyomoleküllere hasar vermektedir. Vücudun savunma sistemi bu gibi bazı durumlarda radikallere karşı savunmasız kalmakta ve “oksidatif stres” olarak nitelendirilen durumu meydana getirmektedir. Oksidatif stresin yaşlanma, kalp-damar hastalıkları, diyabet, katarakt, kanser ve akciğer hastalıkları gibi birçok hastalığa sebebiyet verdiği ifade edilmektedir (Khansari vd., 2009). Bazı serbest radikal türleri tablo 1.6’da verilmiştir.

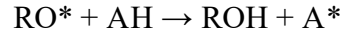
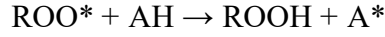
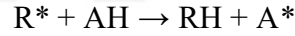
Tablo 1.6. Bazı serbest radikal türleri

RADİKAL OLANLAR		RADİKAL OLMAYANLAR	
OKSİJEN	Süperoksit(O ₂)	Alkil peroksinitritler (ROONO)	
	Hidroksil(OH ⁻)	Hidrojen peroksit (H ₂ O ₂)	
	Peroksil(RO ₂)	Hipokloröz asit (HOCl)	
	Alkoksil(RO ⁻)	Hipobromöz asit (HOBr)	
	Hidroperoksil(HO ₂)	Ozon (O ₃)	
	Süperoksit(O ₂)	Singlet Oksijen (¹ O ₂)	
AZOT	Nitrik oksit (NO [•])	Nitröz asit (HNO ₂)	
	Azot dioksit (NO ₂ [•])	Nitrozil katyonu (NO ⁺)	
		Nitroksil anyonu (NO ⁻)	
		Diazot tetroksit (N ₂ O ₄)	
		Diazot trioksit (N ₂ O ₃)	
		Peroksi nitrit (ONOO ⁻)	
		Peroksi nitröz asit (ONOOH)	
		Nitronyum katyonu (NO ₂ ⁺)	

1.4.2. Antioksidanlar

Antioksidanlar serbest radikalleri engelleyen ve temizleyebilen, ayrıca hücre hasarını durdurabilen maddelerdir. Diğer bir tanımla antioksidanlar; Reaktif oksijen türlerinin oluşumunu engellemek, bu maddelerin ortaya çıkardığı hasarları önlemek ve detoksifikasyonu (toksinlerden arınma) sağlamak amacıyla vücutta görev yapan savunma sistemlerine “antioksidanlar” denir (Şener ve Yeğen, 2009). İnsan vücudunun serbest radikaller tarafından oluşturulabilecek oksidatif stresi ortadan kaldırmaya yönelik en mühim silahı antioksidanlardır. İnsanda bulunan antioksidanlar ya vücut tarafından salgılanır ya da dışarıdan takviye olarak alınırlar. Antioksidanlar endojen ve eksojen antioksidan olmak üzere ikiye ayrılırlar. Hem eksojen antioksidanlar hem de endojen antioksidanlar serbest radikal süpürücü olarak hareket ederler. Bunun sonucunda savunma sisteminin etkisi artırılarak hastalık riskini düşürürler. Antioksidanların görevleri arasında serbest radikallerin toksik etkilerine karşı mücadele etmek, serbest radikallerin fazlasını etkisiz hale getirmek ve hastalıkları önlemede fayda sağlamak sayılabilir (Karabulut ve Gülay, 2016).

Antioksidanların oksidatif zincir reaksiyonlarını önleme mekanizmaları aşağıdaki eşitsizliklerde gösterilmiştir;



Bu tepkimeler sonucunda antioksidanlar, lipid radikali (R^*) ile tepkimeye girerek lipid oksidasyonunun başlamasını veya peroksi (ROO^*) veya alkoksi (RO^*) radikallerle tepkimeye girerek oksidasyonun olgunlaşmasını yani gelişimini engellerler. Öte yandan ikincil antioksidanlar ise, lipidlerin oksidasyonunu geciktirerek etkilerini gösterirler (Şengül, 2013).

Oksijen kullanan organizmaların hemen hemen hepsinde; DNA, lipid ve protein gibi biyolojik moleküllerin yükseltgenmesini önleyen enzimatik ve enzimatik olmayan çeşitli antioksidan bileşikler bulunmaktadır. Glutatiyon peroksidaz, katalaz ve süperoksitdismutaz, en önemli antioksidan enzimleri arasında yer alır (Dolores vd., 2002).

Enzimatik olmayan antioksidanlar ise; askorbik asit, karotenoidler, fenolik bileşikler ve E vitamini (α - tokoferol) olmak üzere, indirgenmiş albümin, seruloplazmin, ferritin ve glutatiyondan oluşmaktadır. Askorbik asit, E vitamini ile provitamin A aktivitesi gösteren

β -karoten, oksijeninin reaktif formlarını etkisiz hale getirmek şartıyla antioksidan etki göstermektedir. Bununla beraber fenolik maddeler ise, serbest radikalleri bağlayarak metallerle şelat (bir metali yarayışsız bileşik oluşumundan koruyan molekül yapısıdır.) oluşturarak ve liposigenaz enzimini etkisiz hale getirmek şartıyla bu etkiyi gösterirler.

Fenolik bileşikler içerisinde antioksidan etki gösteren bileşikler; flavonoidler, fenolik diterpenler ve fenolik asitlerdir. Fenolik asitlerden kafeik asit esterlerinin yüksek miktarda antioksidan aktivite gösterdiği bilinmektedir (Apaydın, 2008).

1.4.2.1. E Vitamini (α -tokoferol)

E vitamini yüksek antioksidan içeriği potansiyeli olan yağda çözünebilen vitamindir. Bu vitamin sekiz stereo izomeri olan asimetrik bir bileşiktir. Bu formlar α , β , γ , δ tokotrienol ve α , β , γ , δ tokoferol olarak gruplandırılır. İnsanlarda en çok görülen formu α -tokoferoldür. α -tokoferol hücre duvarının serbest radikallerin hasarlarından korur. α -tokoferolün temel görevi lipid peroksidasyonuna karşı hücreyi korumaktır. E vitamini nar ve nar ürünlerinde yüksek oranda bulunan bir vitamindir. Prostat, göğüs kanserleri, kemik hastalıkları, nörolojik bozukluk ve kalp hastalıklarına karşı koruma özelliği vardır. Bu özelliklerinde dolayı nar ve nar ürünlerinin tüketimi günümüzde ülkemizde ve dünyada tüketimi gittikçe artmaktadır (Dündar ve Aslan,1999).

1.4.2.2. C Vitamini (Askorbik asit)

C vitamini askorbik asit olarak da bilinen suda çözünebilen bir vitamindir. Kollajen nörotransmitter ve karnitin biyosentezi için gereklidir. C vitamini süperoksit, singlet oksijen, nitrojen dioksit ve hipokloröz asit gibi reaktif oksijen çeşitleri ve reaktif nitrojen çeşitlerini rahatlıkla temizler ve bunun sonucu olarak da oksidatif hasara karşı etkili bir koruma sağlar. C vitamini lipidlerde kolaylıkla çözünen radikallerin temizlenmesi yolu ile üretilen α -tokoferoksil radikallerinden α -tokoferolü yeniden oluşturarak bir koantioksidan olarak hareket edebilir. C vitamini bu görevlerin yanı sıra Fe^{+3} lipid peroksidasyonunu artıran Fe^{+2} 'ye dönüşerek oksidan bir davranış gösterir. C vitamini ayrıca de bağışıklık sistemini güçlendiren antioksidanlar arasında yer alır. C vitaminin yoğun olarak bulunduğu meyvelerden birisi olan nar tam bir C vitamini kaynağıdır. Kollajen üretimini artırır, kan damarlarını korur ve cildi yeniler. Kanser gibi bağışıklık sisteminin zayıf düştüğü

hastalıklara karşı korur ve vücudun direncini artırır. Bu sebeplerden dolayı nar meyvesi ve nar ürünlerinin tüketimi artmaktadır (Dündar ve Aslan,1999).

1.4.2.3. β -karoten

β -karoten, karotenoidlerin yağda çözünen bir üyesidir. β -karoten aktif A vitaminine dönüşebilmeler nedeniyle provitamin olarak adlandırılırlar. β -karoten retinada retinole dönüşür ve karanlıkta görüş için gereklidir. β -karoten, güçlü bir antioksidandır ve en iyi O₂ temizleyicisidir. Genellikle kırmızı renkli meyvelerde bulunur. En çok bulunduğu meyve nar ve böğürtlen meyvesidir. Güçlü antioksidan özelliğe sahip olup doymamış yağların oksidasyonunu engelleyerek serbest radikallerin oluşmasını önlerler (Çöteli ve Karataş, 2016).

1.4.2.4. Folik Asit

Folik asit diğer bir adıyla vitamin B₉ suda çözünebilir bir vitamin B üyesidir. Folik asit kırmızı kan hücrelerinin üretimi ve DNA sentezi için oldukça önemlidir. Folik asit hem tek başına hem de diğer B vitaminleri ile birlikte plazma homosistein miktarını düşürmede etkilidir. Bununla birlikte vitamin E ve vitamin C gibi antioksidan vitaminler homosistein aracılı oksidatif vasküler hasarını engellemede görev alırlar (Title vd.,2000).

1.4.3. Hidroksimetilfurfural (HMF)

Nar ekşisi, nar sosları, pekmez, marmelat ve reçel gibi ısı işlem uygulanması sonucu üretilen gıda ürünlerinin renklerinde, ısı etkisiyle esmerleşme ortaya çıkmaktadır. Renk esmerleşme tepkimeleri sıcaklığı yükselmesiyle artar ve düşük sıcaklıklarda zamana bağlı olarak gelişim göstermektedir. Bu tür renk esmerleşmeleri, aminler ve indirgen şekerler arasında oluşan tepkimenin sonucudur. Esmerleşme tepkimeleri sonucunda melanoidin olarak bilinen esmer renkli bileşikler ortaya çıkmaktadır. Bu renk esmerleşmesi olayında birçok ara ürün meydana gelmektedir. Oluşan bu ara ürünlerin en önemlisi hidroksimetilfurfural (HMF) bileşiğidir (Cemeroğlu, 2009).

HMF, karbohidrat içeriğine sahip çoğu gıdalarda yüksek düzeyde ısı uygulaması ve kötü depolama koşulları nedeniyle oluşur. HMF gıdalar için kalite kaybının en önemli göstergesi olarak bilinmektedir. HMF, işlenmiş meyveler, bal, süt ve kahve gibi birçok gıda

ürünü için kimyasal indeks olarak görülmektedir. Aşırı ısıl işlem sonucunda aminoasitler ve indirgen şekerler arasında tepkime ile oluşan HMF birçok gıda ürünlerinde fazla ısıl işlem uygulamasının önlenmesini sağlamak amacıyla miktarı kısıtlanan bir bileşiktir. Gıda ürünlerinde kalite kaybına uğrayan bir bileşik olması sebebiyle HMF, reçel, bal, marmelat ve nar ekşilerinde kalite derecelendirmesinde önemli bir kalite kriteri olarak ele alınır (Kaplan, 2006).

Çoğunlukla HMF değeri yüksek nar ekşisi, nar sosları, pekmez ve reçellerde aşırı pişmiş ve yanmış aromaya sahiptir (Başoğlu ve Gülpek, 1989). Nar ekşisi, nar sosları, reçel ve marmelatlar HMF düzeyi birinci sınıf ürünlerde en çok 50 mg/kg, ikinci sınıf ürünlerde ise 100 mg/kg olarak belirlenmiştir (TSE 12720).

Eyigün (2012) yaptığı çalışmada, vakum altında ürettiği Hicaznar çeşiti nar ekşisi örneklerinin HMF değerlerini 7.70-190.99 mg/L, ağzı açık dev kazanda kaynatılarak elde edilen nar ekşilerinin HMF değerlerini ise 184.39-1380.64 mg/L ve ev yapımı nar ekşilerinin ise 506.74-3266.35 mg/L değerleri arasında belirlemiştir.

İncedayı vd.,(2010), piyasada satışa sunulan nar ekşisi numunelerinin HMF tayininin sonuçlarını 18.56-1542.98 mg/kg değerleri arasında olduğunu saptamıştır. Metin (2014), Ankara piyasasında üretilen nar ekşisi örneklerinin HMF düzeyinin 91.10-11485.70 mg/kg, nar ekşili sosların ise 41.00-151.90 mg/kg olarak saptamıştır.

Nar ekşisi üzerine yapılan çalışmalar sonucundan anlayacağımız ve değerlerin farklı çıkmasının sebebi tamamen aşırı ısıl işlemin uygulanması ve nar ekşilerinin kötü şartlar altında depolanmasıdır. Türk Standartları Enstitüsü nar ekşilerinin üretimi sırasında ısıl işlem sebebiyle meydana gelen HMF düzeyinin en üst sınırını 50 mg/kg olarak belirlemiştir.

1.5. Nar Meyvesinin Sağlık Üzerine Etkileri ve Gıda Endüstrisinde Nar Meyvesinin Kullanım Alanları

Dünyadaki en eski bilinen terapötik özellikteki mitolojik meyvelerden birisi nardır. Ancak meyve ve meyve suyu, 2000'li yıllardan sonra antidiyabetik, antibakteriyel, antiinflamatuvar, antiviral, antiaterojenik, antioksidan, antikarsinojenik gibi sağlık üzerindeki etkilerinin bilimsel çalışmalar sonucunda etkilerinin ortaya çıkması ile hem üretimi hem de ticari değeri artmıştır (Kasnak ve Palamutoğlu, 2015).

Nar meyvesinin kabuk ve tohumlarında yüksek miktarda fenolik bileşiklerin varlığı yapılan çalışmalar sonucunda tespit edilmiştir. Narın antosiyanin ve flavonoid bileşimine

bağlı olarak meydana gelen antioksidan aktivitesinin yeşil çay ve kırmızı şaraba göre 3 katı oranda daha fazla antioksidan miktarı içerdiğinin, nar suyunun ise portakal suyu ve yaban mersininin aktivitesinden daha fazla bulunduğu yapılan çalışmalar sonucunda belirlenmiştir (Gil vd., 2018).

Nar meyvesinde vitaminler, fenolik maddeler, mineraller, antosiyaninler ve organik asitler gibi insan sağlığına fayda sağlayacak birçok bileşen vardır (Karadeniz, 2005). Bu özellikleri neticesinde nar meyvesi kalp-damar hastalıklarında, kanser hastalıklarında, gıda zehirlenmelerinde, ülser ve hemoroid tedavisinde, diyabet gibi günümüzde hızla artan hastalıklarda insan sağlığını korumaya yönelik fayda sağlarlar (Karabıyıklı ve Kışla, 2012).

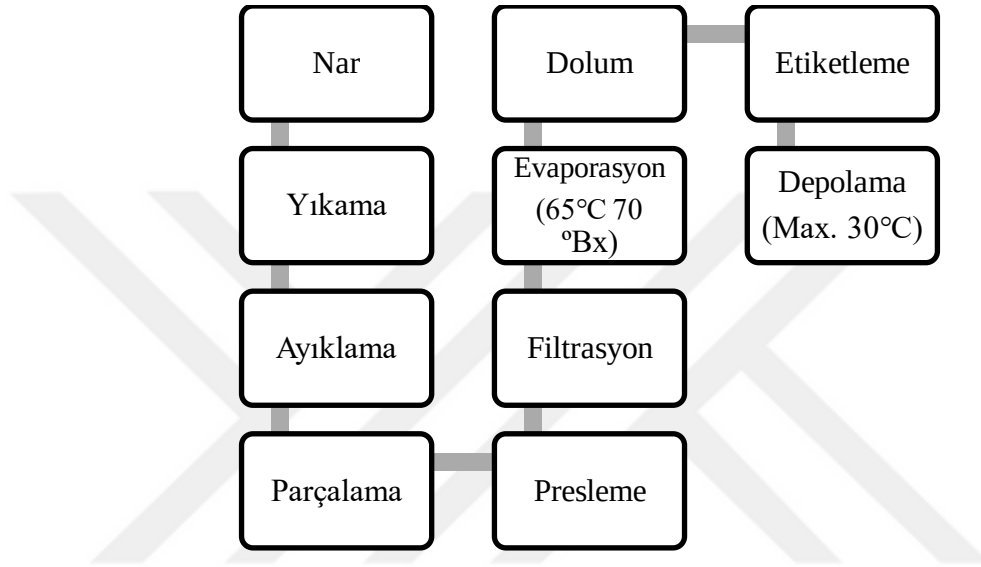
Nar meyvesinden elde edilen suyun, süperoksit ve hidroksil radikallerine yönelik radikal süpürme kabiliyeti ile hidrolize olabilen antosiyaninler, tanenler, elajik asit, elajitanen gibi fenolik maddeler ile ilişkilendirilmektedir (Sing vd., 2002). Bu fenolik maddelerin mide ülserine yakalanma riskini düşürdüğü ve tedavi aşamasında fayda sağladığı belirtilmiştir (Gil, 2000).

Nar meyvesinin kabuk kısmının ekstresinin güçlü antimikrobiyal ve antiviral etki sağladığını; nar çekirdeği yağı içerisinde bulunan konjuge linoleik asidin kobay olarak kullanılan hayvanlarda damar sertliği ve kolon kanseri hastalığına yakalanma riskini azalttığı ve bağışıklık sistemine de olumlu etkilerinin yapılan çalışmalar sonucunda saptandığı belirtilmiştir. Ayrıca nar suyu günlük diyetle kullanımı sonucunda AIDS (Edinilmiş Bağışıklık Eksikliği 11 Sendromu) hastalığının tedavisine fayda sağladığı da yapılan çalışmalar sonucunda tespit edilmiştir (Mertens-Talcott vd., 2006).

1.5.1. Nar Ekşisi

Nar ekşisi, nar suyunun içerisindeki şekerin ısı uygulamasıyla beraber karamelize olmasını sağlayıp içerisindeki suyun uçurulmasıyla elde edilen bir gıda ürünüdür. Nar ekşisinin üretim prosesi şekil 1.8’de verilmiştir. Günümüzde halk arasında iyi bir değerlendirme şekli olan nar ekşisi, kırmızı renkli ve asitliği yüksek düzeyde olan narların ayıklanıp suyunun çıkarılmasıyla birlikte açık kazanda ısıl işlem uygulaması sonucunda renginin esmerleşmesi sağlanıp, ardından soğutulup ve daha sonrasında ambalajlanmasıyla elde edilen bir gıda ürünüdür. Nar ekşisinin suda çözünür kuru madde değerinin yüksek, su aktivitesinin düşük olması ve asidik bir gıda ürünü olmasında dolayı pastörizasyon işlemine gerek duymadan muhafaza edilebilen dayanıklı bir gıda ürünüdür. Nar ekşisi özellikle Ege

ve Akdeniz bölgesinde daha çok üretilmektedir. Nar ekşisinin kullanım alanları başta salata olmak üzere pek çok yemeğe ve gıda ürünlerinde aroma verici olarak kullanılmaktadır. Nar ekşisi içerdiği fenolik bileşikler sayesinde antioksidan açıdan zengin bir gıda ürünü olup vitamin ve enerji deposu olarak bilinmektedir. Ayrıca birçok hastalıkların tedavisinde kullanılmaktadır.



Şekil 1. 8. Nar ekşisi üretim prosesi

TSE standardına göre nar ekşisi, nar meyvesinin ayıklanıp preslenmesi ile elde edilen nar suyunun filtrasyon edilmesi ve tekniğe uygun olarak vakum altında veya açık kazanda renginin koyulaştırılmasıyla elde edilen ve gıdalara aroma vermek amacı ile üretilen ekşi bir gıda ürünü olarak tanımlanmaktadır. Ayrıca TSE standartlarına göre (Tablo 1.7.) nar ekşisi meyve parçacıkları ve sakkaroz içermemeli ve tortusuz olmalıdır (TSE 12720).

Tablo 1.7. TSE göre nar ekşisinin özellikleri (TSE 12720)

Özellikleri	Sınır Değerleri
Suda çözünür kuru madde, %, min	68.0
Titrasyon asitliği (sitrik asit cinsinden), %, min	6.0
pH	2.4-4.0
HMF, mg/kg, max	50
Sakkaroz	Bulunmamalı

Son yıllarda artan taleple birlikte ürün kalitesinin düştüğü ve nar ekşilerinin limon tuzu ve glukoz şurubu katkısı ile üretildiği, bu gibi nar ekşilerinin de açık renkli ve tortusuz olduğu bildirilmektedir. Bu yüzden nar ekşilerinde olası taklit-tağış çalışmaları yapılması gıda piyasası ve insan sağlığı için oldukça önem arz etmektedir.

Hepsağ, (2019) inceledikleri nar ekşilerinin pH değerini 2.93-2.99 aralığında, suda çözünen kuru madde miktarını % 63.46-75.46 değerleri arasında bulmuşlardır. Titrasyon asitliğini 5.27-8.03 (sitrik asit cinsinden) bulmuşlardır. Eyigün (2012) nar ekşilerinin toplam asitlik düzeylerini 10.25-22.06 g/100 g, pH'larını 2.45-2.9 ve suda çözünen kuru madde miktarını 60.50-72 olarak saptamıştır. Metin (2014) yaptığı çalışmasında nar ekşilerinin pH değerinin 2.70-3.00 arasında, nar ekşili sosların pH değerini ise 1.74-2.62 arasında ölçmüştür. Apaydın (2008) ticari olarak piyasaya sunulan nar ekşilerinin askorbik asit miktarlarını sırasıyla 0.154-0.250 g/100 g arasında tespit etmişlerdir.

1.5.2. Gıda Endüstrisinde Nar Meyvesinin Nar Ekşisi Dışında Kullanım Alanları

Nar meyvesi antioksidan kapasitesi yüksek olan gıda ürünlerinden biridir. Nar meyvesinin içerisinde fenolik maddeler, antosiyaninler, vitaminler, organik asit gibi insan sağlığına faydalı bileşenler içerir. Birçok hastalıkları korumada oldukça etkilidir. Nar meyvesi nar suyu, nar pekmezi, nar çekirdeği yağı, nar sirkesi, nar şarabı, nar çiçeği, nar lokumu ve nar pestili vb. gibi gıda endüstrisinde birçok alanda kullanılmaktadır.

1.5.2.1. Nar Suyu

Nar suyu, nar meyvesinin ayıklanmasıyla ya da kesildikten sonra ezilmesi veya preslenmesi ile elde edilir. Endüstriyel üretimde ise preslenen nar taneleri ilk olarak santrifüjlenir, bu aşama sonunda nar suyunun içindeki katı parçacıklar çöktürülür. Jelatin-enzim ilavesi ile durultma sağlanır. Bu aşamadan sonra ise filtrasyon işlemi uygulanarak daha sonra pastörize edilirler. Nar meyvesine göre tüketimi daha kolay olup sağlık açısından da yararlı fenolik bileşikler, organik asitler, vitaminler, antosiyaninler ve mineraller içeren yüksek miktarda antioksidan özellik içeren bir gıda ürünüdür. Nar suyunun içeriği üretimde kullanılan meyvenin yetiştiği bölge türüne, iklim şartlarına, nar meyvesinin türüne, işleme ve depolama koşullarına göre değişir. TSE göre nar suyunun özellikleri (Tablo 1.8) ;

Tablo 1.8. TSE göre nar suyunun özellikleri (TSE 12720)

Özellikler	Sınır Değerler
pH	3.18±0.00
Kuru Madde Miktarı	135.4±1.41 g/L
Toplam Asitliği	19.46±2.12 g/L
Toplam Şeker Miktarı	125.74±2.83 g/L

1.5.2.2. Nar Sirkesi ve Nar Şarabı

Sirke ve şarap, içerisinde şeker içeren bazı sebze ve meyvelerde farklı bir fermentasyon işlemiyle üretilen fermente ürünlerdir. Örnek verilecek olursa; nar, elma, vişne, üzüm bunlardan bazılarıdır. TSE (2003)'e göre sirke; “ tarım tabanlı sıvılar veya başka maddelerden, iki aşamadan oluşan asetik asit ve alkol fermentasyonlarıyla, biyolojik yolla üretilen doğal ürün” olarak nitelendirilmiştir. TSE 1880 (2003) asetik asit fermentasyonu ile sirke oluşurken, alkol fermentasyonu ile şarap oluşmaktadır. Şarap yapımında kullanılan meyve suyundaki fermente olabilen şekerler daha çok *Saccharomyces* cinsine ait mayalarla karbondioksit ve etanole dönüşürler. İşte bu aşamada şarap oluşmaktadır (Öztürk vd., 2015).

Nar şarabı genellikle alkollü içecek olarak tüketilirken, nar sirkesi salata ve yemeklerde, turşu yapımlarında aroma verici olarak kullanılır. Nar şarabı ve nar sirkesi içerisinde bulunan fenolik bileşikler açısından zengin bir gıda çeşitleridir. Özellikle sirkenin kan şekerini dengeleyici, antibakteriyel, antitümör gibi birçok teröpotik özelliği bulunmaktadır (Elgün, 2011).

1.5.2.3. Nar Çiçeği

Nar çiçeği, nar meyvesinin hasat zamanı çiçeklerinin toplanıp daha sonra kurutulmak suretiyle çay gibi demlenerek sıcak veyahut soğuk şekilde tüketildiği bir gıda ürünüdür. Ülkemizde kullanımı nadir olarak görülsede yurt dışında özellikle Çin tıbbi uygulamalarında çok eskiden beri kullanılmaktadır. Yapısındaki antosiyaninler, polifenoller, organik asitler gibi bileşenler sayesinde güçlü bir antioksidan kapasitesine sahiptir. (Zhang vd., 2011) yaptığı bir çalışmada nar çiçeğinin ekstrakte edilmesiyle serbest radikallere, DNA'daki oksidatif hasarlara karşı etki gösterdiğini tespit etmişlerdir. (Fu vd., 2011) yaptığı diğer bir araştırmada ise nar çiçeğinin karaciğer yağlanmasını, obezite ve Tip 2 diyabet hastalığına karşı etkili olduğunu ortaya çıkarmışlardır. Ayrıca LDL-kolesterolü, kan glukoz düzeyini ve trigliserid seviyesini önemli düzeyde düşürdüğünü saptamışlardır. Tüm bu çalışmalar sonucunda derlenen bilgilerden yola çıkacak olursak nar çiçeğinin bu hastalıklar karşısında önleyici ve düzeltici etkisinin ana sebebi, etkeni, yapısında bulunan fenolik bileşiklerden kaynaklanmaktadır.

1.5.2.4. Nar Çekirdeği Yağı ve Nar Çekirdeği Ekstratı

Nar meyvesinin çekirdeğinin içindeki yağda oleik ve linoleik asit olmak üzere toplam 6 çeşit yağ asidinin varlığı tespit edilmiştir. Nar çekirdeğinde C vitamini, potasyum, fosfor, demir, çinko, mangan ve sodyum mevcuttur. Meyve kırmızı renk veren antosiyanidinler çok güçlü antioksidanlardandır. (Gölükcü, 2008) yaptığı araştırmada; nar çekirdeklerinin bin dane ağırlıklarının 19.36-36.81 arasında değerler verdiğini saptamışlardır. Nar çekirdeklerinin oranlarını ise %8.11-%15.11 arasında olduğunu belirtmişlerdir. Gölükcü vd., (2008) yaptıkları çalışmada kullandıkları örneklerin çeşitlerine göre yağ, kül, toplam fenolik ve protein madde içeriklerini kuru madde üzerinden sırasıyla, %13.95-24.13 yağ, %1.50-3.96 kül, 1535-3701 mg/kg toplam fenolik, %12.35-21.28 protein miktarı sonucu olarak elde etmişlerdir.

Nar çekirdeklerinde bakteriler karşısında fayda sağlayan bazı bileşikler bulunduğu, nar kabuklarının ekstratlarını antiviral ve antifungal etkili bileşikler içerdiği tespit edilmiştir (Cemeroğlu, 2009). Nar çekirdekleri ham lif ve pektin açısından oldukça zengindir. Diyet yapanların güvenerek tercih edebileceği bir gıda ürünüdür (Zeybek, 2016). Nar çekirdeği ekstratı önemli düzeyde antioksidan özellik göstere bir gıda takviyesidir. Bu özelliği

bileşiminde bulunan fenolik bileşiklerden kaynaklanmaktadır. Yapılan çalışmalar sonucunda bu fenolik bileşenler içerisinde bulunan ellagik asit'in bağışıklık sistemini desteklemede ve kalp damar sağlığından oldukça etkili ve faydalı olduğu ortaya çıkmıştır.

1.6. Önceki Çalışmalar

Baysal (2019) Durultulmamış nar suyundan pH üzerine etkisini incelediklerinde; durultulmamış nar suyunun pH seviyesini 3.47 iken, durultulmamış meyve suyundan açık kazanda koyulaştırma yöntemi ile elde edilen nar ekşisinden pH değeri 3.03 bulmuşlardır. Durultulmamış nar suyundan vakum altında koyulaştırma yöntemi ile elde ettikleri nar ekşisi örneğinde ise pH değerini 3.06 olarak ölçmüşlerdir. Elde ettikleri bulgular sonucunda durultulmamış meyve suyunda ısıtılmanın etkisi sebebiyle pH değerinde azalma olduğunu tespit etmişlerdir.

Yapılan bir başka çalışmada Karabıyıklı vd., (2012), ticari olarak satılan nar ekşilerinin pH değerlerini 2.51-2.64 arasında, toplam yüzde asitliklerini ise %12.60-18.00 arasında bulmuşlardır. Aynı çalışmada nar ekşili sosların pH değerleri 2.33-2.68 olarak, toplam asitlikleri %8.60-9.30 arasında tespit etmişlerdir. Metin (2014) nar ekşilerinin ve nar ekşili sosların pH değerini sırasıyla 2.70-3.00 ve 1.74-2.62 arasında tespit etmiştir. Çalışkan ve Bayazit (2012), ticari nar ekşisi örneklerinin pH değerlerini 1.71-2.96 arasında tespit etmişlerdir. Eyigün (2012) yaptığı çalışmada ticari olarak satılan vakum altında üretilen nar ekşilerinin pH değerlerini 2.52 ile 2.64 arasında tespit etmiştir. Açık kazanda üretilen nar ekşilerinin pH değerlerini ise 2.45-2.67 arasında tespit etmiştir. Yukarıdaki yapılan farklı çalışmalardan anlaşılabileceği gibi nar ekşilerinin pH değerleri çok geniş aralıklarda değişmektedir. Bu farklılıklar narların yetiştiği yörelere, nar çeşitlerine, olgunluk durumlarına ve ısıtılma parametrelerine dayandırılabilir.

Karaca (2011), yaptığı çalışmada nar suyu konsantresi üretiminde uygulanan bazı proses işlemlerinin fenolik maddeler üzerine etkisini incelemiştir. Bu yapılan çalışmada taze sıkılmış nar suyunun toplam fenolik madde içeriğinin 1760.67-2513.87 mg/L arasında değiştiğini, ayrıca taze nar suyundan başlanarak filtre çıkışına kadarki aşamalardan alınan nar suyu numunelerinde antioksidan kapasite değerlerini DPPH yönteminde %79.60-86.20 arasında tespit etmiştir.

Orak (2008), koyulaştırma prosesi sırasında nar ekşisinin glukoz ve früktoz içeriğinde sırasıyla %23.89 ve %22.53 azalma olduğunu gözlemlemiştir. Nar ekşisinin demir, çinko,

kurşun, sodyum ve bakır içeriklerinin nar suyuna göre daha düşük miktarda bulmuştur. Öte yandan potasyum ve magnezyum içeriğinin konsantrasyon esnasında artmış olduğunu saptamıştır.

İncedayı vd. (2010) marketlerden temin ettikleri 7 farklı marka nar ekşisinin kimyasal özelliği, insan sağlığı ve beslenmesi açısından önem taşıyan bazı bileşenleri analiz etmişlerdir. Sonuçta, 4 farklı markada nar ekşisinin glukoz şurubu içerdiğini; bunlardan bir tanesinin oldukça yüksek HMF içeriğine (1524.98 mg/kg) sahip olduğunu ortaya koymuşlardır. Ek olarak nar ekşilerinin 0.08-1.54 g/100g arasında protein, , 44.80-65.3 g/100 g arasında toplam şeker, 551.61-9695.17 mg/kg arasında toplam polifenol, 21.60-57.60 g/100 g arasında indirgen şeker içerdiğini; % 0.00- 46.31 arasında antioksidan aktiviteye sahip olduğunu saptamışlardır. Yaptıkları çalışmalar sonucunda elde edilen verilere göre, piyasada bulunan nar ekşilerinin bazı bileşenler bakımından ilgili standartta yer alan limitlere göre uygunluk göstermediği; bu nedenle üretim tekniklerinin iyileştirilmesi, optimize edilmesi ve gözden geçirilmesi gerektiği sonucuna varmışlardır.

Okumuş (2016), Yapmış olduğu çalışmada nar suyu, çekirdeği ve kabuğunun yüksek düzeyde fenolik içermesine paralel olarak ekstraktlarının son derece önemli antioksidan özelliğe sahip olduğu belirtmişlerdir. Nar kabuğunun toplam fenolik içeriği ve antioksidan aktivitesinin çekirdeğe oranla daha fazla olduğu saptamışlar. Toksik ve karsinogenik etkilerinin olabileceği düşünülerek yapay antioksidanların yerine, nar çekirdeği ve kabuğunun ucuz, yenilebilir ve güvenilir bir antioksidan kaynağı olarak kullanılabileceği savunmaktadırlar.

Öztan (2016) yapmış olduğu çalışmada fenolik bileşenler açısından zengin olan nar suyu, nar ekşisi, mor havuç suyu ve mor havuç suyu konsantresi örneklerinin incelenmesi sonucunda toplam fenolik madde içeriklerini ve antioksidan aktivitelerini belirlemeye çalışmış. Tüm örnekler analiz edilince yüksek fenolik miktarının örneklerin bünyesinde bulunan yüksek antioksidan aktiviteden kaynaklandığını ilişkilendirmiştir. Nar suyunun potansiyel bir antioksidan kaynağı olduğunu belirtmişler ve sağlık üzerine olan etkilerini ortaya koymuşlardır. Yapmış oldukları çalışmada taze olarak elde edilen nar suyunun ve ticari nar suyunun ve ülkemizde kullanımı gittikçe artan nar ekşilerinin antioksidan aktivitelerini karşılaştırmışlardır.

Vatansever (2018), yapmış olduğu taze nar suyu ve ticari nar ürünleri (nar suyu, nar ekşisi, nar ekşili sos ve nar reçeli) üzerine yapılan çalışmada ürünlerin fizikokimyasal, biyokimyasal özelliklerini incelemişler. Çalışmada inceledikleri nar ekşisi örneklerinin diğer

ürünlerden nar suyu, nar ekşili sos ve nar reçeline göre en yüksek askorbik asit (C vitamini) ve antioksidan kapasiteye ve fenolik madde içeriğine sahip olduğunu belirlemişlerdir. Analiz edilen örneklerden sadece nar ekşisi örneğinin TSE tarafından belirlenen HMF sınırını aşmadığını diğer ürünlerin bu sınırı aştığını belirtmişler.

Hepsağ vd. (2019) yapmış oldukları çalışmada, toplam 6 adet nar ekşisi örneği incelemişler. Nar ekşisi örneklerinde pH değerleri 2.93 ile 2.99 aralığında ortalama 2.96 tespit etmişler, titrasyon asitliği değerleri 5.27 ile 8.030 aralığında ve briks değeri ise %58.00 ile %69.50 arasında belirleyip ortalama %63.41 civarında olduğu tespit edilmişlerdir. Toplam kuru madde %63.46 ile 75.46 değerleri arasında, L renk değerleri 15.97 ile 23.06 arasında, a* renk değerleri 0.21 ile 1.10 aralığında ve b* renk değerleri ise 1.17 ile 3.17 aralığında tespit edilmiştir. Yapmış oldukları araştırmada HMF değerlerini ise 143.23 ile 530.68 mg/L civarında tespit etmişlerdir. Bu değerler TSE'nin belirlemiş olduğu değerlerin üzerinde olup (50 mg/L) standartlara uygun olmadığını tespit etmişlerdir.

1.7. Çalışmanın amacı

Bu çalışmanın amacı Türkiye’de satışa sunulan farklı markalara ait geleneksel olarak üretilen nar ekşilerinin fizikokimyasal özelliklerinin analiz edilerek ilgili mevzuata uygunluğunun belirlenmesi ve antioksidan içeriklerinin incelenmesidir. Ayrıca üretici firmaların ilgili mevzuata uymaları konusunda dikkat çekmektir. Bu çalışmayı planlamamızın nedeni şu varsayıma dayanmaktadır;

Nar meyvesinin fenolik bileşik içeriğinin fazla olması ve antioksidan açıdan sağlığa faydalı olmasının yanı sıra, askorbik asit (C Vitamini), hidroksimetilfurfural (HMF) düzeyinin ısıtma işlemi nedeniyle yüksek düzeylerde bulunması nedeniyle bu özelliklerinden dolayı bu çalışma üzerinde yoğunlaştık. Ayrıca yapmış olduğumuz araştırmalar sonucunda nar ekşilerinin ilgili mevzuata uygunluğunun tespiti üzerine araştırma yapılmaması sonucunda bu konu üzerinde çalışma yapmaya karar verdik.

1.8. Çalışmanın Kapsamı

Çalışmamız nar ekşilerinin fizikokimyasal ve antioksidan özellikleri üzerine olacaktır. Geleneksel olarak üretilen nar ekşilerinin ve doğal nar suyunun fizikokimyasal, antioksidan,

aromatik ve duyuşal özellikleri çalışmamız kapsamında araştırılacaktır. Elde edilen sonuçlar geleneksel olarak üretilen farklı nar ekşisi örnekleri ile kıyaslanacak ve ayrıca taze sıkılmış nar suyu  rneği ve vakum altında yaptığımız nar ekşisi  rneği ile kıyaslanıp ortaya çıkan farklı özellikler mevzuata göre ortaya konulacaktır. Elde edilen sonuçlar tartışılarak geleneksel olarak üretilen nar ekşilerinin daha sağlıklı bir gıda ürünü olarak endüstriye kazandırılması hedeflenmektedir.



2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

2.1. Örneklerin Hazırlanması

Belirlenen parametrelerin araştırılacağı geleneksel olarak üretilen nar ekşileri ile ilgili olarak, geleneksel olarak üretim yapan 16 tane farklı nar ekşisi üreten firma belirlendi. Daha sonra bu firmalardan nar ekşileri temin edildi. Etiket bilgisi içeren orijinal cam şişelerde ambalajlarla temin ettiğimiz örnekleri Gümüşhane Üniversitesi Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi Gıda Mühendisliği Laboratuvarı'na getirmiş olup örnekler analiz edilene kadar oda sıcaklığında muhafaza edilmiştir. Gümüşhane Üniversitesi Gıda Mühendisliği Laboratuvarında Rotary Evaporatörde yaptığımız 72 briks kendi nar ekşisi örneğini analizlerimizde diğer örneklerle kıyas olarak kullandık. Laboratuvar çalışmalarımızda her örnekten 3 tekerrür ve 2 paralel olarak analize edilmiştir.

2.2. Kullanılacak Cihazlar ve Kimyasallar

Tüm kimyasallar ve çözücüler (analitik saflıkta veya HPLC saflığı) Merck'ten (Darmstadt,Almanya) satın alındı. Kimyasallar Sigma-Aldrich'den (St.Louis.MO.ABD) satın alındı. Agilent marka 1200 serisi HPLC Sistemi şeker analizleri ve HMF analizlerinde, antioksidan ve fenolik analizlerinde Shimadzu UV-1800 markalı Spektrofotometre, pH analizlerinde OHAUS markalı pH metre, reolojik analizlerde Thermo marka reometre, renk analizi için Abbe refraktrometresi, bazı analizlerimizde rotary evaporatör, tartımda Shimadzu marka hassas terazi kullanıldı. A sınıfı hacimli cam malzemeler kullanılmış olup ve ayrıca otomatik pipetlerin kalibrasyonları da yapılmıştır.

2.3. Hazırlanan Çözeltiler

Carrez I: 219.4g çinko asetat di hidrat $\{Zn(CH_3COOH)_2 \cdot 2H_2O\}$ 1L'ye tamamlanır.

Carrez II: 105.6 g potasyum ferro siyanür $\{K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O\}$ 1L'hazırlanır

Stok invert şeker çözeltisi: 10 g/L 'lik : 9.5 g sakkaroz ($C_{12}H_{22}O_{11}$) 30-40mL suda çözülerek 5 mL derişik ($d=1.19$) HCl ilave ederek oda sıcaklığında 3 gün bekletilerek hidroliz edildi ve 1L 'ye tamamlandı (Bu çözeltinin 1 mL sinde 10 mg invert şeker vardır).

Standart invert şeker çözeltisi: Stok invert şeker çözeltisinin 50 mL si 250 mL 'lik ölçü balonuna alındı iki damla fenol ftalein indikatörü damlatarak 5N NaOH ile nötrleştirilerek balon çizgisine tamamlandı (Bu çözeltinin 1 mL sinde 2 mg invert şeker vardır).

Ana stok DPPH (10 mM) Reaktifinin hazırlanması: 39.5 mg DPPH (2,2 diphenyl 1-picpylhdrazyl) 10 ml metanol içinde çözöldü. Elde edilen çözelti daha sonraki kullanımlar için buzdolabında saklandı.

DPPH çalışma çözeltinin hazırlanması: Ana stok çözeltisinden 2.5 ml alınıp 250 ml ' ye metanol ile tamamlandı. Tamamlanan çözeltinin absoransı 517 nm de okunduğunda 0.980 ± 0.02 gelmelidir. Duruma göre seyreltme ya da ana stoktan ilave edilerek absoransı 0.980 ± 0.02 değere ayarlandı

300 mM asetat buffer: Litrelik balona 3.1 g sodyumasetat trihidrat tartıldı. Bir miktar saf su ile çözöldü. Üzerine 16 ml glasial asetik asit ilave edildi. pH'sı 3.60 a ayarlandı.

40 mM HCl çözeltisi: d 1.19, % 37 'lik derişik HCl'den 3.4 ml alınarak hacmi 1 litreye tamamlandı.

10 mM TPTZ çözeltisi: 3.123 g TPTZ 40 mM HCl çözeltisi ile hacmi 1 litreye tamamlandı.

20 mM FeCl₃ . 6H₂O çözeltisi: 5.406 g FeCl₃ . 6H₂O saf su ile hacmi litreye tamamlandı

FRAP çözeltisi: 10:1:1 (Asetat buffer çözeltisi: 10 mM TPTZ çözeltisi: 20 mM FeCl₃ . 6H₂O). FRAP çözeltisi kullanılmadan önce 37 °C de 15 dk inkübe edilir

Ana Stok 1000 mg/L Demir iki sülfat heptahidrat (FeSO₄ . 7H₂O) çözeltisi: 0.1830 g FeSO₄ . 7H₂O tartılarak 1 litreye tamamlanır.

Ana stok ABTS^{•+} Çözeltisi Reaktifinin Hazırlanması: 0.0384 mg ABTS ve 0.0134 g potasyumpersulfat 10 ml bidistile saf su içinde çözöldü. Elde edilen çözeltiden 10 ml alınıp 100 ml balonjojeye bidistile saf su ile sulandırıldı (1:9 v/v). Kararlı hale gelmesi için 12 saat karanlıkta saklandı. Çözelti eğer +4 °C saklanırsa yedi gün kullanılabilir.

ABTS^{•+} Çalışma Çözeltinin Hazırlanması: Ana stok çözeltisinden 25 ml alınıp 150 ml metanol ile seyreltildi. Çözeltinin absoransı 734 nm de okunduğunda absoransı 0.706 ± 0.001 gelmelidir. Duruma göre metanol ile seyreltme yada ana stoktan ilave edilerek absoransı 0.706 ± 0.001 değere ayarlandı.

0.1N NaOH çözeltisinin hazırlanması: 4 g NaOH tartıldı. Balon jojeye aktarıldı. Daha sonra hacmi 1 L'ye saf su ile tamamlandı.

TAK çözeltisi: Ammonium heptamolybdate tetrahydrate 25 ml Metanole 1.6 mL sülfürik ssit ilave edildikten sonra 50 ml'ye konularak üzerine 28 mM (0.2295 g) ammonium

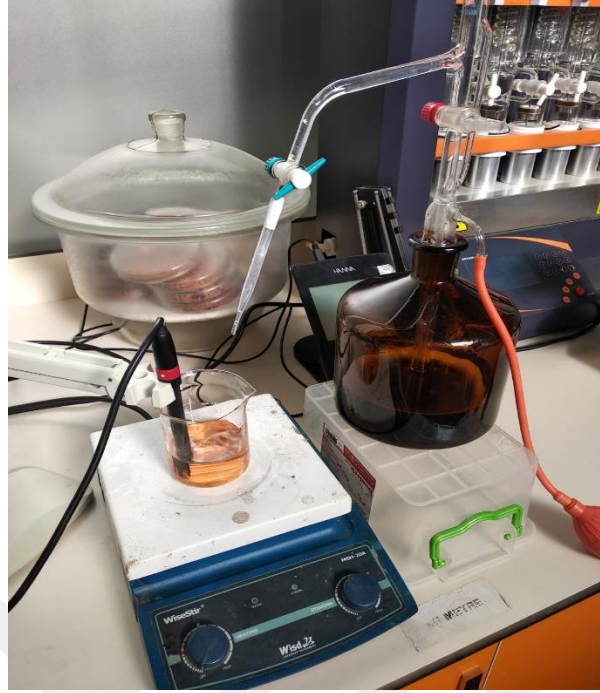
molybdate) ($H_{24}Mo_7N_6O_{24}.4H_2O$) ve 4mM (0.2472 g) monobazik sodyumfosfat ($NaH_2PO_4.H_2O$) ilave edildi ultarsonik banyoda çözülerek hacmi metanol ile 50 mL' ye tamamlanır.

2.4. Nar Ekşisi Örneklerinde Yapılan Analizler

Suda Çözünür Kuru Madde % (m/m), Asitlik (SSA cin.) % (m/m), pH, Renk, TPC (mg GAE/kg), TFC (mg QEE/kg), DPPH (mg AA/kg), TAC (mg AA/kg), ABTS (mg AA/KG), FRAP (mg $FeSO_4$ /kg),HMF (mg/kg) Glukoz % (m/m), Früktoz % (m/m), Sakaroz % (m/m),yapay boya, reolojik özellik analizleri yapılmıştır.

2.5. Titrasyon Asitliği Tayini

Titrasyon asitliği, pH ile izlenerek yürütülen titrasyonla belirlenmiş ve toplamda 16 adet nar ekşisi örneklerinde susuz sitrik asit (SSA) cinsinden (%m/m) olarak hesaplanmıştır. (TS 1125 ISO 750, 20). Nar ekşisi örnekleri 3 paralel olarak analiz edilmiştir. Numune homojen hale getirilerek bir beher içerisinde 10 g tartıldı. Daha sonra saf su içerisinde 100 ml'ye tamamlandı ve manyetik karıştırıcıda karıştırılarak çözüldü. pH metrenin pH 4.0 ve pH 7.0 kalibrasyon çözeltileri yapıp kalibre edildikten sonra pH metrenin elektrotları çözelti içerisine daldırıldı (Şekil 2.1). Manyetik balık ile karıştırılmaya devam edilerek 0.1 N Sodyum hidroksit çözeltisi ile pH değeri 8.3'e erişinceye kadar titrasyon işlemine devam edildi. Hızlı titrasyondan dolayı titrasyon sonu noktası aşılabileceğinden dolayı sodyum hidroksit çözeltisinin ilave edilmesi işlemi yavaş yavaş yapıldı. Daha sonra kullanılan Sodyum Hidroksit çözeltisi miktarı kaydedilip gerekli hesaplamalar yapıldı.



Şekil 2. 1. Titrasyon asitliği tayini

$$\% \text{Toplam Asitlik (SSA Cin)} = \frac{S \times N \times 0,064 \times 100}{g} \quad (2.1)$$

S: 0.1 N NaOH sarfıyatı

N: Normalite

g: Tartımı yapılan analiz numunesi

2.6. Suda Çözünür Kuru Madde Tayini (SÇKM)

SÇKM tayininde 16 adet nar ekşisi örneklerinde nem oranı refraktrometre cihazı (Şekil 2.2.) kullanılarak analiz edildi. Bunun için, analiz edilecek örnekten pastör pipeti yardımıyla bir miktar alındı, refraktrometrenin prizmaları arasına konuldu. Cihaz, kullanma talimatına göre uygun bir şekilde kapatıldı. Gerekli su bağlantıları kurulup ve numunenin konulduğu bölgenin sıcaklığı 20 °C olarak ayarlandı. Nar ekşisi örneğinin optik kırılma indisi okundu ve değerler kaydedildi (TS 1562).



Şekil 2. 2. Refraktometre cihazı

2.7. Renk Tayini

Renk analizi tayininde 16 adet nar ekşisi örneklerimizin renk değerlerinin ölçülmesi için Hunter Kolorimetresi kullanıldı (Şekil 2.3). Örnekler cam bir kap içerisinde dökülüp Hunter Kolorimetresi ile nar ekşilerinin L, a, b renk değerleri tek tek tespit edildi. Buradaki “a değeri” gıdanın kırmızılığını veya yeşilliğini, “b değeri” sarı veya maviliğini, “L değeri” ise 0 ve 100 (siyah ve beyaz) arasındaki aydınlık derecelerini ifade eder. Hunter Kolorimetresinin verdiği değerler tek tek kayıt edilip tebliğe göre ve nar ekşisi örnekleri arasında değerlendirilmiştir.



Şekil 2. 3. Analizde kullanılan Hunter kolorimetresi

2.8. pH Tayini

pH ölçümü TS 1728 ISO 1842 (Meyve ve sebze ürünleri-pH analizi) 'ye göre yapıldı. Numune homojen hale gelinceye kadar çalkalandı, bir beherin içerisine konuldu. Daha sonra pH metre cihazının kalibrasyonu yapıldı. Kullanılan tampon çözeltiler pH 4.0 ve pH 7.0'dır. Daha sonra cihaz elektrodu beher içerisinde homojen hale getirilmiş nar ekşisi örneğine daldırılıp okuma işlemi yapıldı. Okuma işlemi $20 \pm 2^\circ\text{C}$ 'de yapıldı (TS 1728 ISO 1842).

2.9. Toplam Antioksidan Kapasitesi Tayini

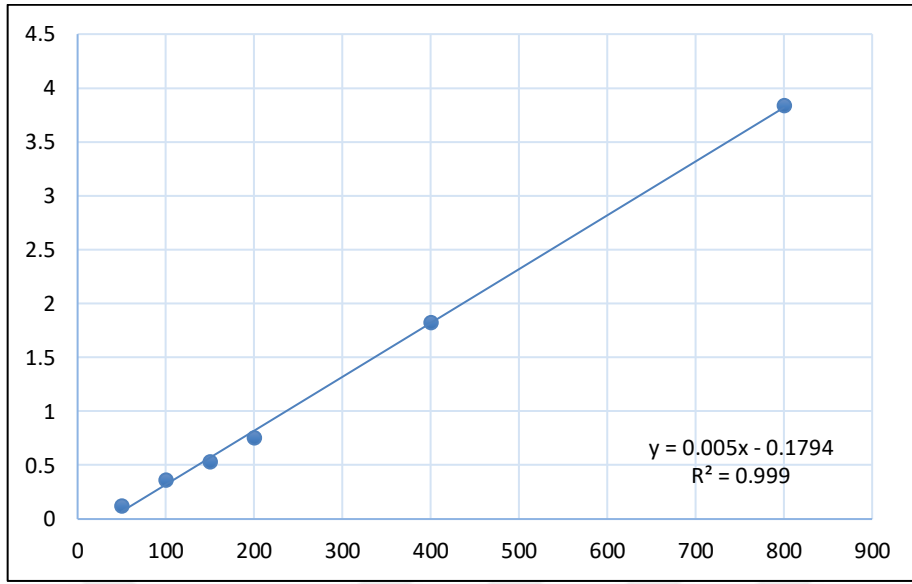
TAK çözeltisi: Ammonium heptamolybdate tetrahydrate 25 ml Metanole 1,6 mL sülfürik ssit ilave edildikten sonra 50 ml'ye konularak üzerine 28 mM (0.2295 g) ammonium molybdate) ($\text{H}_{24}\text{Mo}_7\text{N}_6\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) ve 4mM (0.2472 g) monobazik sodyumfosfat ($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) ilave edildi ve ultarsonik banyoda çözülerek hacmi metanol ile 50 mL' ye tamamlandı. 500 μL örnek alınarak 2500 μL saf su ilave edildi. Karışıma 1000 μL molybdate TAK çözeltisi ilave edildi. Karışım 10 dakika vortekslenmiş ve 90 dakika 95°C su banyosunda ağızları kapalı biçimde inkübasyona bırakıldı. Su banyosundan alınarak çeşme suyu altında soğutuldu. Kör analiz için örnek yerine 500 μL saf su kullanıldı. Elde edilen reaksiyon karışımlarının absorbansı 695 nm spektrofotometre cihazında okuma işlemi yapıldı (Kasangana vd., 2015).

Standartlardan 500 μL alınıp aynı işlemler tekrarlandı. Nar ekşisi örneklerinde toplam antioksidan madde miktarları; askorbik asidin (25, 50, 100, 150, 2050, 400 ve 800 $\mu\text{g/mL}$) çözeltisi ile elde edilen kalibrasyon grafiğinin (Şekil 2.4) doğru denklemi kullanılarak toplam antioksidan mg AA eşdeğeri/ L olarak tespit edilmiştir.

$$C = (((\text{Abs} + 0.2798) / 0.0046)) \times 2$$

Abs= Konsantrasyon/Örneklerin absorbansı

C = Konsantrasyon mg AA Eşdeğeri/ L



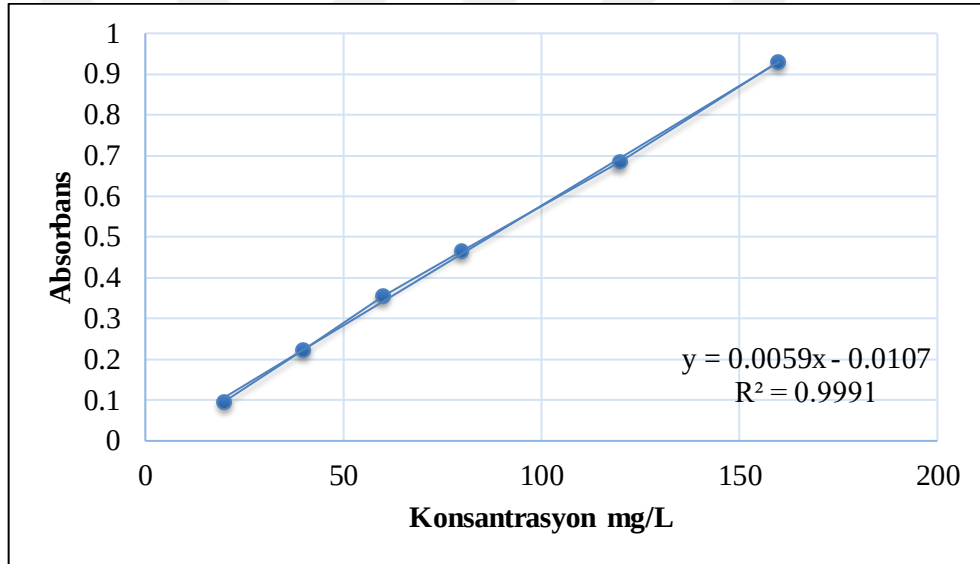
Şekil 2. 4. Toplam Antioksidan kapasitesi tayini standart kalibrasyon eğrisi

2.10. Toplam Fenolik Madde Tayini

Bu tez çalışmasında geleneksel olarak üretilen nar ekşilerinin fenolik madde içeriğinin tayin edilmesinde Folin-Ciocalteu ayırıcı kullanılarak nar ekşileri analiz edilmiştir. Bu yöntem; Singleton vd; 1977 tarafından antioksidanların toplam fenol miktarını ölçmek için geliştirilmiştir (Lussignoli vd., 1999). Yöntemin temeli kısaca fenolik bileşikler ve diğer indirgeyici bileşiklerden molibdenyuma elektron transfer edilmesine dayanmaktadır. Nar ürünlerinde fenolik madde miktarı yüksek olduğu için, önceden yaptığımız ön denemeler sonucunda saf su ile belirli miktarda seyreltilip bunun neticesinde örnekler arasında kıyaslama yapılabilmektedir. Nar ekşisi örneğinden 300 µL alınarak üzerine 3.4 ml saf su ilave edilir. Daha sonra bu karışıma 500 µL metanol ve ardından 200 µL folin–ciocalteu’s reaktifi ilave edilip, karışım vortekslenmiş ve 10 dakika oda şartlarında inkübe edildirmiştir. İnkübe edildikten sonra üzerine 600 µL % 10 lik Na₂CO₃ çözeltisi ilave edildi (Şekil 2.5). Son karışım tekrar vortekslenildikten sonra 120 dakika oda şartlarında karanlıkta inkübe edilip inkübasyon süresinin sonunda karışımın 760 nm’deki absorbansı okundu. Shimadzu UV 1208 model spektrofotometre ile örnek yerine saf su kullanılarak hazırlanan köre (kontrol örneği) karşı karışımların absorbansları ölçülmüştür. Sonuçlar standart eğri kullanılarak (Şekil 2.6), gallik asit eşdeğeri (GAE) cinsinden belirlenmiştir.



Şekil 2. 5. Toplam Fenolik madde miktarı tayini



Şekil 2. 6. Toplam Fenolik analizi standart kalibrasyon eğrisi

Standart Kalibrasyon Eğrisi: Kör olarak 3.7 mL su 500 µL metanol +100 µL folin–ciocalteu’us reaktifi + 600 µL Na₂CO₃ karışımı kullanıldı. Örneklerin fenolik madde miktarları; gallik asidin (20, 40, 60, 80, 120, 160 ve 250 µg/mL) çözeltisi ile elde edilen kalibrasyon grafiğinin doğru denklemi kullanılarak toplam fenolik mg GA Eşdeğeri/ L olarak verildi (Kasangana vd., 2015).

2.11. DPPH Radikal Süpürme Aktivitesi Tayini

Bu yöntem, antioksidan bileşiklerin mor renkli stabil bir bileşik olan DPPH radikalini indirgeme yetenekleri ile ilişkilidir. Mor renkli DPPH radikali, 515-517 nm dalga boyunda kuvvetli bir absorpsiyon göstermekte ve bu durum spektrofotometrede kolaylıkla belirlenebilmektedir (Prior vd., 2001; Sanchez-Moreno, 2002). Yöntem temel olarak, metanol ya da etanolde hazırlanan DPPH radikal çözeltisi üzerine test bileşiğinin eklenmesi sonucu radikal çözeltisinin mor renginde meydana gelen azalmanın spektrofotometrede 515-517 nm dalga boyunda ölçülmesine dayanmaktadır (Cemeroğlu, 2010).

$$\% \text{ inhibisyon} = [1 - (A_p / A_{DPPH})] \times 100 \quad (2.2)$$

A_p : 517 nm dalga boyunda örneğin absorpsiyonu

A_{DPPH} : 517 nm dalga boyunda kontrolün absorpsiyonu

2.11.1. . Ana stok DPPH (10 mM) Reaktifinin hazırlanması

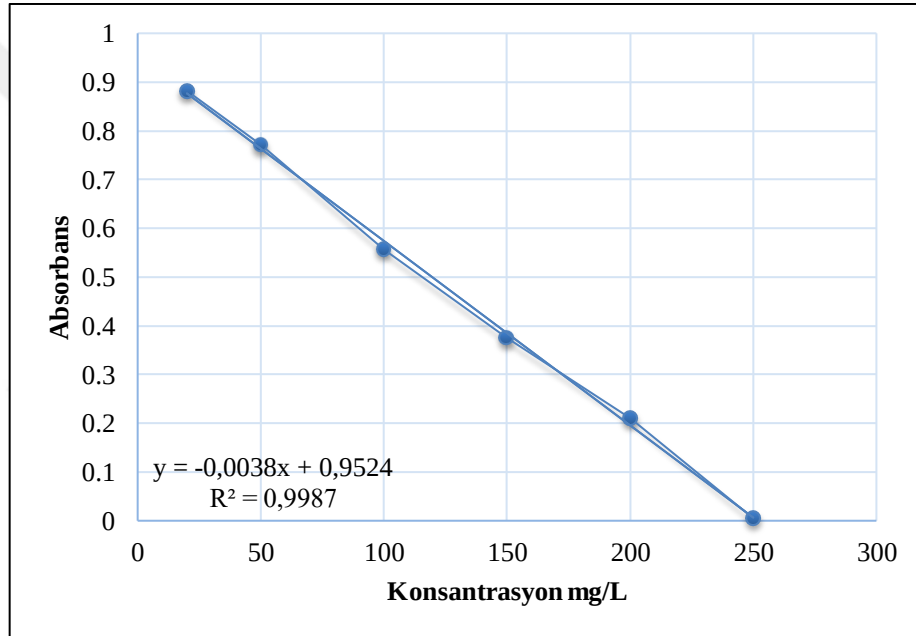
39.5 mg DPPH (2,2 diphenyl 1- picpylhrazyl) 10 ml metanol içinde çözüldü.

2.11.2. DPPH Çalışma Çözeltisinin Hazırlanması

Ana stok çözeltisinden 2.5 ml alınıp 250 ml'ye metanol ile tamamlanmış, tamamlanan çözeltinin absorbansı 517 nm'de okunduğunda absorbansı 0.980 ± 0.02 değere ayarlandı. 100 μ L nar ekşisi örneği alınarak 3000 μ L DPPH çalışma çözeltisi ilave edildi. Karışım vortekslenip 30 dk bekletildi (Şekil 2.7). Elde edilen çözelti sonra 517 nm'de spektrofotometre absorbansı okuması yapıldı. Kör olarak 100 μ L metanol kullanıldı. Standartlardan (askorbik asit ve troloks) 100 μ L alınıp aynı işlemler yapıldı (Dildar vd., 2015). Örneklerin DPPH % inhibisyon ve askorbik asidin (25, 50, 100, 150, 200, 250 μ g/mL) çözeltisi ile elde edilen kalibrasyon grafiğinin (Şekil 2.8) doğru denklemi kullanılarak toplam DPPH % inhibisyon ve DPPH askorbik asit cinsinde ifade edilmiştir.



Şekil 2. 7. DPPH Serbest Radikal tayini



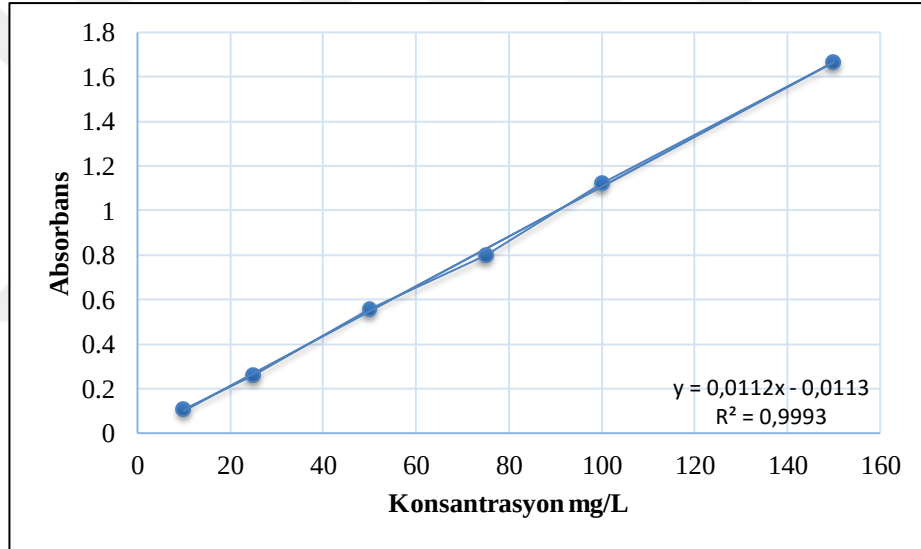
Şekil 2. 8. DPPH Standart kalibrasyon eğrisi

2.12. Demir İyonu İndirgeyici Antiosidan Güç (FRAP)

Bilinen ilk demir (III) esaslı antioksidan kapasite ve aktivite yöntemlerinin başında gelen demir iyonu indirgeyici antioksidan güç (Ferric Reducing Antioxidant Power) yöntemi Benzie ve Strain (1996) tarafından geliştirilmiştir . pH= 3.6 da Fe(III) kısa adı TPTZ olan tripidiltriazin kompleksi ile tepkimesi sonucunda ortaya çıkan Fe(III)-TPTZ kompleksi antioksidanlarla etkileşime girerek Fe(II)- TPTZ kompleksine indirgenir. Bu yöntem; Fe(II)-TPTZ kompleksine indirgenmesi sonucunda oluşan mavi-mor renkli kompleksin 593 nm

dalga boyunda absorpsiyonunun ölçülmesi temeline dayanır. FRAP yöntemi elektron-transfer esaslı, hızlı, basit ve ucuz bir yöntem olarak bilinmektedir. Bu yöntemin dezavantajı -SH gruplarına karşı herhangi bir tepkime vermemesi ve bazı hidroksisinnamik asitlerle tepkimesinin, protokol süresinde tamamlanamamasıdır.

Nar ekşisi örneğinden 250 µL alınarak 2750 µL FRAP çözeltisi ilave edildi. Karışım vortekslenildi ve 30 dk boyunca bekletildi. Kör numune olarak 250 µL saf su kullanıldı. Standartlardan 250 µL alınıp diğer işlemlerde yapıldığı gibi aynı işlemler yapıldı. FRAP madde miktarları; FeSO₄ (25.00, 50.50 100, 200 ve 400.00 µg/ml) çözeltisi ile elde edilen kalibrasyon grafiğinin (Şekil 2.9) doğru denklemi kullanılarak toplam demir indirgeme antioksidan kapasitesi mg FeSO₄ eşdeğeri/kg olarak verildi (Dildar vd., 2015).

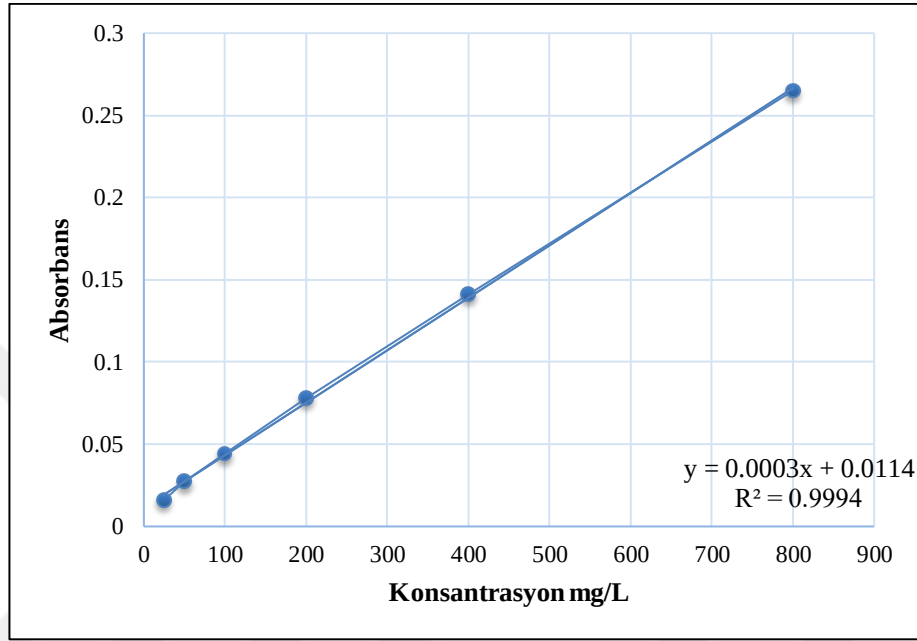


Şekil 2. 9. FRAP standart kalibrasyon eğrisi

2.13. Toplam Flavonoid Tayini

Nar ekşisi örneğinden 500 µL alıp, daha sonra 3200 µL metanol (% 30 v/v) ilave edildi. Karışım vortekslenip, üzerine 0.5 M sodyumnitrit çözeltisinden 150 µL ilave edilerek arkasından 150 µL 0.3 M aliminyumklörür çözeltisi eklendi. 5 dk boyunca bekletildi ve 1 ml 1 M NaOH çözeltisi ilave edildi. Karışım tekrar vortekslenildi ve 10 dk boyunca bekledikten sonra 506 nm’de spektrofotometerde absorbans okuması yapıldı. Kör olarak 500 µL saf su kullanıldı.

Standartlardan 500 µL alınıp aynı işlemler yapıldı toplam flavanoid madde miktarları; kateşin veya quercetin (etanolda çözüldü) (25, 50, 100, 200, ve 400 µg/mL) çözeltisi ile elde edilen kalibrasyon grafiğinin (Şekil 2.10) doğru denklemi kullanılarak toplam flavanoid mg kateşin eşdeğeri/ L olarak verilir (Kasangana vd., 2015).



Şekil 2. 10. Toplam Flavonoid içeriği standart kalibrasyon grafiği

2.14. ABTS Radikal Süpürücü Etki Tayini

Bu çalışmamızda kullandığımız metod ABTS^{•+} metodudur (Re vd., 1999). ABTS^{•+} metodu; pratik olması, hızlı olması, pahalı olmaması, güvenilir olması nedeniyle başarıyla kullanılmaktadır. Bu yöntem ile ABTS radikal katyonu ABTS'nin potasyum persülfat ile oksidasyonu sonucu oluşmaktadır. Geliştirilen metodun orjinalden farkı hem lipofilik hem hidrofilik antioksidanlara uygulanabilmesi ve bir dekolorizasyon (renk açılma) yöntemi olmasıdır. Bu yöntem, ABTS'nin oksidasyonu ile üretilen ABTS^{•+} radikal çözeltisi üzerine, antioksidan içeren bir örneğin eklenmesi sonucu radikalın indirgenmesi temeline dayanmaktadır. Mavi-yeşil renkli stabil bir bileşik olan radikal 600-750 nm dalga boyunda kuvvetli bir absorpsiyon vermektedir. ABTS^{•+} radikali, antioksidan bir bileşikle reaksiyona girdiğinde radikal, ABTS'nin renksiz formuna çevrilmiştir. Antioksidan standardı olarak ise, bir E vitamini analogu olan troloks kullanılmıştır. Reaksiyon sonucu harcanan ABTS^{•+}

miktarı, troloks eşdeğeri olarak hesaplanmakta ve sonuç TEAC değeri olarak ifade edilmektedir.

ABTS yönteminin ilkesi, ABTS ve potasyum persülfat arasında gerçekleştirilen reaksiyon sonucu oluşan mavi/yeşil renkli $ABTS^{\bullet+}$ radikal katyonu tarafından tutulan antioksidatif maddelerin miktarının sentetik bir antioksidan olan Troloks'un standart miktarıyla kıyaslanarak bağıl ölçümünün sağlanmasına dayanmaktadır (Cemeroğlu, 2010).

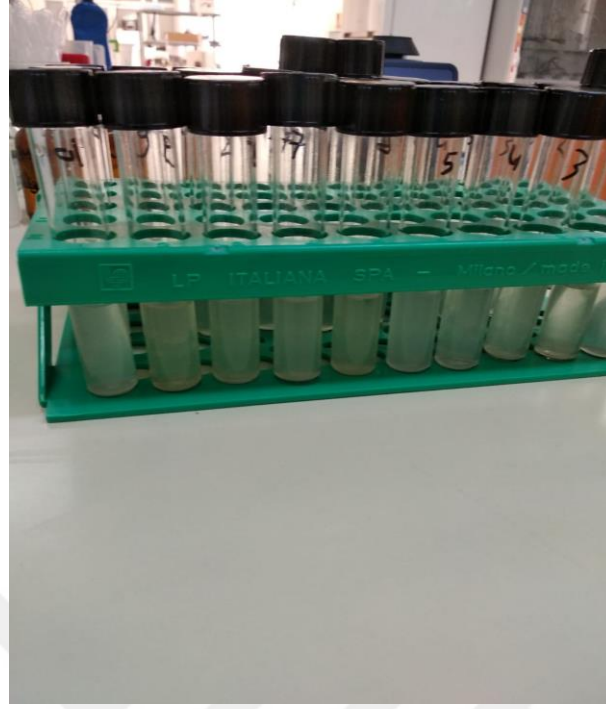
2.14.1. Ana Stok ABTS Çözeltisinin Reaktifinin Hazırlanması

0.0384 mg ABTS ve 0.0134 g potasyumpersulfat 10 ml bidistile saf su içinde çözüldü. Elde edilen çözeltiden 10 ml alınıp 100 ml balon jojeye bidistile saf su ile sulandırıldı (1:9 v/v). Kararlı hale gelmesi için 12 saat karanlıkta saklandı.

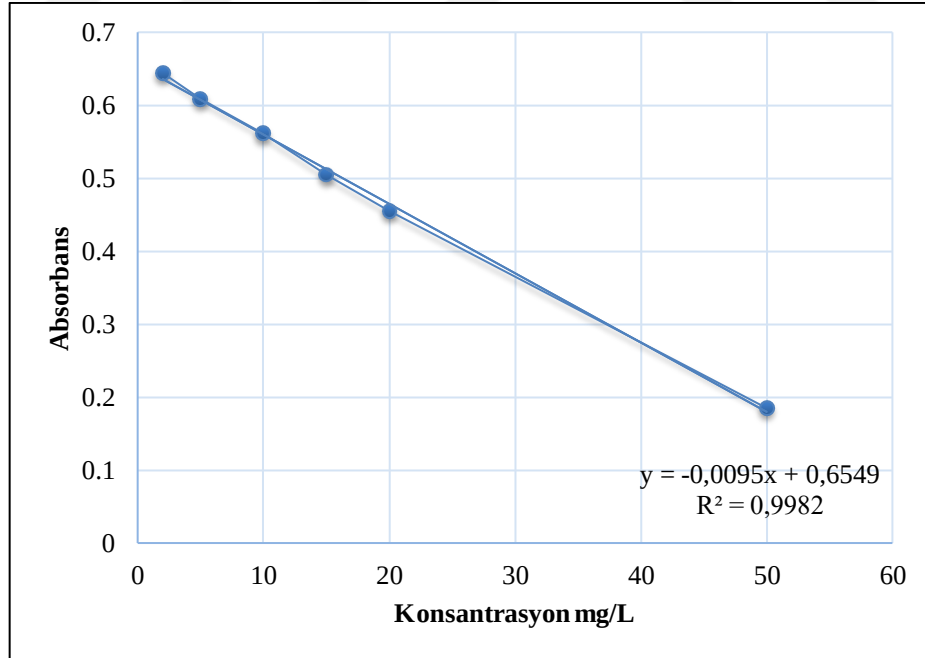
2.14.2. ABTS Çalışma Çözeltisinin Hazırlanması

Ana stok çözeltisinden 1 ml alınıp 60 ml metanol ile seyreltildi. Çözeltinin absorbansı 734 nm'de okunduğunda absorbansı 0.706 ± 0.001 değere ayarlandı. 150 µL nar ekşisi örneğinden alınarak 2850 µL ABTS çalışma çözeltisi ilave edildi. Karışım vortekslenip 120 dk karanlıkta bekletildi (Şekil 2.11). Elde edilen çözelti sonra 734 nm'de spektrofotometrede absorbansı okundu. Kör olarak 150 µL metanol kullanıldı. Standartlardan (askorbik asit ve troloks) 150 µL alınıp aynı işlemler yapıldı (Dildar vd., 2015). % inhibisyon değeri formül 2.3'e göre hesaplanarak elde edilir.

$$\%Inhibisyon = \frac{A_{Kör} - A_{Örnek}}{A_{Kör}} \times 100 \quad (2.3)$$



Şekil 2. 11. ABTS Radikal Katyonu Süpürücü Etki tayini



Şekil 2. 12. ABTS standart kalibrasyon eğrisi

2.15. HMF (Hidroksimetilfurfural) Tayini

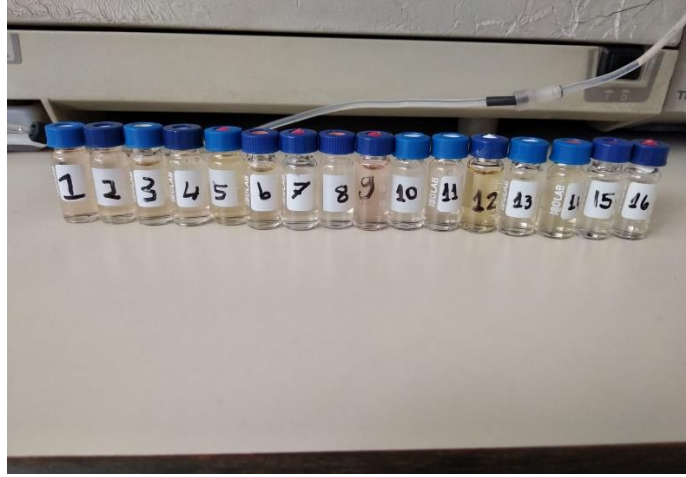
HMF tayini; TS 6178 ISO 7466'e göre (Meyve ve sebze ürünleri- 5-Hidroksimetilfurfural (5- HMF) içeriğinin tayini) yapıldı.

- Mobil faz: 90-10 (Su-Metanol)
- Akış Hızı: 1mL/dakika
- Dalga Boyu: 285nm

16 Adet nar ekşisi örnekleri homojen bir hale getirildi. Numuneler manyetik karıştırıcıda tamamen çözüldü. Numune hazırlamada belirtilen şekilde hazırlanmış 2.5 g nar ekşisi örnekleri tartılarak 50 mL balonjojeye konuldu ve 25 mL saf su ilave edilerek numunenin çözülmesi sağlandı. HMF nin bozulmasını önlemek amacıyla 0.25 mL Karrez I ve 0.25 mL Karrez II çözeltileri ilave edildi. Daha sonra 100 ml'ye saf su ile tamamlandı. Huni yardımıyla hazırlanan düzenekte örnek süzüldü (Şekil 2.13). Çözelti 0.45 mikronluk filtreden geçilerek viallere alınıp (Şekil 2.14) şartlanmış olan HPLC sistemine enjekte edildi.



Şekil 2. 13. HMF analizi hazırlanan çözeltilerin filtre edilmesi



Şekil 2. 14. HPLC cihazına verilmeye hazır vialler

Numunedeki HMF miktarı standart ve numune çözeltileri pik alanlarına göre gerekli seyreltmelerde dikkate alınarak hesaplandı. Hesaplamada 5 farklı konsantrasyondaki standart çözeltileri ile oluşturulan kalibrasyon tablosuda kullanılabilir. HMF pikinin alımı ile konsantrasyon arasında lineer bir ilişki vardır. Sonuçlar noktadan sonra 2 basamak biçiminde mg/kg olarak verildi. Elde edilen HMF analizlerine ait HPLC kromatogramları Ek Şekil 6.1, 6.2 ve 6.3 'te verilmiştir.

Numunenin HMF içeriği, HMF olarak mg/kg olarak aşağıdaki bağıntı ile hesaplandı.

$$\text{HMF} \frac{\text{mg}}{\text{kg}} = \frac{V_1}{M} \times \frac{1}{V_2} \times \frac{(y-b_0)}{m} \quad (2.4)$$

Burada;

V_1 = 2.5 g numuneden HMF tamamlanan hacmi (mL)

V_2 =HPLC' ye enjekte edilen çözelti hacmi (mL)

M = Numunesinin kütlesi (g)

$(y-b_0) / m$ = kalibrasyon sabiti

2.16. Toplam Şeker, Glukoz, Fruktöz ve Sakkaroz Tayini

Toplam şeker, glukoz, fruktoz ve sakkaroz analizleri IHC 2009 ' a göre yapıldı. Temsili deney numunesinden 2.5 g cam beherde tartıldı. 40 mL damıtık suda ısıtılmadan çözüldü (şekil 2.15). İçinde daha önceden 25 mL metanol bulunan balon jojeye aktarıldı. Daha sonra balon jojedeki çözeltileri süzmek için düzenek ayarlandı ve filtre kağıdından

geçirilerek süzme işlemi gerçekleştirildi (Şekil 2.16). Çözelti membran filtreden süzülerek viallere aktarıldı (Şekil 2.17). Glukoz, fruktoz, ve sakkaroz standartlarından farklı konsantrasyonlarda kalibrasyon çözeltileri hazırlanıp aynı koşullarda analizleri yapılmış ve elde edilen verilere doğrusal regresyon analizi uygulanarak, eğriyi tanımlayan eşitlik hesaplanmıştır.



Şekil 2. 15. Şeker analizi 1



Şekil 2. 16. Şeker analizi çözeltilerin filtre kağıdından geçirilmesi



Şekil 2. 17. Şeker analizi çözeltilerin viallere aktarılmış hali

HPLC cihazı çalıştırıldı. Analitik kolon ve elüsyon çözeltisinin kullanımında aşağıda örneği verilen ancak amaca uygun parametrelerin seçimi yapıldı.

Akış hızı: 1.3 mL/dk

Hareketli Faz: Asetonitril/su (80:20) hacimsel olarak

Kolon Sıcaklığı: 30 °C ± 1 °C

Enjeksiyon Hacmi: 20 µL

Bütün standartlar ve numuneler için pikler teşhis edildi ve pik alanları veya pik yükseklikleri ölçüldü (alan tercih edilir). Pik alanlarına veya yüksekliklerine karşı standart derişimlerini (mililitrede mikrogram) gösteren doğrusal kalibrasyon grafiği oluşturulup, bir veri toplama/hesaplama sistemi kullanılarak otomatik olarak veya kalibrasyon grafiğinde seçilen bir noktadan elle cevap faktörü (RF) elde edildi.

$$\% \text{ Şeker (Glikoz, Fruktoz, Sakkaroz) } = \frac{V_1}{M} \times \frac{1}{V_2} \times \frac{100}{1000} \times (y - b_0)/m \quad (2.5)$$

2.17. Yapay Boya Tayini

Nar ekşisi örneğinden 20-40 g kadar tartılıp 1-3 katı saf suyla iyice seyreltilmiş, filtre edilip süzüntü temiz bir behere alınmış, içine birkaç damla konsantre HCl ilave edildikten sonra içine yağı alınıp beyazlatılmış yün ipi atılmıştır. Beher su banyosunda 1 saat bekletildikten sonra ip beherden çıkarılıp iyice yıkanmıştır. Yün ip, boyar madde ile

boyanmamış veya içerdği boyar madde yıkamayla uzaklaştırılmışsa örnekte boyar madde olmadığı kanısına varılmıştır. Yün ip boyanmış ve yıkamayla çıkmamışsa, ip bir behere konup bir miktar saf su ve birkaç damla %5'lik NH_3 ilavesiyle su banyosunda yarım saat süre ile NH_3 uçuncaya kadar kaynatılmıştır (Şekil 2.18). Bu sırada yün ipteki boyar madde çözeltiye geçmişse yapay boyalı, geçmemişse doğal boyalı olduğu kanısına varılmıştır (Tosun, 1991).



Şekil 2. 18. Yapay boyar tayininde kullanılan deney düzeneği

2.17.1. Yapay Boya Tayininde Kullanılan Yün İpin Hazırlanışı

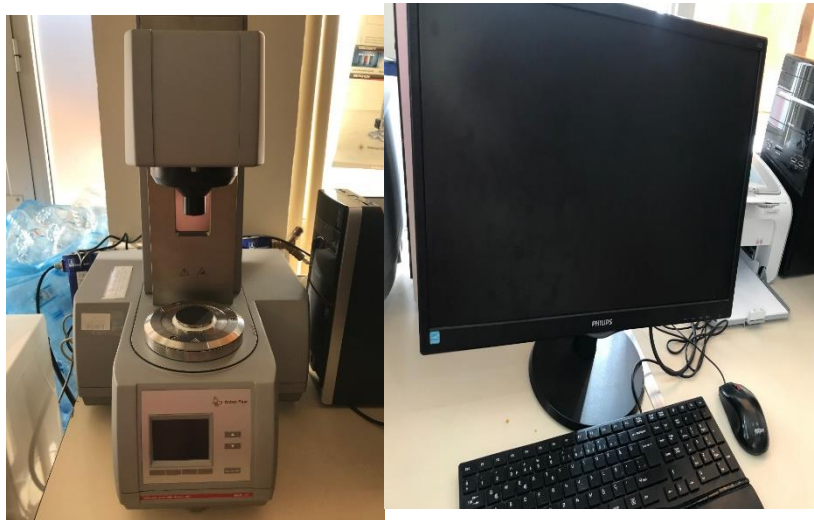
Beyaz yün ip petrol eteri veya başka bir yağ çözücü ile Soxhlet ile 8 saat sifon ettirilmiş ve oda sıcaklığında el değmeden kurutulmuştur (Şekil 2.19). Daha sonra 80 °C'de su banyosunda 1 saat %5'lik NH_3 çözeltisiyle bekletilmiş ve bu süre sonunda ip saf suyla NH_3 kalmayıncaya kadar yıkanıp cam çubuklar üzerinde yine oda sıcaklığında el değmeden kurutulmuştur.



Şekil 2. 19. Yün ipi kurutulması

2.18. Nar Ekşisi Örneklerinin Reolojik Özelliklerinin İncelenmesi

Nar ekşisi örneklerinin viskozitelerinin farklı sıcaklık değerlerinde belirlenmesi için akış davranışı analizleri reometre cihazı (Anton Paar MCR 102, Thermo Scientific, Germany) aracılığıyla uygulanmıştır (Şekil 2.20). Akış davranış grafiklerinin oluşturulması için nar ekşisi örneklerinin sabit sıcaklıkta (15, 25 ve 35°C) reometre plakası (çap 35 mm, aralık 1.000 mm) üzerine konulmuştur. 0-100 s⁻¹ kayma hızı aralığında kayma gerilimi ölçülerek akış davranış grafikleri elde edilmiştir. Elde edilen veriler ve grafikler kullanılarak örneklerin görünür viskozite değerleri 50 s⁻¹ kayma hızında belirlendi (Cevik et al., 2016).



Şekil 2. 20. Nar ekşisi analizlerinde kullanılan reometre cihazı

2.19. Nar Ekşisi Örneklerinin İstatistiksel Analizi

Nar ekşisi örneklerinin fizikokimyasal analiz sonuçları ve antioksidan parametre değerlerinin belirlenmesi sonucu, bu analiz değerlerinin istatistiksel olarak XLSTAT (2010) yazılımı kullanılarak küme analizi (Cluster Analysis, CA), duncan testi ve temel bileşen analizi (Principle Component Analysis, PCA) ile değerlendirilmiştir.



3. BULGULAR ve TARTIŞMA

3.1. Nar Ekşisi Örneklerinin Renk Değerleri

Renk, gıda ürünlerinin kalitesini ve niteliğini belirleyen önemli parametrelerden biridir. Son yıllarda gıda sektörüne artan ilgi ve teknolojik gelişmelerin sonucunda gıda ürünlerinin renk özelliklerinin objektif olarak değerlendirilmesi için renk ölçüm cihazları kullanılmaktadır. Renk ölçümlerinde 'a değeri' gıdanın yeşilliğini veya kırmızılığını, 'b değeri' ise sarı veya maviliğini, 0 ve 100 (siyah ve beyaz) arasında değişen 'L değeri' ise rengin parlaklığını göstermektedir. Diğer bir ifadeyle L değeri açıklık-koyuluk ölçüsünü gösteren bir renk parametresidir. Yapılan analiz sonucunda L değeri 100 olduğunda, bu renk beyaz renge gönderilen ışığın %100 oranında yansıdığını ifade etmektedir. L değerinde gözlemlenen azalma, kırmızı tonlarındaki ürünlerde, örneğin incelediğimiz geleneksel yöntemle elde edilen nar ekşilerinin açık kazanda veya vakum altında elde edilmesi sırasında ısı işlem etkisiyle antosiyaninlerin parçalanması ve enzimatik olmayan esmerleşme sonucu kararmanın artması ile ürün renginin koyulaşmasından (siyaha yaklaştığının) kaynaklanmaktadır. Maskan (2006) a değerinin pozitif değerleri kırmızı rengi, negatif değerleri ise yeşil rengi, b değerinin pozitif değerleri sarı rengi, negatif değerleri mavi rengi belirtmektedir. 'C (chroma) değeri' bir rengin yoğunluğu, saflığını veya doygunluğunun kalitesini, h° değeri renk tonunu kastetmektedir (Yılmaz, 2005; Turfan 2008).

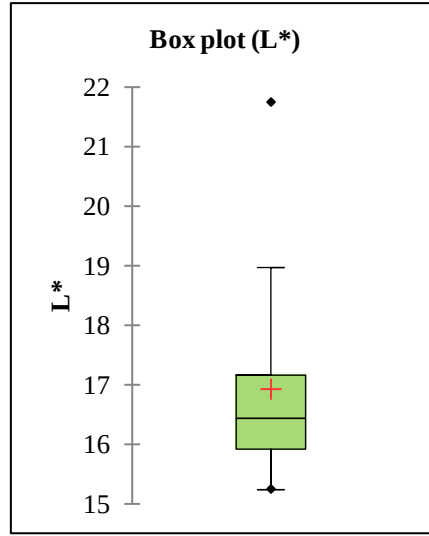
Yaptığımız çalışmada analiz ettiğimiz nar ekşisi örneklerinin L, a^* , b^* ve ΔE^* renk değerleri incelenip tablo 3.1'de nar ekşisi örneklerine ait bu değerler verilmiştir. İncelediğimiz nar ekşisi örneklerinin renk analizleri sonucunda örneklerin renkleri arasındaki farklılık istatistiki olarak önemli bulunmuştur.

Tablo 3.1. Nar ekşisi örneklerinin renk değerleri

Numune	L*	a*	b*	ΔE^*
N1	16.09±0.30 ^{cdef}	8.22±0.29 ⁱ	-3.83±0.15 ^{bcd}	5.98±0.68 ^a
N2	16.65±0.43 ^{bcde}	8.96±0.23 ^{fgh}	-4.32±0.08 ^{cd}	5.30±0.65 ^a
N3	15.44±0.09 ^f	9.76±0.15 ^{de}	-4.71±0.04 ^d	4.49±1.10 ^a
N4	15.69±0.39 ^{ef}	9.47±0.13 ^{def}	-4.13±0.04 ^{ab}	4.19±1.10 ^a
N5	16.88±0.09 ^{bcde}	9.63±0.47 ^{de}	-2.94±0.24 ^{abcd}	4.78±0.48 ^a
N6	16.28±0.12 ^{cdef}	9.24±0.20 ^{efg}	-4.42±0.58 ^{cd}	4.96±0.72 ^a
N7	19.88±0.85 ^a	11.08±0.21 ^a	-0.47±0.44 ^a	6.17±1.15 ^b
N8	20.48±1.63 ^a	10.37±0.52 ^{bc}	-2.46±0.85 ^{abcd}	6.19±1.41 ^b
N9	17.21±1.13 ^{bc}	8.78±0.80 ^{ghi}	-4.04±0.23 ^{bcd}	5.63±0.28 ^a
N10	17.27±0.31 ^{bc}	8.51±0.13 ^{hi}	-3.91±0.33 ^{bcd}	5.81±0.91 ^a
N11	15.70±0.35 ^{ef}	9.23±0.15 ^{efg}	-4.47±0.24 ^{cd}	4.99±1.08 ^a
N12	15.94±0.59 ^{def}	9.23±0.48 ^{efg}	-4.27±0.82 ^{cd}	5.07±0.56 ^a
N13	16.42±0.01 ^{cdef}	10.43±0.09 ^{bc}	-2.37±0.04 ^{abcd}	4.17±0.86 ^a
N14	17.74±0.08 ^b	9.88±0.37 ^{cd}	-1.88±0.63 ^{abc}	5.15±0.62 ^a
N15	16.95±0.30 ^{bcd}	8.78±0.10 ^{ghi}	-4.15±0.39 ^{bcd}	5.50±0.94 ^a
N16	16.27±0.27 ^g	14.17±0.97 ^{ab}	-4.28±0.24 ^d	00.00±0.0 ^a

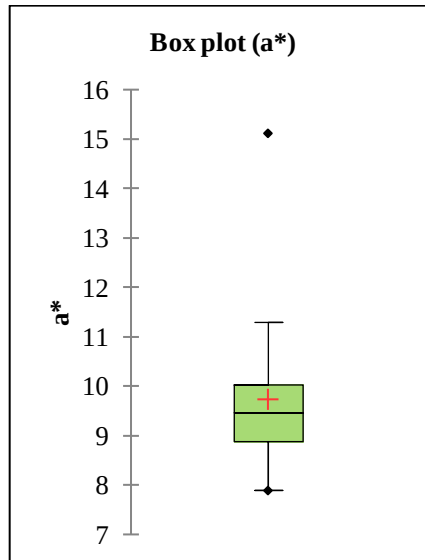
Aynı sütundaki farklı harfler örnekler arasında yapılan duncan testi sonucunda istatistiki fark olduğunu ifade etmektedir (p<0.0001).

L değeri en düşük N3 numaralı nar ekşisi örneğinde 15.44 değerinde tespit edilmiştir. En yüksek L değeri ise N8 numaralı nar ekşisi örneğinde 20.48 değerinde tespit edilmiştir. Yapmış olduğumuz çalışmada nar ekşisi örneklerinin L değerlerinin kutu grafiği Şekil 3.1’te verilmiştir. Tablo 3’e göre nar ekşisi örneklerinin minimum ve maksimum L değerleri 15.44-21.75 olarak tespit edilmiştir. Birinci kuartil 15.92 bulunurken, üçüncü kuartil ise 17.17 olarak tespit edilmiştir. Standart sapma ise 1.47 olarak bulunurken medyan değeri ise 16.43 olarak tespit edilmiştir.



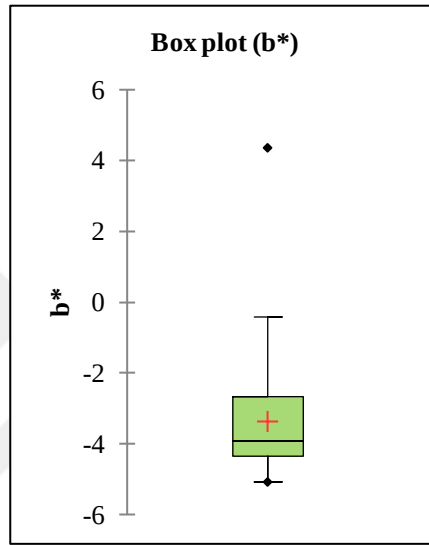
Şekil 3. 1. L değerlerine ait kutu grafiği

Nar ekşisi örneklerinin a^* değerleri Şekil 3.2’de verilmiştir. Nar ekşilerinin a^* minimum ve maksimum değerleri 7.89-15.12 olarak tespit edilmiştir. En düşük a^* değeri N1 numaralı nar ekşisi örneğinde tespit edilirken, en yüksek a^* değeri ise N16 numaralı nar ekşisi örneğinde bulunmuştur. Birinci kuartil 8.87 olarak tespit edilirken, üçüncü kuartil ise 10.02 olarak bulunmuştur. Nar ekşilerinin a^* değerlerinin standart sapması 1.39, medyanı ise 9.64 olarak tespit edilmiştir.



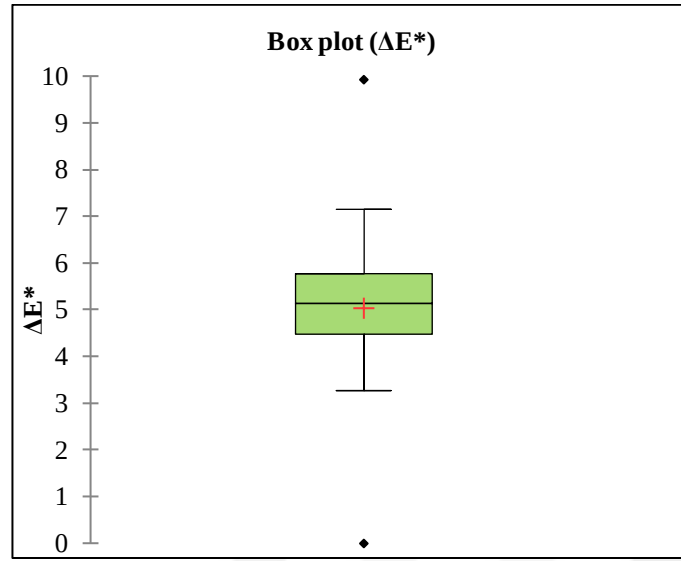
Şekil 3. 2. a^* değerine ait kutu grafiği

Nar ekşisi örneklerinin b^* değerleri Şekil 3.3'te verilmiştir. Örneklerin b^* değerleri ise -5.08 ile 4.36 değerleri arasındadır. En düşük b^* değeri N3 numaralı nar ekşisi örneğinde tespit edilirken, en yüksek b^* değeri ise N7 numaralı nar ekşisi örneğinde gözlemlenmiştir. b^* değerlerinin box plot grafiğinde birinci kuartil -4.34, üçüncü kuartil ise -2.68 olarak tespit edilmiştir. b^* değerlerinin standart sapması 1.64 iken, medyanı ise -3.92 olarak tespit edilmiştir.



Şekil 3. 3. b^* değerine ait kutu grafiği

Nar ekşisi örneklerinin ΔE^* değerleri Şekil 3.4'te verilmiştir. ΔE^* renk değerinin minimum ve maksimum değerleri sırasıyla 0.00-9.92 olarak tespit edilmiştir. ΔE^* renk değerinin birinci kuartil değeri 4.47 iken, üçüncü kuartil değeri ise 5.76 olarak tespit edilmiştir. ΔE^* renk değerlerinin standart sapması 1.71 olarak bulunurken, medyanı ise 5.13 olarak bulunmuştur.



Şekil 3. 4. ΔE^* değerine ait kutu grafiği

Geleneksel olarak üretilen 16 adet nar ekşilerinin renk değerlerinde bazı farklılıkların çıkmasındaki temel sebep, nar ekşisinin hammaddesi olan nar meyvesinin doğal yapısında yoğun olarak bulunan, meyvelere kırmızı, mor, ve pembe tonlardaki renkleri veren suda çözünebilen yapıdaki antosiyaninlerde meydana gelen kayıplar birlikte oluşan renk değişimleridir. Ayrıca a^* değerinde azalma meydana gelmesinin nedeni ise nar ekşisinde ısıtma işlemi esnasında meydana gelen mailard reaksiyonudur. Mailard reaksiyonlarının fazla gerçekleşmesi sonucunda nar ekşilerinin kırmızılık rengini maskeleyeceği anlaşılmaktadır. Bunun sonucunda da parlak kırmızı olan nar ekşisi ürünü siyah renge dönüşmüştür. Bu olayın sebebi HMF miktarının yüksek oluşu ve esmerleşme reaksiyonunun gerçekleşmesidir.

Yapılan önceki çalışmaları incelediğimizde elde edilen bulgular sonucunda ; Zaouay vd. (2012) farklı nar çeşitlerinden elde edilen nar sularının L değerlerini 51.7-83.9 değerleri arasında saptamıştır. Abid vd. (2018), nar reçelinin farklı konsantrasyonlarda meyve, şeker ve pektin ile hazırlanan numunelerde L, a ve b renk değerlerini sırasıyla, 31.82-51.61, 8.15-14.57 ve -0.55-4.97 arasında tespit etmiştir. Bu çalışmadaki sonuçlarla paralel olarak meyve konsantrasyonu düzeyi yüksek olan reçel numunelerinde ısıtma işleminin yani koyulaştırma aşama süresinin uzun sürmesi sonucu, enzimatik olmayan esmerleşme tepkimeleri ile birlikte renk ağarmasının daha yoğun düzeyde olduğu Garrido vd., (2015) tarafından tespit edilmiştir. Bu bilgilere dayanarak nar reçeli örneklerinin renk değerlerindeki farklılığın temel sebebi, içeriğinde kullanılan nar oranı, pektin konsantrasyonu ve esterleşme derecesi

(düşük ve yüksek metoksilli pektin), koyulaştırma parametreleri (sıcaklık ve süre), depolama sıcaklıkları vb. faktörlerden kaynaklanacağı düşünülmektedir.

Vatansever (2018) yaptığı bir araştırmada nar ürünleri arasından nar ekşisi 2 örneğinin h^0 değerini 298.84 olarak tespit etmiştir. Antosiyaninlerin kendisini daha küçük parçalara ayırması sonucunda yani yıkıma uğraması sonucu ve polimerik oksidasyon ürünlerinin oluşması sonucunda, ürün renginin zamanla sarı-kahverengiye doğru kaymasına ve bunun sonucunda renk değerlerinin de (L, a, b, C, h^0) komple değişimine neden olmaktadır. Bu değişimin temel nedeni de ürünün ısıtılma işlemi sırasında enzimatik esmerleşme reaksiyonlarının gerçekleşmesidir. Bu örneğin h^0 değerinin, koyulaştırma işlemi sırasında oluşan yani açık kazanda ısıtılma işlemi uygulanması esnasında esmer renkli pigmentler nedeniyle rengin sarı-kahverengi rengine doğru değişmesi nedeniyle h^0 değerinin yüksek çıktığı sonucuna varılmıştır (Fischer vd., 2013). Yılmaz ve vd., (2007) ticari olarak piyasaya sunulan nar ekşisinin L, a ve b değerini sırasıyla 1.88, 2.30, 2.39 olarak tespit etmişlerdir.

Yapılan bu çalışmalardan da anlaşılabileceği gibi nar ekşilerinin renk değerlerinin geniş bir aralıkta değişmekte olduğu sonucuna varılmaktadır. Bunun sebebi ise hem ürünlerin elde edilirken kullanılmış olduğu nar meyvesi çeşidi hem de nar ekşisinin üretimi esnasında kullanılan ısıtılma işlem parametreleridir. İncelediğimiz örneklerde N16 numaralı nar ekşisi örneğinin istatistiksel olarak ΔE^* ve a^* değerleri diğer nar ekşisi örneklerinden farklı olduğu ($p < 0.0001$), diğer örneklerinde kendi arasında benzerlik gösterdiği tespit edilmiştir.

3.2. Nar Ekşisi Örneklerinin Briks, % Asitlik, pH, HMF, Fruktoz, Glukoz, Sakkaroz ve Toplam Şeker Analiz Miktarları

Yaptığımız çalışmada nar ekşisi örneklerinin briks analizleri, % asitlik dereceleri, pH, HMF, früktoz, glukoz, sakkaroz ve toplam şeker gibi fizikokimyasal özellikleri incelenmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda bu analizlere ait değerler tablo 3.2 de verilmiştir. Yapılan çalışmada analiz değerlerinin kendi arasındaki ilişkiyi incelemek için PCA (principal component analysis) yöntemine dayalı korelasyon testi kullanılarak tablo 3.3. oluşturulmuştur. PCA akademik araştırmalarda en fazla tercih edilen tekniklerden birisidir. PCA sayesinde yapılan analiz değerleri arasındaki ilişkiler incelenip değerlendirilebilmektedir. Korelasyon matrisi -1 ile 1 değerleri arasında oluşturulmuş olup, analizler arasında doğru orantılı ilişki olduğunda değer 1'e yaklaşırken, negatif ilişki olduğunda korelasyon matrisi değeri -1'e yaklaşmaktadır.

Tablo 3. 2. Nar Ekşisi Örneklerinin Briks, % Asitlik, pH, HMF, Fruktoz, Glukoz, Sakkaroz ve Toplam Şeker Analiz Miktarları

Numune	Briks	% Asitlik (Sitrik Asit Cin.)	pH	HMF mg/kg	Fruktoz % (m/m)	Glukoz % (m/m)	Sakkaroz% (m/m)	Toplam Şeker % (m/m)
N1	71.05±0.23 ^{de}	5.88±0.24 ^f	2.72±0.00 ^d	746.89±28.83 ^f	37.34±0.39 ^d	33.95±0.35 ^a	00.00±0.0 ^c	71.27±0.05 ^{bc}
N2	71.63±0.85 ^{cde}	6.88±0.32 ^d	2.51±0.00 ^f	222.09±9.35 ^{ij}	38.31±0.27 ^d	31.83±0.41 ^b	00.00±0.0 ^c	70.14±0.15 ^c
N3	73.40±0.26 ^b	5.18±0.11 ^h	2.83±0.02 ^c	406.64±13.06 ^{gh}	43.04±0.5 ^a	30.72±0.58 ^{bcd}	00.00±0.0 ^c	73.76±1.18 ^a
N4	72.07±1.07 ^{cd}	5.67±0.08 ^g	2.70±0.00 ^d	215.03±12.58 ^{ijk}	43.36±1.17 ^a	29.10±0.69 ^{de}	00.00±0.0 ^c	72.46±0.49 ^{ab}
N5	69.77±0.35 ^f	6.17±0.03 ^e	2.70±0.02 ^d	5956.92±327.00 ^b	39.90±0.35 ^c	30.32±0.28 ^{bcde}	00.00±0.0 ^c	70.22±0.63 ^c
N6	71.93±0.32 ^{cd}	5.02±0.08 ^h	2.88±0.01 ^b	1728.87±97.25 ^e	42.51±0.68 ^a	29.41±0.48 ^{de}	00.00±0.0 ^c	71.92±0.20 ^{abc}
N7	70.53±0.23 ^{ef}	6.83±0.06 ^d	2.00±0.01 ^j	355.30±19.13 ^{hi}	41.08±0.39 ^{bc}	29.02±0.26 ^{de}	00.00±0.0 ^c	70.11±0.64 ^c
N8	73.80±0.44 ^b	7.83±0.01 ^c	2.13±0.01 ⁱ	33.48±1.44 ^{kl}	42.72±1.06 ^a	29.22±0.65 ^{de}	00.00±0.0 ^c	71.94±0.41 ^{abc}
N9	70.97±0.40 ^{de}	6.36±0.04 ^e	2.63±0.01 ^e	558.07±32.73 ^g	42.06±0.92 ^{ab}	28.83±0.47 ^e	00.00±0.0 ^c	70.89±1.39 ^{bc}
N10	75.07±0.97 ^a	5.10±0.10 ^h	2.23±0.01 ^h	77.78±0.78 ^{jkl}	1.38±0.05 ^g	0.18±0.01 ^f	24.15±1.49 ^b	25.72±1.45 ^h
N11	71.20±0.20 ^{de}	8.60±0.00 ^{ab}	2.26±0.01 ^h	293.33±8.05 ^{hi}	42.7±0.65 ^a	28.91±0.51 ^e	00.00±0.0 ^c	71.61±1.16 ^{bc}
N12	62.40±1.44 ^h	8.50±0.06 ^b	2.83±0.01 ^c	1899.38±59.98 ^d	33.45±0.42 ^e	29.95±0.07 ^{cde}	00.00±0.0 ^c	63.40±0.49 ^e
N13	59.20±0.10 ⁱ	4.98±0.07 ^h	2.84±0.01 ^c	3932.40±18.97 ^c	29.49±1.97 ^f	30.45±0.98 ^{bcde}	00.00±0.0 ^c	59.94±1.00 ^f
N14	67.30±0.44 ^g	7.00±0.10 ^d	2.37±0.01 ^g	8117.66±207.51 ^a	37.28±0.43 ^d	29.71±3.22 ^{cde}	00.00±0.0 ^c	66.98±2.79 ^d
N15	75.70±0.26 ^a	2.91±0.04 ⁱ	2.03±0.06 ⁱ	73.645.59 ^{jkl}	00.00±0.0 ^h	00.00±0.0 ^f	39.58±0.71 ^a	39.58±0.71 ^g
N16	72.33±0.10 ^c	8.75±0.06 ^a	3.03±0.06 ^a	13.46±0.02 ^l	40.84±0.39 ^{bc}	31.23±0.19 ^{bc}	00.00±0.0 ^c	72.07±0.59 ^{abc}

Aynı sütundaki farklı harfler örnekler arasında yapılan duncan testi sonucunda istatistiki fark olduğunu ifade etmektedir (p<0.0001).

Tablo 3. 3. Fizikokimyasal analizlere ve antioksidan parametrelere ait korelasyon değerleri

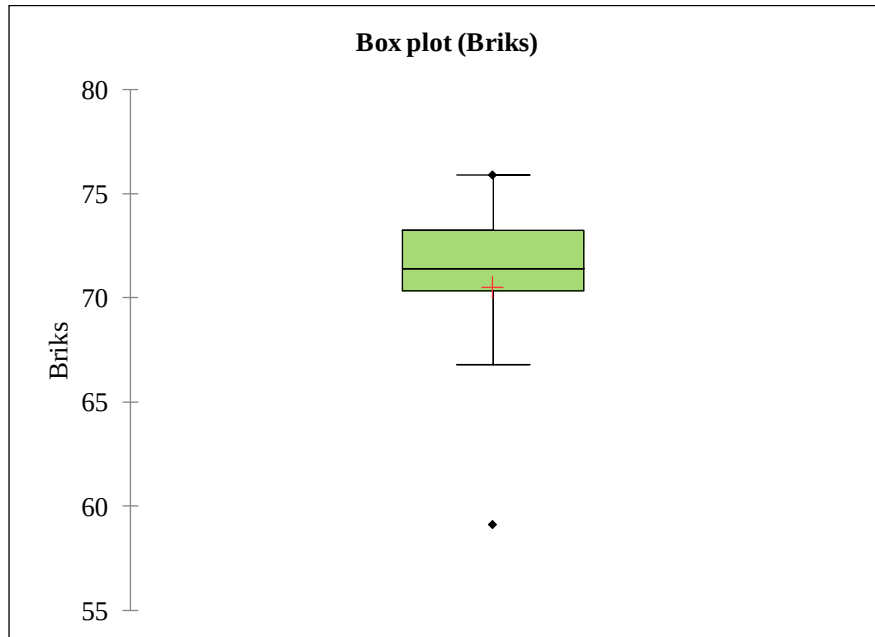
Parametreler	Briks	% Asitlik (Sitrik Asit Cin.)	pH	HMF mg/kg	L*	a*	b*	ΔE^*	TPC mg GAE/kg
Briks	1	-0.218	-0.384	-0.537	0.156	-0.090	-0.178	0.091	-0.112
% Asitlik (Sitrik Asit Cin.)	-0.218	1	0.111	0.003	0.107	0.441	0.021	-0.271	0.482
pH	-0.384	0.111	1	0.150	-0.638	0.240	-0.252	-0.464	0.633
HMF mg/kg	-0.537	0.003	0.150	1	0.020	0.000	0.241	-0.031	0.097
L*	0.156	0.107	-0.638	0.020	1	0.086	0.461	0.362	-0.496
a*	-0.090	0.441	0.240	0.000	0.086	1	0.181	-0.645	0.009
b*	-0.178	0.021	-0.252	0.241	0.461	0.181	1	0.457	-0.257
ΔE^*	0.091	-0.271	-0.464	-0.031	0.362	-0.645	0.457	1	-0.189
TPC mg GAE/kg	-0.112	0.482	0.633	0.097	-0.496	0.009	-0.257	-0.189	1
DPPH mg AA/kg	-0.421	0.569	0.490	0.246	-0.047	0.299	0.156	-0.143	0.719
DPPH % İnhibisyon	-0.422	0.576	0.497	0.244	-0.063	0.307	0.149	-0.154	0.727
TFC mg QEE/kg	0.017	0.285	0.489	-0.202	-0.536	-0.164	-0.263	-0.027	0.871
TAC mg AA/kg	-0.533	0.401	0.647	0.464	-0.261	0.083	0.040	-0.130	0.751
ABTS mg AA/kg	-0.430	0.556	0.486	0.238	-0.049	0.288	0.152	-0.136	0.714
ABTS % İnhibisyon	-0.432	0.563	0.494	0.236	-0.066	0.296	0.145	-0.148	0.722
FRAP mg FESO ₄ /kg	-0.155	0.427	0.657	0.057	-0.407	0.059	-0.162	-0.157	0.953
Fruktoz % (m/m)	-0.193	0.573	0.406	0.109	-0.010	0.294	0.131	-0.109	0.739
Glukoz % (m/m)	-0.432	0.559	0.524	0.227	-0.093	0.284	0.118	-0.165	0.730
Sakkaroz % (m/m)	0.429	-0.622	-0.497	-0.230	0.039	-0.277	-0.152	0.129	-0.692

Tablo 3. 3. Fizikokimyasal analizlere ve antioksidan parametrelere ait korelasyon değerlerinin devamı

Parametreler	DPPH mg AA/kg	DPPH % İnhibisyon	TFC mg QEE/kg	TAC mg AA/kg	ABTS mg AA/kg	ABTS % İnhibisyon	FRAP mg FESO ₄ /kg	Fruktoz % (m/m)	Glukoz % (m/m)	Sakkaroz % (m/m)
Briks	-0.421	-0.422	0.017	-0.533	-0.430	-0.432	-0.155	-0.193	-0.432	0.429
% Asitlik (Sitrik Asit Cin.)	0.569	0.576	0.285	0.401	0.556	0.563	0.427	0.573	0.559	-0.622
pH	0.490	0.497	0.489	0.647	0.486	0.494	0.657	0.406	0.524	-0.497
HMF mg/kg	0.246	0.244	-0.202	0.464	0.238	0.236	0.057	0.109	0.227	-0.230
L*	-0.047	-0.063	-0.536	-0.261	-0.049	-0.066	-0.407	-0.010	-0.093	0.039
a*	0.299	0.307	-0.164	0.083	0.288	0.296	0.059	0.294	0.284	-0.277
b*	0.156	0.149	-0.263	0.040	0.152	0.145	-0.162	0.131	0.118	-0.152
ΔE*	-0.143	-0.154	-0.027	-0.130	-0.136	-0.148	-0.157	-0.109	-0.165	0.129
TPC mg GAE/kg	0.719	0.727	0.871	0.751	0.714	0.722	0.953	0.739	0.730	-0.692
DPPH mg AA/kg	1	1.000	0.549	0.859	0.999	0.999	0.820	0.963	0.988	-0.967
DPPH % İnhibisyon	1.000	1	0.556	0.858	0.998	0.999	0.825	0.964	0.988	-0.967
TFC mg QEE/kg	0.549	0.556	1	0.544	0.551	0.558	0.871	0.579	0.573	-0.509
TAC mg AA/kg	0.859	0.858	0.544	1	0.859	0.859	0.787	0.773	0.856	-0.824
ABTS mg AA/kg	0.999	0.998	0.551	0.859	1	1.000	0.817	0.958	0.989	-0.958
ABTS % İnhibisyon	0.999	0.999	0.558	0.859	1.000	1	0.822	0.959	0.989	-0.958
FRAP mg FESO ₄ /kg	0.820	0.825	0.871	0.787	0.817	0.822	1	0.829	0.832	-0.787
Fruktoz % (m/m)	0.963	0.964	0.579	0.773	0.958	0.959	0.829	1	0.937	-0.934
Glukoz % (m/m)	0.988	0.988	0.573	0.856	0.989	0.989	0.832	0.937	1	-0.958
Sakkaroz % (m/m)	-0.967	-0.967	-0.509	-0.824	-0.958	-0.958	-0.787	-0.934	-0.958	1

3.2.1. Nar Ekşisi Örneklerinin Suda Çözünür Kuru Madde (Briks) Değerleri

Tablo 3.2’te verildiği gibi incelediğimiz nar ekşisi örneklerinin Briks değerleri her örnek üç tekerrürlü olarak incelenerek ortalaması ve standart sapması alınarak oluşturulmuştur. Elde edilen sonuçlar neticesinde en yüksek Briks seviyesi N15 numaralı örnekte tespit edilmiştir. En düşük Briks seviyesi ise N13 numaralı nar ekşisi örneğinde tespit edilmiştir. Labovatuvar ortamında rotary evaporatörde elde ettiğimiz N16 numaralı nar ekşisi örneğinde ise ortalama 72.3 Briks olarak ölçülmüştür. Yapmış olduğumuz çalışmada nar ekşisi örneklerinin briks miktarlarının kutu grafiği Şekil 3.5’te verilmiştir. Nar ekşisi örneklerinin briks miktarları minimum ve maksimum olmak üzere Şekil 3.5’e göre sırasıyla % 59.10-75.90 olarak tespit edilmiştir. Nar ekşisi örneklerinin briks değerlerine ait kutu grafiğinin birinci kuartili % 70.32 olarak tespit edilirken, üçüncü kuartili % 73.32 olarak tespit edilmiştir. Nar ekşisi örneklerinin briks değerlerinin standart sapması 4.22 olarak bulunurken, medyanı ise % 71.40 olarak tespit edilmiştir. Nar ekşisinde SÇKM miktarının büyük bir kısmını şekerler oluşturmaktadır. SÇKM miktarı nar ekşisi örneklerinin koyulaştırma tekniği ve süresine yani ısı işlem süresine bağlı olarak değişmektedir. TSE 12720 Nar ekşisi tebliğine göre SÇKM miktarı (Brix °) en az % 68 olmalıdır. İncelediğimiz nar ekşisi örneklerinin çoğu tebliğe uygunluk sağlamıştır. N12, N13 ve N14 numaralı nar ekşisi örnekleri TSE 12720 Nar ekşisi tebliğindeki SÇKM miktarının altında tespit edilmiştir.



Şekil 3. 5. Briks değerlerine ait kutu grafiği

İncelediğimiz N12, N13 ve N14 numaralı nar ekşisi örneklerinin briks değerleri istatistiksel olarak diğer örneklerden farklı olduğu ($p<0.0001$), diğer örnekler arasında ise benzerlikler olduğu tespit edilmiştir. Yapılan diğer çalışmalar sonucunda N12, N13 ve N14 numaralı nar ekşisi örneklerinin briks değerleri TSE 12720 Nar ekşisi standartında belirtilen SÇKM miktarının altında kalmasının sebebi nar ekşisi üretimi esnasında durultma yönteminin ve pişirme yönteminin (açık kazanda veya vakum altında) nar ekşisi örneklerinin briks değerleri üzerinde istatistiksel olarak etkisi olduğu tespit edilmiştir.

Vatansever (2018) yaptığı çalışmada incelediği nar ekşisi örneklerinin SÇKM miktarlarını % 73.8-75.17 arasında tespit etmiştir. Bulmuş olduğu bu değer TSE 12720 Nar ekşisi tebliğe uygun bir sonuçtur. Çalışkan ve Beyazit (2012) yapmış oldukları çalışmada briks değerlerini % 62.40- 75.00 g/100 g civarında tespit etmiştir. İnceledikleri örneklerin bir kısmı TSE 12720 Nar ekşisi tebliğinde belirtilen SÇKM miktarının altında tespit edilmiştir.

Yaptığımız bu çalışmadan elde edilen analiz sonuçları, literatür verileri ile uyum göstermiş olup, olası farklılıkların sebebi ise temel olarak hammadde yani üretilen nar ekşisinin kullanıldığı nar meyvesinin türü ve nar ekşisi üretim proses koşullarından kaynaklandığı düşünülmektedir.

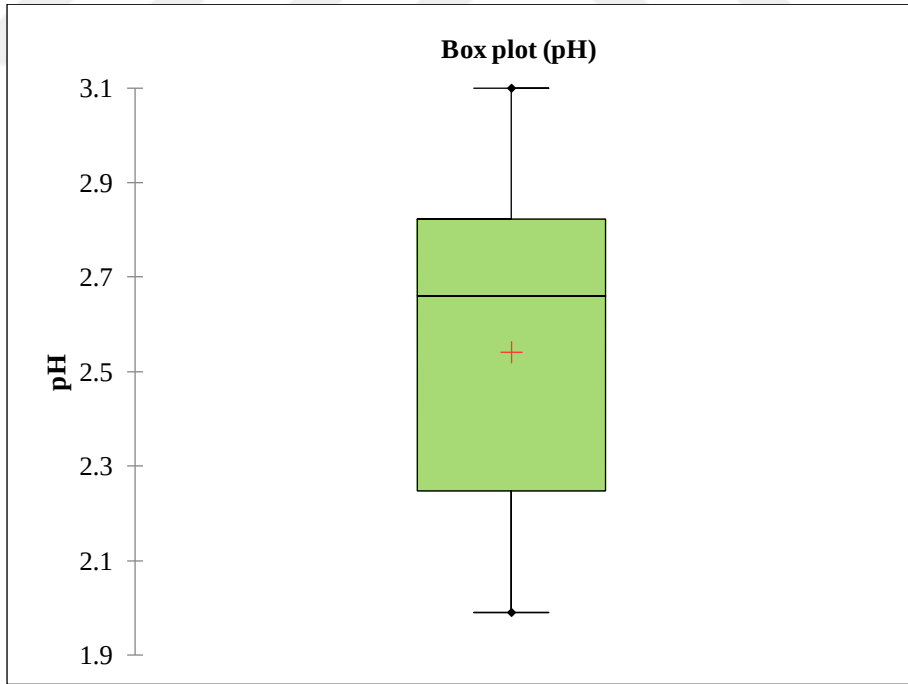
3.2.2. Nar Ekşisi Örneklerinde pH ve Titrasyon Asitliği Değerleri

Tablo 3.2’de verildiği gibi nar ekşisi örneklerinin pH değerleri 1.99-3.10 değerleri arasında saptanmıştır. pH değeri en yüksek 16 numaralı nar ekşisi örneğinde gözlemlenirken, en düşük değer ise 7 numaralı nar ekşisi örneğinde tespit edilmiştir. Türk Standartlar Enstitüsü 12720 Nar ekşisi tebliğine göre nar ekşilerinin pH değerleri 2.4-4.0 arasında olmalıdır. İncelediğimiz nar ekşisi örneklerinden N7, N10, N11 ve N15 numaralı örnekler hariç diğer örnekler tebliğe göre uygun pH değerlerine sahiptir. Nar ekşisi örneklerinin pH değerlerine ait kutu grafiği Şekil 3.6’da verilmiştir. Nar ekşisi örneklerinin minimum ve maksimum pH’ları 1.99-3.10 olarak tespit edilmiştir. Nar ekşisi örneklerinin pH değerlerine ait kutu grafiğinin birinci kuartili 2.24 iken, üçüncü kuartili ise 2.86 olarak bulunmuştur. Kutu grafiğinin medyanı 2.66 iken nar ekşisi örneklerine ait pH değerlerinin standart sapması ise 0.31 olarak belirlenmiştir.

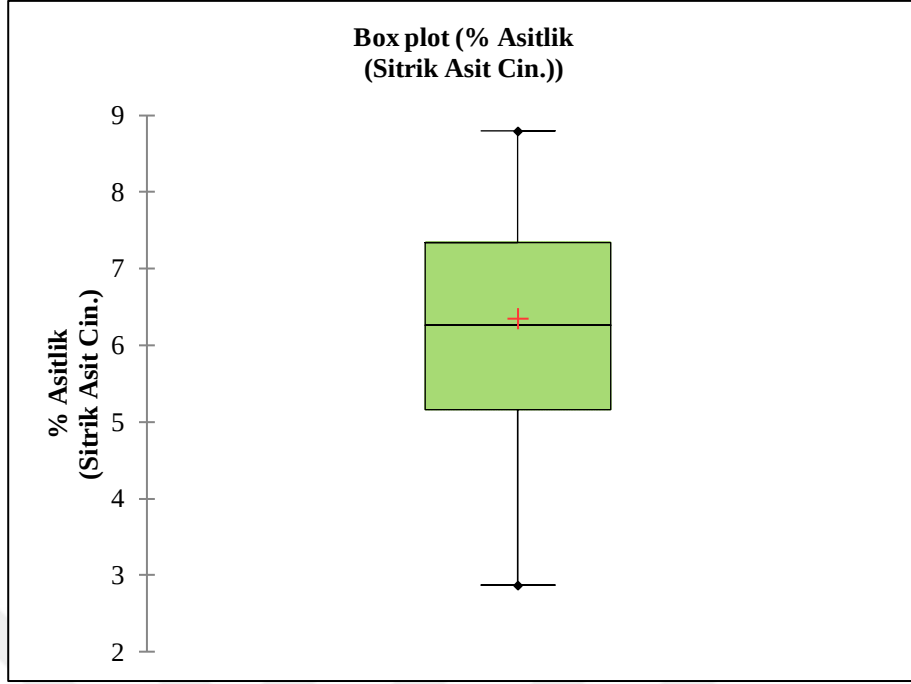
Yukarıda Tablo 3.2’de verilen nar ekşilerinin % asitlik değerleri % 2.87-8.88 arasında saptanmıştır. Nar ekşisi örneklerinin % asitlik değerlerine ait kutu grafiği ise Şekil 3.7’de verilmiştir. Şekil 3.7’ye göre nar ekşisi örneklerinin % asitlik değerlerinin minimum ve

maksimum değerleri sırasıyla % 2.87-8.88 olarak tespit edilmiştir. Örneklerin % asitlik değerlerine ait olan kutu grafiğinin birinci kuartili 5.16 iken, üçüncü kuartili ise 7.34 olarak tespit edilmiştir. Örneklerin standart sapması 1.53 iken medyanı ise 6.26 olarak belirlenmiştir. En yüksek asitlik N11 numaralı nar ekşisi örneğinde gözlemlenirken en düşük % asitlik N16 numaralı nar ekşisinde saptanmıştır.

pH değerlerinin diğer analizlerle korelasyon durumuna baktığımızda Briks, ΔE^* , L değeri, TPC, DPPH, TFC, TAC, ABTS, FRAP, fruktoz, glukoz ile pozitif güçlü korelasyon tespit edilirken, % asitlik, HMF, a ve b renk değerleri ile zayıf korelasyon tespit edilmiştir. Sakkaroz ile negatif güçlü korelasyon tespit edilmiştir. Titrasyon asitlik değerlerinin diğer analizlerle korelasyon durumuna baktığımızda ise TPC, DPPH, TFC, TAC, ABTS, FRAP, fruktoz, glukoz ve a renk değerleri ile pozitif güçlü korelasyon oluştururken, Briks, pH, HMF, L ve ΔE^* değerleriyle zayıf korelasyon oluşturduğu tespit edilmiştir. Sakkarozla ise negatif güçlü korelasyon tespit edilmiştir. Meyve ve meyve ürünlerinde tat, yapılarında bulunan asit / şeker oranı ile ilişkilidir. Bu oran meyvenin çeşidine, olgunluk derecesine bağlı olarak değişebilmekle birlikte tadı oluşturan önemli bir unsurdur.



Şekil 3. 6. pH değerlerine ait kutu grafiği



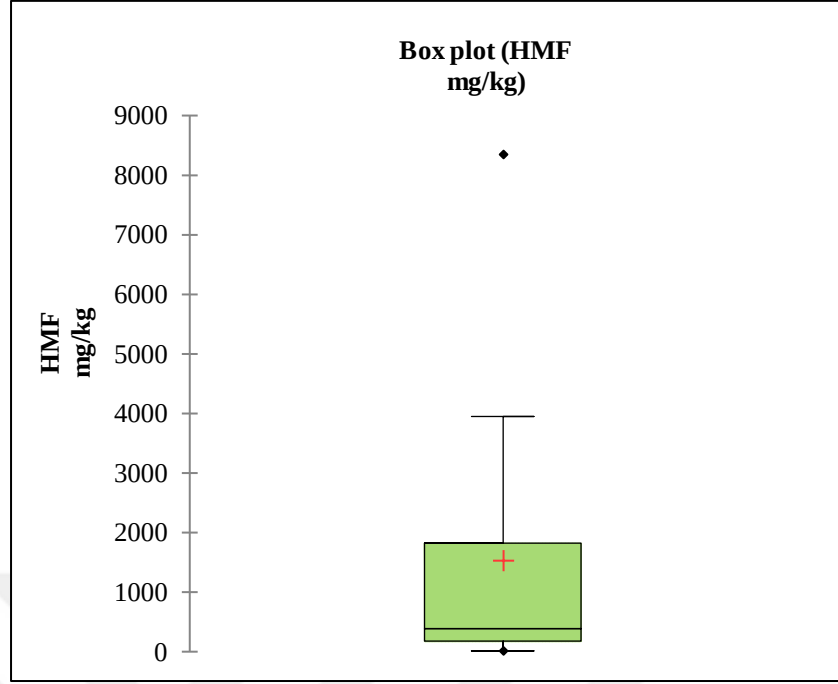
Şekil 3. 7. Titrasyon asitliğine ait kutu grafiği

Yapılan bir çalışmada Karabıyıklı vd. (2012), ticari olarak piyasada satılan nar ekşilerinin pH değerlerini 2,51-2,64 değerleri arasında bulmuştur. Toplam % asitlik miktarını ise % 12.60-18.00 arasında tespit etmişlerdir. Bu çalışmada nar ekşili soslarında fizikokimyasal özellikleri incelenmiştir. Nar ekşili sosların pH değerlerini 2.33-2.68 civarında tespit etmişlerdir. Toplam yüzde asitliklerini ise % 8.60-9.30 arasında saptamışlardır. Baysal (2019) durultulmamış nar suyunun pH üzerine etkisini inceledikleri bir çalışmada; durultulmamış nar suyunun pH içeriğini 3.47 bulmuşlardır. Durultulmamış meyve suyundan açık kazanda koyulaştırma yöntemi ile elde edilen nar ekşisinde pH değerini 3.03 bulmuşlardır. Durultulmamış nar suyundan vakum altında koyulaştırma metodu ile elde ettikleri nar ekşisi örneğinde ise pH seviyesini 3.06 olarak tespit etmişlerdir. Elde ettikleri bulgular sonucunda durultulmamış meyve suyunda ısıl işleminde etkisi ile pH değerinde azalma olduğunun sonucuna varmışlardır. Eyigün (2012) yaptığı çalışmada ticari olarak satılan vakum altında üretilen nar ekşilerinin pH seviyelerini 2.52-2.64 civarında tespit etmişlerdir. Açık kazanda geleneksel olarak üretilen nar ekşilerinin pH seviyelerini ise 2.45-2.67 civarında tespit etmişlerdir. Metin (2014) nar ekşilerinin ve nar soslarının pH seviyelerini sırasıyla 2.70-3.00 arasında ve 1.74-2.62 arasında tespit etmiştir. Çalışkan ve Bayazit (2012) yaptıkları çalışmada ticari nar ekşisi numunelerinin pH değerlerini 1.71-2.96 arasında tespit etmişlerdir. Atmosfer basıncında yani açık kazanda üretilen nar ekşilerinin, vakum altında

Üretilen nar ekşilerine göre titrasyon asitliği daha yüksek seviye olduğu yukarıda yapılan çalışmalar sonucunda yorum olarak yapabiliriz. Yapılan farklı çalışmalardan da anlaşılacağı gibi nar ekşilerinin pH değerleri ve % asitlikleri çok geniş aralıklarda değişmektedir Bu farklılıkların narların yetiştiği yörelere, nar çeşitlerine, olgunluk durumlarına ve ısıt işlem metotlarına dayandırılabilir.

3.2.3. Nar Ekşisi rneklerinde HMF (Hidroksimetil Furfural) Değerleri

İncelenen nar ekşisi rneklerinin HMF değerleri (mg/kg) Tablo 3.2’de verilmiştir. Nar ekşilerinin HMF değerlerine ait kutu grafiği ise şekil 3.8’de verilmiştir. Kutu grafiği incelendiğinde nar ekşisi rneklerinin HMF değerlerinin minimum ve maksimum değerleri 13.25-8344.32 mg/kg olarak tespit edilmiştir. Kutu grafiğinin birinci kuartili 170.18 iken, üçüncü kuartili ise 1817.29 mg/kg olarak belirlenmiştir. HMF değerlerinin standart sapması 2331.71 olarak bulunurken, kutu grafiğinin medyanı ise 385.30 mg/kg olarak tespit edilmiştir. Buna göre en düşük HMF miktarı N16 numaralı laboratuvar ortamında rotary evaporatörde yaptığımız nar ekşisi 13.67 mg/kg olarak analiz edilmiştir. En yüksek HMF içeriğine sahip olan örnek ise N14 ve N5 numaralı nar ekşisi örnekleri olmuştur. İncelediğimiz nar ekşisi rneklerinin HMF değerleri arasında istatistiksel olarak önemli farklılıkların olduğu tespit edilmiştir ($p<0.0001$). TSE 12720 Nar ekşisi standardına göre nar ekşilerinin HMF miktarı en çok 50 mg/kg olarak verilmiştir. TSE 12720 Nar ekşisi standardına göre örneklerimizde sadece N16 ve N8 numaralı nar ekşisi örnekleri bu standarda uyum sağlamaktadır. Diğer nar ekşisi örnekleri ise TSE 12720 Nar ekşisi standardında belirtilen HMF miktarının üzerinde tespit edilmiştir.



Şekil 3. 8. HMF değerlerine ait kutu grafiği

Gıdaların üretimi esnasında uygulanan ısı işlemler ve depolama sırasında, yapılarında bulunan şekerler ve amino asitler reaksiyona girerek maillard reaksiyonunu oluştururlar. Bu reaksiyon gıdalarda istenen tat, renk ve aromanın oluşmasında etkisi vardır. Bu reaksiyon sırasında zararlı bileşikler meydana gelebilir. Bu bileşiklerden biriside HMF'dir. HMF, karbonhidrat içeriğine sahip çoğu gıdalarda yüksek düzeyde ısı uygulaması ve kötü depolama koşulları nedeniyle oluşur. HMF gıdalar için kalite kaybının en önemli göstergesi olarak bilinmektedir. HMF, işlenmiş meyveler, bal, süt ve kahve gibi birçok gıda ürünü için kimyasal indeks olarak görülmektedir. Aşırı ısı işlem sonucunda aminoasitler ve indirgen şekerler arasında tepkime ile oluşan HMF birçok gıda ürünlerinde fazla ısı işlem uygulamasının önlenmesini sağlamak amacıyla miktarı kısıtlanan bir bileşiktir. Gıda ürünlerinde kalite kaybına uğrayan bir bileşik olması sebebiyle HMF, reçel, bal, marmelat ve nar ekşilerinde kalite derecelendirmesinde önemli bir kalite kriteri olarak ele alınır. Maillard reaksiyonlarını sıcaklık değişimi, reaksiyona giren maddelerin yoğunluğu ve birbirlerine oranı, ortamın pH değeri, metallerin varlığı ve su aktivitesi gibi etkenler etkilemektedir. (Bozkurt vd., 1998). Özellikle zararlı bileşiklerin oluşumu üzerine pH, sıcaklık ve su aktivitesi de etkili olmaktadır (Fayle ve Gerrard, 2002). Başlangıçta miktarı az olan HMF, genellikle sıcaklık ve depolamanın etkisiyle glukoz ve fruktozun dehidrasyonu ile artmaktadır (Yılmaz 1994).

Yapmış olduğumuzda HMF değerlerinin diğer analiz değerleri ile korelasyon ilişkisine bakacak olursak (Tablo3.3) ; HMF, TAC ile pozitif güçlü korelasyon oluştururken, Briks ile negatif güçlü korelasyon oluşturmuştur. ΔE^* , TFC, sakkaroz ile negatif korelasyon oluştururken, pH, L,a,b, TPC, DPPH, ABTS, FRAP, fruktoz ve glukoz ile pozitif korelasyon oluşturmuştur. Bu bilgilere dayanarak HMF değerleri artınca TAC değerleri de artacakken, briks değerleri azalacaktır. Aynı şekilde HMF miktarı artarken pH, L, a,b ,TPC, DPPH, ABTS,FRAP, fruktoz, glukoz artacakken, ΔE^* ,TFC ve sakkaroz değerleri azalacaktır.

Metin (2014) yapmış olduğu çalışmada nar ekşisi örneklerinin HMF miktarlarını 91.10-11485.70 mg/kg arasında bulmuştur. Bulmuş olduğu sonuçlar TSE 12720 Nar ekşisi standartına göre hiçbiri uygun değildir. Metin (2014) yapmış olduğu çalışmadaki nar ekşisi örneklerinin HMF miktarının yüksek çıkmasının sebebini üretime alınan narların besinsel bileşimlerinin farklı olması, uygulanan ısı işlem parametrelerinin uygun olmaması ve uzun sürede uygulanması, depolanma sürecinde nar ekşilerinin maruz kaldığı sıcaklığın uygun olmaması ve nemden kaynaklanabileceğini savunmuştur. Ayrıca kaynatılmış nar suyunda HMF oluşumunun yüksek derece pH'ya bağlı olduğunu savunmuştur.

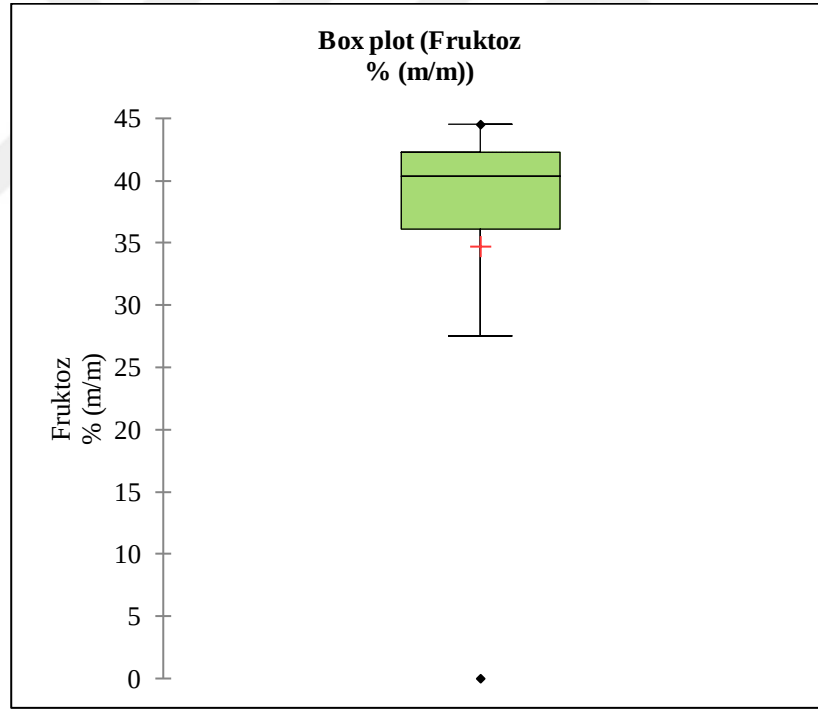
Eyigün (2012), yaptığı çalışmada, vakum altında ürettiği Hicaznar çeşiti nar ekşisi örneklerinin HMF değerlerini 7.70-190.99 mg/L, ağzı açık dev kazanda kaynatılarak elde edilen nar ekşilerinin HMF değerlerini ise 184.39-1380.64 mg/L ve ev yapımı nar ekşilerinin ise 506.74-3266.35 mg/L değerleri arasında belirlemiştir.

İncedayı vd. (2010), piyasada satışa sunulan nar ekşisi numunelerinin HMF tayininin sonuçlarını 18.56-1542.98 mg/kg değerleri arasında olduğunu saptamıştır. Metin (2014), Ankara piyasasında üretilen nar ekşisi örneklerinin HMF düzeyinin 91.10-114857.00 mg/kg, nar ekşili sosların ise 41.00-151.90 mg/kg olarak saptamıştır.

Nar ekşisi nar suyunun direk ısıtılması ile renginin koyulaştırılması sonucu üretilmektedir. Bu nedenden dolayı nar ekşilerinin HMF miktarları üretim esnasında arttığı düşünülmektedir. Depolama koşullarının yetersiz ve kötü oluşu, nar ekşilerinin hammaddelerinin farklı olması, nar meyvesinin olgunlaşmadan hasat edilmesi gibi sebeplerden dolayı HMF miktarının yüksek sonuç verdiği düşünülebilir. Nar ekşisi üzerine yapılan yukardaki çalışmalar sonucundan anlayacağımız ve değerlerin farklı çıkmasının sebebi tamamen aşırı ısı işlemin uygulanması ve nar ekşilerinin kötü şartlar altında depolanmasıdır. Türk Standartları Enstitüsü nar ekşilerinin üretimi sırasında ısı işlem sebebiyle meydana gelen HMF düzeyinin en üst sınırını 50 mg/kg olarak belirlemiştir.

3.2.4. Nar Ekşisi Örneklerinin Toplam Şeker, Fruktoz, Glukoz ve Sakkaroz Değerleri

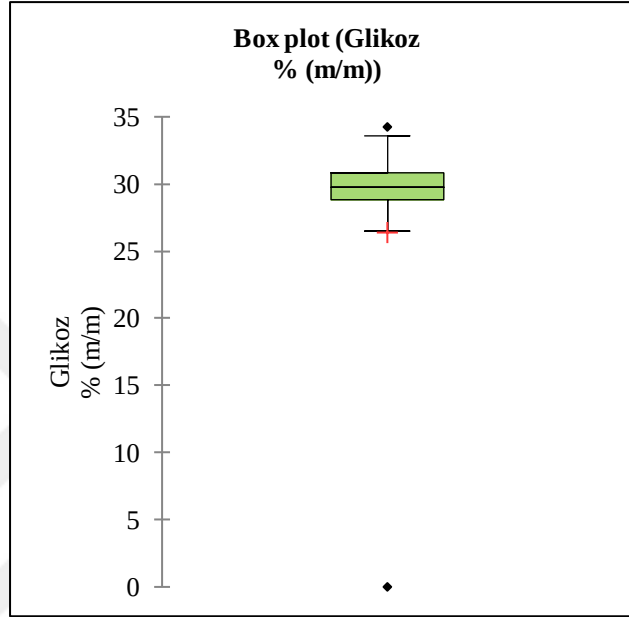
İncelenen nar ekşisi örneklerinin fruktoz değerleri Tablo 3.2’de verilmiştir. Fruktoz değerlerine ait kutu grafiği ise Şekil 3.9’ da verilmiştir. fruktoz değerinin kutu grafiğine bakıldığında; nar ekşisi örneklerinin minimum ve maksimum fruktoz değerleri sırasıyla % 0.00 -% 44.53 m/m olarak tespit edilmiştir. Kutu grafiğinin birinci kuartili % 36.10 m/m olarak tespit edilirken, üçüncü kuartili ise % 42.27 m/m olarak tespit edilmiştir. İncelenen nar ekşisi örneklerinin medyanı % 40.35 m/m olarak tespit edilirken, örnekler arasındaki standart sapma ise 188.13 olarak tespit edilmiştir. En yüksek fruktoz değerine sahip nar ekşisi örnekleri N3 ve N4 numaralı nar ekşisi örnekleri iken, en düşük fruktoz değerine sahip örnek ise N15 ve N10 numaralı nar ekşisi örneği olarak tespit edilmiştir. N10 ve N15 numaralı nar ekşisi örneklerinde sırasıyla %1.18 m/m ve % 0.0 m/m olarak tespit edilmiştir.



Şekil 3. 9. Nar ekşisi örneklerinin fruktoz değerlerine ait kutu grafiği

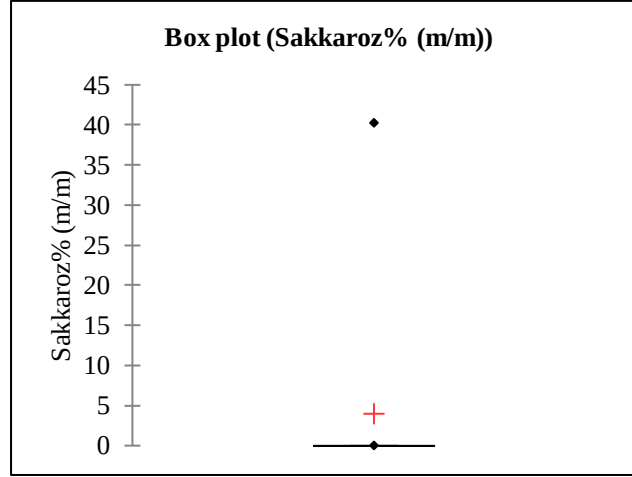
İncelenen nar ekşisi örneklerinin glukoz değerleri Tablo 3.2’de verilmiştir. Glukoz değerlerine ait kutu grafiği ise Şekil 3.10’ da verilmiştir. Glukoz değerlerinin kutu grafiğine bakıldığında; nar ekşisi örneklerinin minimum ve maksimum glukoz değerleri sırasıyla % 0.0- % 34.27 m/m olarak tespit edilmiştir. Kutu grafiğinin birinci kuartili % 28.81 m/m olarak

tespit edilirken, üçüncü kuartili ise % 30.80 m/m olarak tespit edilmiştir. İncelenen nar ekşisi örneklerinin medyanı % 29.75 m/m olarak tespit edilirken, örnekler arasındaki standart sapma ise 103.41 olarak tespit edilmiştir. En yüksek glukoz değerine sahip nar ekşisi örnekleri N1 ve N16 numaralı nar ekşisi örnekleri iken, en düşük glukoz değerine sahip örnek ise N15 ve N10 numaralı nar ekşisi örneği olarak tespit edilmiştir.



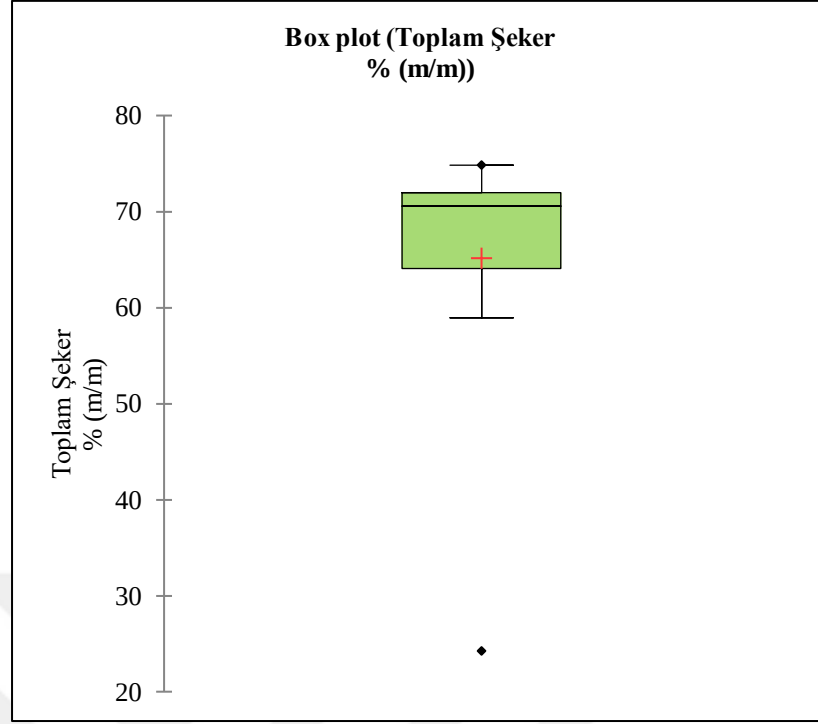
Şekil 3. 10. Nar ekşisi örneklerinin glukoz değerlerine ait kutu grafiği

İncelenen nar ekşisi örneklerinin sakkaroz değerleri Tablo 3.2’de verilmiştir. Sakkaroz değerlerine ait kutu grafiği ise Şekil 3.11’ de verilmiştir. Sakkaroz değerinin kutu grafiğine bakıldığında; nar ekşisi örneklerinin minimum ve maksimum glukoz değerleri sırasıyla % 0.0- % 40.29 m/m olarak tespit edilmiştir. Kutu grafiğinin birinci kuartili ve üçüncü kuartili % 0.00 m/m olarak tespit edilmiştir. İncelenen nar ekşisi örneklerinin medyanı % 0.00 m/m olarak tespit edilirken, örnekler arasındaki standart sapma ise 121.14 olarak tespit edilmiştir. En yüksek sakkaroz değerine sahip nar ekşisi örnekleri N10 ve N15 numaralı nar ekşisi örnekleri iken, diğer nar ekşisi örneklerinde sakkaroz değerine rastlanılmamıştır.



Şekil 3. 11. Nar ekşisi örneklerinin sakkaroz değerlerine ait kutu grafiği

İncelenen nar ekşisi örneklerinin toplam şeker değerleri Tablo 3.2’de verilmiştir. Toplam şeker değerlerine ait kutu grafiği ise Şekil 3.12’ de verilmiştir. Toplam şeker değerinin kutu grafiğine bakıldığında; nar ekşisi örneklerinin minimum ve maksimum toplam şeker değerleri sırasıyla % 24.27-% 74.83 m/m olarak tespit edilmiştir. Kutu grafiğinin birinci kuartili % 64.11 m/m ve üçüncü kuartili % 71.94 m/m olarak tespit edilmiştir. İncelenen nar ekşisi örneklerinin medyanı % 70.59 m/m olarak tespit edilirken, örnekler arasındaki standart sapma ise 172.87 olarak tespit edilmiştir. En yüksek toplam şeker değerine sahip nar ekşisi örnekleri N3, N4 ve N16 numaralı nar ekşisi örnekleri iken, en düşük toplam şeker değerine sahip nar ekşisi örnekleri ise N10 ve N15 numaralı nar ekşisi örnekleri olarak tespit edilmiştir.



Şekil 3. 12. Nar ekşisi örneklerinin toplam şeker değerlerine ait kutu grafiği

Nar ekşisi örneklerinin toplam şeker, fruktoz, glukoz ve sakkaroz değerleri Tablo 3.2’de verilmiştir. Buna göre nar ekşilerinin toplam şeker miktarları % 25.72-% 73.76 arasında tespit edilmiştir. En az toplam şeker miktarı N10 numaralı nar ekşisi örneğinde tespit edilmiştir. N10 numaralı nar ekşisi örneğinde tespit edilen % 25.72 toplam şeker oranının % 24.18 oranında sakkaroz oluşturmaktadır. Geri kalanını glukoz ve fruktoz oluşturmaktadır. Yapılan analiz sonucunda toplam 16 adet nar ekşisi örneğinden sadece N10 ve N15 numaralı nar ekşisi örneklerinde sakkaroz rastlanırken, diğer nar ekşisi örneklerinde sakkaroz rastlanılmamıştır. TSE 12720 nar ekşisi standardına göre geleneksel olarak üretilen nar ekşileri kesinlikle sakkaroz içermemelidir. Dolayısıyla ilgili standarda göre N10 ve N15 numaralı nar ekşisi örnekleri sakkaroz içerdiğinde dolayı uygun bulunmamıştır. Fruktoz ve glukoz ele alınacak olursa TSE 12720 nar ekşisi standardına göre glukoz miktarı en az % 20 (m/m) olması gerekirken, fruktoz miktarı ise en az % 17 (m/m) olması gerekir. İncelediğimiz nar ekşisi örneklerinde N10 ve N15 numaralı nar ekşisi örnekleri hariç diğer bütün nar ekşisi örnekler standarda göre uygun bulunmuştur. Buna göre N10 ve N15 numaralı nar ekşisi örneklerinde nar ekşisi üretilirken şeker ilave edilmesinden kaynaklanabileceği gibi meyvedeki sakkarozdan da kaynaklanabileceği düşünülmektedir.

Orak (2009) yaptığı çalışmada nar suyu ile geleneksel olarak üretilen nar ekşisi yapımında glukoz ve fruktoz düzeyinin azaldığını tespit etmiştir. Bu durumun geleneksel

yöntemle üretimde yapım ve depolamadaki yanlış uygulamalardan, ticari üretimde katkı maddelerinin kullanılması, glukoz/fruktoz şurubunun kullanılması ve antioksidan ilavesi gibi olumsuzluklardan kaynakladığını öne sürmüştür. Kelebek ve Candaş (2010) yapmış oldukları çalışmada nar sırasında sakkaroz, fruktoz ve glukoz olmak üzere üç adet şeker tespit etmişlerdir. Bu şekerler arasında en fazla miktarda bulunan fruktozdur. En az bulunan şeker ise sakkarozdur. Başka bir çalışmada ise Özgen vd. (2008) yapmış oldukları çalışmada fruktoz miktarını 58.0-76.2 g/L olarak tespit etmişler. Glukoz miktarını ise 58.0-70.2 g/L olarak tespit etmişlerdir. Yapılan bu çalışmalar sonucunda görüldüğü üzere elde ettiğimiz veriler belirtilen bu değerlerle uyum sağlamaktadır. Örneklerimizde en çok fruktoz miktarı tespit edilirken en az sakkaroz miktarı tespit edilmiştir.

Yaptığımız çalışmada N10 ve N15 numaralı nar ekşisi örneklerinin şeker analizleri ile diğer nar ekşisi örneklerinin şeker analizleri arasında istatistiksel olarak önemli bir farklılık olduğu tespit edilmiştir ($p < 0.0001$). Yaptığımız çalışmada nar ekşisi örneklerinin şeker analizleri ile diğer analizlerin arasındaki korelasyon ilişkisine bakacak olursak (Tablo 3.3.); nar ekşisi örneklerinin Fruktoz değerleri, % asitlik, pH, a, TPC, DPPH, TFC, TAC, ABTS, FRAP, glukoz ile pozitif güçlü korelasyon oluşturduğu tespit edilmiştir. Sakkaroz ile negatif güçlü korelasyon, ΔE^* , L, Briks, ile negatif korelasyon, HMF ve b değerleri ile pozitif korelasyon tespit edilmiştir. Nar ekşisi örneklerinin glukoz değerleri ile TPC, DPPH, TAC, TFC, ABTS, FRAP, fruktoz ile pozitif güçlü korelasyon oluştururken, Briks ve sakkaroz ile negatif güçlü korelasyon tespit edilmiştir. Nar ekşisi örneklerine ait sakkaroz değerleri ile TPC, DPPH, TAC, TFC, ABTS, FRAP, fruktoz, glukoz, pH ve % asitlik değerleri arasında negatif güçlü korelasyon tespit edilmiştir. Sakkaroz ile Briks değerleri arasında ise pozitif güçlü korelasyon tespit edilmiştir. Briks-toplam şeker ilişkisine bakacak olursak, N10 ve N15 numaralı nar ekşisi örnekleri hariç diğer bütün örneklerin % toplam şeker içeriği miktarı % briks derecesine oldukça yakındır. Bu durum briks ile toplam şeker miktarının güçlü bir korelasyona sahip olduğunun göstergesidir (Tablo 3.3). Briks derecesi ile toplam şeker miktarının farklı olduğu N10 ve N15 numaralı nar ekşisi örneklerinin farklı olmasının sebebi nar ekşisinin hammaddesi olan nar meyvesinin kırılma indisini etkileyen ancak şeker olmayan bileşiklerin (şekerler, alkoller, polifenoller, asitler, mineral maddeler gibi), yüksek miktarda bulunmasından kaynaklanabilir. N10 ve N15 numaralı nar ekşisi örneklerinin hammaddesi olan nar meyvesinin türü, çeşidi, uygun depolanma koşulları ve hasat zamanı gibi faktörlerinde bu ilişkide farklılık çıkarabilir.

3.3. Nar Ekşisi Örneklerinin TPC, DPPH, TFC, TAC, ABTS, FRAP Değerleri

Yaptığımız çalışmada nar ekşisi örneklerinin antioksidan kapasitelerini belirlemek için farklı metotlara ait analizler yapılmıştır. Geleneksel olarak üretilen 15 adet nar ekşisi ve Gümüşhane Üniversitesi Gıda Mühendisliği Laboratuvarında rötary evaporatör ile ürettiğimiz 72 briks derecesinde elde edilen nar ekşisi örneğinin antioksidan kapasiteleri incelenmiştir. Bu örneklerin antioksidan kapasiteleri TPC, DPPH, TFC, TAC, ABTS, FRAP yöntemlerine göre analiz edilmiş olup, bu örneklerin analiz sonuçları tablo 3.4’te verilmiştir. .



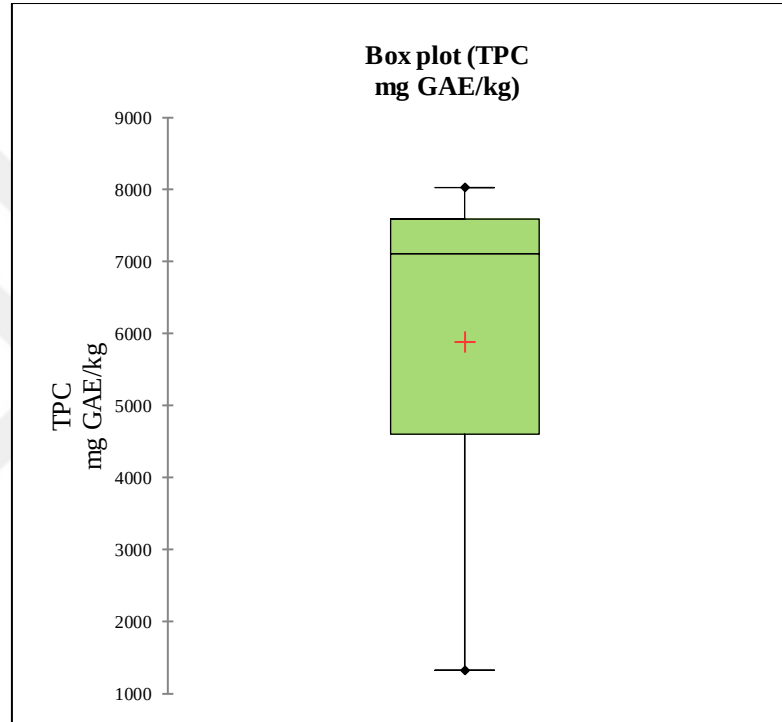
Tablo 3.4. Nar ekşisi örneklerinin TPC, DPPH, TFC, TAC, ABTS, FRAP analiz miktarları

Numune	TPC mg GAE/kg	DPPH mg AA/kg	DPPH % İnhibisyon	TFC mg QEE/kg	TAC mg AA/kg	ABTS mg AA/kg	ABTS % İnhibisyon	FRAP mg FESO ₄ /kg
N1	7399.08±127.03 ^{ab}	22185.96±143.14 ^{de}	89.43±0.58 ^e	17306.53±878.75 ^c	6005.20±57.42 ^c	715.80±1.04 ^{bc}	98,42±0.15 ^{bc}	5461.53±114.02 ^{bc}
N2	7636.82±28.96 ^a	22796.98±29.98 ^{ab}	92.20±0.12 ^{bc}	23498.20±1500.30 ^a	5655.35±37.92 ^d	720.72±1.04 ^{ab}	99.43± 0.15 ^{ab}	5306.23± 125.55 ^{ef}
N3	7667.89±118.43 ^a	22328.06±25.42 ^d	92.23± 0.11 ^{bc}	16588.10±550.19 ^{cd}	5478.97±223.51 ^{de}	707.33±0.59 ^{de}	99.66±0.08 ^a	5043.32±134.17 ^c
N4	7720.29±49.74 ^a	22729.46±14.86 ^b	92.72±0.06 ^{ab}	21231.09±363.05 ^b	5280.65±182.10 ^e	710.40±1.03 ^{cd}	98.85±0.15 ^{abc}	5623.85±292.54 ^d
N5	6522.01±398.37 ^c	22502.65±68.17 ^c	91.71± 0.28 ^c	8828.84±99.70 ^g	6787.03±278.20 ^a	703.20± 15.02 ^{de}	97.76±2.09 ^c	4293.65± 115.55 ^{ab}
N6	7570.89± 135.12 ^a	22685.37±64.82 ^b	92.48± 0.27 ^b	14851.36±470.54 ^e	6043.90±46.71 ^c	710.56±1.19 ^{cd}	98.81±0.17 ^{abc}	5734.43±71.19 ^g
N7	2320.83±209.54 ^f	22237.51±53.83 ^d	90.31±0.22 ^d	3379.84± 458.51 ⁱ	4673.09±225.98 ^f	706.72±2.60 ^{de}	97.90±0.36 ^c	2424.52±145.14 ^a
N8	4993.40±42.40 ^d	22333.56± 105.72 ^d	89.64± 0.4 ^e	6600.66±114.78 ^h	3548.45± 34.66 ^g	703.87±3.67 ^{de}	96.37±0.50 ^d	3619.32±99.68 ^k
N9	6476.64±93.29 ^c	22680.22±91.10 ^b	90.55± 0.36 ^d	11232.81±176.27 ^f	6695.98±179.06 ^{ab}	724,45±0.61 ^a	98.66±0.08 ^{abc}	4049.02±172.07 ⁱ
N10	1670.16±118.45 ^g	10.37± 0.00 ^h	0.04±0.00 ^f	433.43±65.67 ^j	1276.91±9.92 ^h	15.90±0.60 ^h	2.20±0.08 ^f	530.91±22.27 ^h
N11	7679.51±164.93 ^a	21813.39±14.61 ^g	90.48±0.06 ^d	16241.29±417.24 ^{cd}	4563.55±132.19 ^f	690.89±1.54 ^f	97.75 ±0.22 ^c	4596.37±167.56 ^l
N12	7761.57±289.46 ^a	21967.24±38.97 ^{fg}	90.41±0.16 ^d	15829.93±1201.02 ^{de}	6862.62±76.02 ^a	701.06±4.67 ^e	98.43±0.66 ^{bc}	4905.90±135.06 ^f
N13	3310.85±251.60 ^e	22069.53±155.94 ^{ef}	89.57±0.63 ^e	3775.07±511.88 ⁱ	5316.82±40.17 ^e	708.17±0.59 ^{cde}	98.04±0.09 ^c	2801.63±52.75 ^{de}
N14	6681.64±425.26 ^c	22916.19± 137.11 ^a	92.86±0.53 ^{ab}	7982.14±286.13 ^g	6518.58±40.23 ^b	715.16±1.04 ^{bc}	98.85±0.15 ^{abc}	3985.86±47.86 ^j
N15	1577.95±235.05 ^g	10.35±0.00 ^h	0.04±0.00 ^f	3075.98±37.83 ⁱ	1351.68±6.01 ^h	59.33±1.58 ^g	8.21 ±0.22 ^e	593.04±2.20 ^h
N16	7159.09± 85.37 ^b	22647.55±206.21 ^{bc}	93.21±0.84 ^a	11521.29±502.06 ^f	5243.01±126.50 ^e	706.84±0.58 ^{de}	99.23±0.08 ^{ab}	4705.09±49.08 ^l

Aynı sütundaki farklı harfler örnekler arasında istatistiki fark olduğunu ifade etmektedir (p<0.0001).

3.3.1. Nar Ekşisi Örneklerinin Toplam Fenolik Madde İçeriği (TPC)

İncelenen nar ekşisi örneklerinin toplam fenolik madde içerikleri Tablo 3.4’te verilmiştir. Hesaplamalarda kullanılacak olan standart gallik asit kalibrasyon eğrisi 0.01-0.1 mg/ml konsantrasyon aralığında çizilmiştir. Grafiğin denkleminde yararlanılarak analizler üç tekrarlı olarak yapılmıştır. İncelenen nar ekşisi örneklerinin TPC değerlerine ait kutu grafiği ise Şekil 3.13’te verilmiştir.



Şekil 3. 13. TPC değerlerine ait kutu grafiği

Nar ekşisi örneklerine ait TPC kutu grafiğine bakacak olursak (Şekil 3.13); nar ekşisi örneklerinin TPC değerlerinin minimum ve maksimum değerleri sırasıyla 1328.01-8029.95 mg GAE/kg olarak tespit edilmiştir. TPC kutu grafiğine ait birinci kuartil 4605.71 iken, üçüncü kuartil ise 7596.38 mg GAE/kg olarak tespit edilmiştir. Nar ekşisi örneklerinin TPC kutu grafiğinin medyanı 7115.84 mg GAE/kg olarak belirlenirken, standart sapması ise 2255.69 olarak tespit edilmiştir. Nar ekşisi örneklerinde en yüksek fenolik madde içeriğine sahip numune N12 numaralı nar ekşisi numunesi olmuştur. En düşük fenolik içeriğine sahip nar ekşisi örneği ise N15 numaralı nar ekşisi örneği olmuştur. N15 ve N10 numaralı örnekler yaptığımız analiz çalışmalarda genellikle farklı sonuçlar verip, ikili grup oluşturarak diğer

örneklerden istatistiksel olarak farklı olduğu, diğer nar ekşisi örneklerinin ise kendi aralarında benzerlik gösterdiği tespit edilmiştir ($p < 0.0001$).

Nar ekşisi örneklerine ait TPC değerleri ile diğer analizler arasındaki korelasyon ilişkisine bakacak olursak (Tablo 3.3.); TPC değerleri % asitlik, pH , DPPH, TFC, TAC, ABTS, FRAP , fruktoz ve glukoz ile pozitif güçlü korelasyon oluştururken, L renk değeri ve sakkaroz ile negatif güçlü korelasyon oluşturmaktadır. HMF ve a değeri ile pozitif zayıf korelasyon, Briks, ΔE^* ve b renk değerleri ile negatif zayıf korelasyon oluşturmıştır.

Toplam fenolik madde içeriği (TPC) ile toplam antioksidan kapasite (TAC) ilişkisine bakıldığında Tablo 3.3'te görüldüğü gibi korelasyon matris değeri 0.75'dir. Yani yapılan bu çalışmada nar ekşilerinin toplam fenolik madde içeriği değeri arttığında toplam antioksidan kapasite değerinin artacağı ortaya konulmuş olup, toplam antioksidan kapasitesi ile toplam fenolik içeriği arasında kuvvetli pozitif bir korelasyon olduğu belirlenmiştir.

Toplam fenolik madde içeriği (TPC) ile DPPH ilişkisine bakıldığında Tablo 3.3'te görüldüğü gibi korelasyon matris değeri 0.71'dir. Bu çalışmada nar ekşilerinin toplam fenolik madde içeriği değeri arttığında DPPH değerinin artacağı ortaya konulmuş olup, toplam fenolik içeriği ile DPPH arasında kuvvetli pozitif bir korelasyon olduğu belirlenmiştir.

Toplam fenolik madde içeriği (TPC) ile demir indirgeme kapasitesi (FRAP) ilişkisine bakıldığında Tablo 3.3'te görüldüğü gibi korelasyon matris değeri 0.95'tür. Yani yapılan bu çalışmada nar ekşilerinin toplam fenolik madde içeriği arttığında demir indirgeme kapasite değerinin artacağı ortaya konulmuş olup, toplam fenolik madde içeriği ile demir indirgeme kapasite değeri arasında kuvvetli pozitif bir korelasyon olduğu belirlenmiştir.

Toplam fenolik madde içeriği ile HMF ve a renk değerleri ilişkisine bakıldığında, Tablo 3.3'te görüldüğü gibi korelasyon matris değerleri 0.09 olarak belirlenmiştir. Sonuç olarak bu çalışmada toplam fenolik madde içeriğinin artması veya azalması ile HMF ve a renk değerlerinin fazla bir değişim göstermeyeceği ortaya konulmuş olup, toplam fenolik madde içeriği ile HMF ve a renk değeri arasında korelasyon olmadığı tespit edilmiştir.

Fenolik bileşikler; bitkilerin ikincil metabolizma ürünleri olarak nitelendirilen, bitkilerde en yaygın olarak bulunan maddeler grubu olup, bununla birlikte günümüzde birçok fenolik bileşiğin yapısı tanımlanmıştır. Fenolik bileşikler bitkilerin meyve, çiçek, tohum, dal, gövde ve yaprak kısımlarında bulunabilmektedirler (Bilaloğlu ve Harmandar, 1999).

Genellikle fenolik bileşikler iki grup adı altında incelenirler; fenolik asitler ve flavonoidler olarak incelenirler. Meyvelerin, sebzelerin ve bitkisel çayların yapılarında doğal olarak bulunan polifenolik antioksidanlar "Flavonoidler" olarak tanımlanmaktadır. Fenolik

bileşiklerin bazıları genellikle ağızda buruk ve acımsı tat bırakırlar. Bir kısmı da meyvelerde renk yani ton değişimine neden olmaktadır. Meyve ve sebzelerin işlenmesi sırasında örnek verecek olursak incelediğimiz nar ekşisinin üretim esnasında ısıtma işleminin fazla yapılması sonucu üründe enzimatik esmerleşme meydana gelmesi ve renginin siyaha dönüşmesi gibi olaylara da neden olabilmektedir. Bu sebeplerden dolayı fenolik madde içeriği pekmez, bal, nar ekşisi vb gibi gıda ürünlerinde incelenmesi gereken önemli bir parametredir (Cemeroğlu, 2007).

Nar ekşisi, nar sosu, pekmez, reçel, marmelat, vb. ürünlerin işlenmesi esnasında hammadde hücre yapısı değişime uğramakta ve hücre geçirgenliği artmaktadır. Hücre yapısı bozulduğu ve geçirgenliği arttığı için bu ürünlerin işlenmesi sırasında enzimatik olmayan oksidasyona maruz kalmakta ve artış meydana gelmekte, bu durum da toplam fenolik madde içeriğinin azalmasına neden olmaktadır (Patras ve vd., 2011).

Nar ekşisi özellikle içerdiği fenolik bileşiklerden ötürü antioksidan kaynağı olarak bilinmekte ve antimikrobiyal etki göstermektedir. Tüm bu etkiler neticesinde sağlık üzerinde birçok olumlu etkileri gözlenlenmiş olup fonksiyonel bir gıda ürünü olarak nitelendirilebilir. Nar meyvesi içerdiği polifenol bileşiklerden dolayı çoğu gıda ürünlerinde aroma maddesi olarak kullanılmaktadır. Ayrıca polifenol bileşiklerin gıda ürünlerinde kullanımlarının diğer bir sebebi ise düşük yoğunluklu lipoprotein oksidasyonunu inhibe edici, hipertansiyonu ve kalp damar hastalıklarını önleyici, antimutajenik ve antikanserojenik etki göstermeleri nedeniyle sağlık açısından da oldukça yararlı bileşikler olduğu belirtilmektedir. (Hollman vd., 2002).

Bayazit vd. (2016), ticari olarak piyasaya sunulan nar ekşisi örneklerinde (metanol ile ekstrakte edilmiş) toplam fenolik madde miktarını 118.28-828.15 mg GAE/g olarak, İncedayı vd. (2010) ülkemizde ticari olarak satışa sunulan nar ekşilerinin toplam fenolik madde miktarını 551.61-9695.17 mg GAE/kg arasında tespit etmiştir. Yılmaz vd. (2007), nar ekşilerinde toplam fenolik madde miktarını 52.6 mg GAE/g olarak, Öztan (2006), incelediği nar ekşisi örneğinin (%95'lik etanol ile ekstrakte edilmiş) toplam fenolik miktarını 2.74 mg GAE/g olarak tespit etmiştir.

Baysal (2019) yapmış olduğu çalışmada nar suyunda durultma işleminin nar meyvesinin toplam fenolik madde içeriğine etkisini araştırmış olup, ham nar suyunun toplam fenolik madde miktarını 3849.51 ± 10.30 mg GAE/L meyve suyu olarak bulurken, durultulmuş nar meyve suyunun toplam fenolik maddde miktarını ise 3302.45 ± 35.50 mg GAE/L meyve suyu olarak tespit etmiştir. Durultma işlemi sonrası toplam fenolik madde içeriğinde meydana gelen

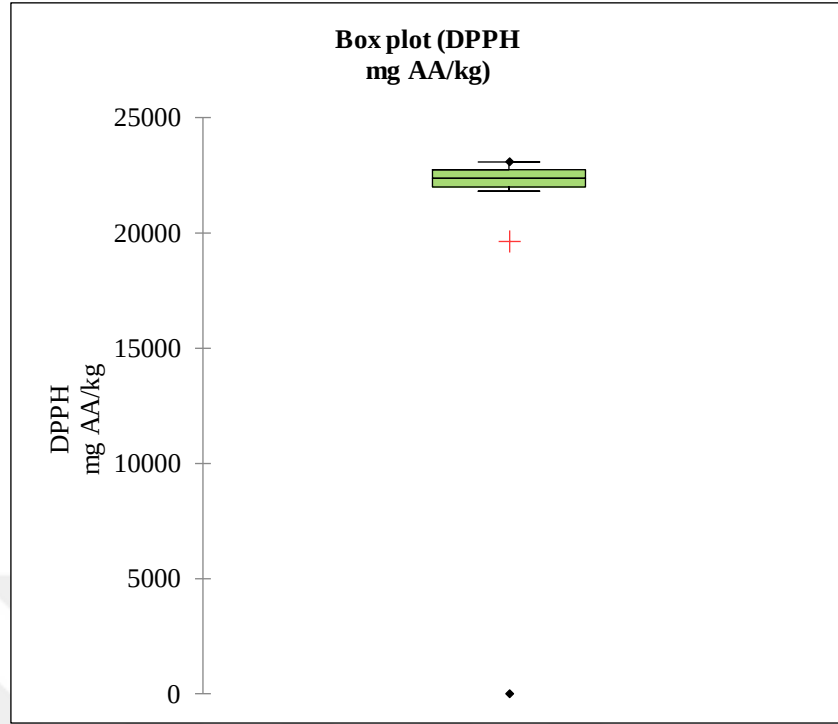
değişimi tespit etmiş için t testi uygulamış ve anlamlı bir sonuç çıkarmıştır. Bu sonuca göre durultma işleminin durultulmamış nar suyunda yaş bazda değerler göz önünde bulundurarak durultma ile açık atmosfer ve vakum altında koyulaştırma ile nar ekşisi elde edilmesinin toplam fenolik madde miktarının içeriğine, açık atmosferde koyulaştırmada yani açık atmosferde ısıtma işlemi uygulanması sonucunda % 116.99, vakum altında koyulaştırma işleminde ise %130.45 arttırıcı etkisi olduğunu saptamıştır.

Vatansever (2018) yapmış olduğu çalışmada nar ekşisi, nar ekşili sos, nar reçelinin toplam fenolik madde miktarını 31.40-2061.10 mg GAE/100 g SÇKM arasında tespit etmiştir. İncelediği nar ekşilerinin bir tanesinin diğer nar ekşisi örneğinden toplam fenolik madde miktarı bakımından yaklaşık 7 kat fazla olduğunu bulmuştur. Bu farklılığın ticari nar ekşisi firmalarının kullandığı nar meyvesinin yani hammaddenin farklı olması ve ısıtma işlem parametreleri olduğunu belirtmiştir.

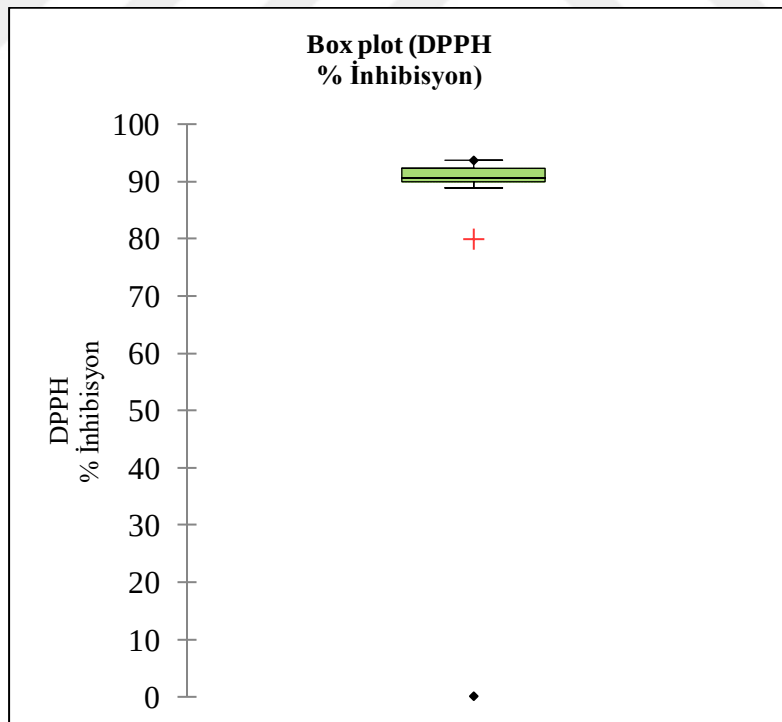
Yapılan bu tüm çalışmalar sonucunda incelediğimiz nar ekşilerinin toplam fenolik madde içeriği N15 ve N10 numaralı nar ekşisi örnekleri hariç hem TSE 12720 nar ekşisi standardına uygun olup, hem de önceki çalışmalarla benzerlik göstermektedir.

3.3.2. Nar Ekşisi Örneklerinin DPPH (2,2-difenil-1-pikrilhidrazil) İçeriği

DPPH radikali (2,2-difenil-1-pikrilhidrazil) doğal olmayan kararlı radikal olup antioksidan aktivite analizlerinde standart olarak kullanılmaktadır. Deney, belirli derişimde hazırlanan antioksidan çözeltisinin içerisinde belirli miktarda bulunan DPPH çözeltisi ile karıştırılması ve DPPH radikalinden elektron transferinin inhibisyonunun ölçülmesi esasına dayanır. Tablo 3.4'te nar ekşisi örneklerinin DPPH miktarları mg AA/kg ve % inhibisyon cinsinden verilmiştir. Örnekler 3 tekerrürlü olarak çalışılmıştır. Şekil 3.14 ve 3.15 'de nar ekşisi örneklerinin DPPH değerlerinin kutu grafiği verilmiştir.



Şekil 3. 14. DPPH (mg AA/kg) değerine ait kutu grafiği



Şekil 3. 15. DPPH (% İnhibisyon) değerine ait kutu grafiği

Şekil 3.14’de DPPH mg AA/kg değerlerine ait kutu grafiğine göre; nar ekşisi örneklerinin minimum ve maksimum DPPH değerleri 10.35-23071.66 mg AA/kg olarak tespit

edilmiştir. Bu analize ait kutu grafiğinin birinci kuartili 21994.88 iken, üçüncü kuartili ise 22732.82 mg AA/kg olarak tespit edilmiştir. Kutu grafiğinin medyanı 223342.28 mg AA/kg olarak tespit edilirken, örneklerin standart sapması ise 7418.25 mg AA/kg olarak tespit edilmiştir. Nar ekşisi örneklerinde DPPH mg AA/kg değerinin en çok görüldüğü nar ekşisi numunesi N14 numaralı nar ekşisi örneği iken, en düşük DPPH mg AA/kg içeriğine sahip örnek ise N15 numaralı nar ekşisi örneği olmuştur. Şekil 3.15’de DPPH değerinin % inhibisyon cinsine ait kutu grafiğine göre; nar ekşisi örneklerinin minimum ve maksimum DPPH % inhibisyon değerleri 0.04-93.70 olarak tespit edilmiştir. % inhibisyon değerlerine ait kutu grafiğinin birinci kuartili 89.95 iken, üçüncü kuartili 92.25 olarak tespit edilmiştir. Medyan ve standart sapması sırası ile 90.55 ve 30.19 olarak tespit edilmiştir. Nar ekşisi örneklerinde en yüksek DPPH % inhibisyon içeriğine sahip numune N16 numaralı nar ekşisi örneği olmuştur. En düşük örnek ise N15 numaralı nar ekşisi örneği olmuştur.

Yaptığımız çalışmada nar ekşisi örneklerinin DPPH değerleri ile diğer analizlerin korelasyon ilişkisine bakacak olursak; Tablo 3.3’te DPPH analiz değerleri; TPC, TFC, TAC, ABTS, FRAP, fruktoz, glukoz, pH ve % asitlik ile pozitif güçlü korelasyon oluşturmuştur. DPPH değerleri briks ve sakkaroz ile negatif güçlü korelasyon oluşturmuştur. DPPH değerleri HMF, L ve ΔE değerleri ile herhangi bir korelasyona rastlanılmamıştır.

DPPH analiz değerleri ile ABTS analiz değerleri ilişkisine bakıldığında DPPH mg AA/kg ve ABTS mg AA/kg korelasyonu 0.99 olarak tespit edilmiştir. Aynı şekilde bu değerlerin % inhibisyon değerlerinin korelasyonunda 0.99 olarak tespit edilmiştir. Bu durum DPPH ve ABTS arasında pozitif güçlü bir korelasyon olduğunu gösterir. Yani yapılan bu çalışmada nar ekşisi örneklerinin DPPH değerinin arttığında, nar ekşisi örneğinin ABTS miktarında artacağı anlamına gelmektedir.

DPPH analiz değerlerinin antioksidan analizleri ile ilişkisine bakıldığında antioksidan analizleri ile yani TPC, TFC, TAC, FRAP analizlerinin değerleri ile pozitif güçlü korelasyon oluşturduğu gözlemlenmiştir. DPPH değeri artarsa bu değerlerin artacağı, DPPH değerleri azalması durumunda ise bu değerlerinde azalacağı anlaşılmaktadır.

DPPH analiz değerlerinin briks ve sakkaroz ile ilişkisine bakıldığında ise; DPPH ve briks değerlerinin korelasyon değeri -0.42 iken, sakkaroz ile korelasyon değeri ise -0.96 olup negatif güçlü bir korelasyon saptanmıştır. Yani nar ekşisi örneklerinde DPPH değerleri artarken briks ve sakkaroz değerinin azalacağı, DPPH değerleri azalırken de brikse ve sakkaroz değerlerinin artacağı gözlemlenmiştir. Bu olayı incelediğimiz nar ekşisi örneklerinde sakkaroz miktarı üzerinde değerlendirip örnekleme yapacak olursak; N10 ve N15 numaralı

nar ekşisi örneklerinde haricinde hiçbir nar ekşisi örneğinde sakkaroz içeriğine rastlanılmamıştır. Sakkaroz içeriğine rastlanılan nar ekşisi N10 ve N15 numaralı örneklerin DPPH değerleri ve antioksidan değerleri oldukça düşük seviyede rastlanılmıştır. Bu olayın tam tersi durumunda yani sakkaroz içeriğine rastlanılmayan nar ekşisi örneklerinde ise antioksidan kapasiteleri oldukça yüksek seviyede bulunmuştur.

Yaptığımız DPPH analizi sonucunda diğer analizlerdeki gibi yine N15 ve N10 numaralı nar ekşisi örnekleri diğer nar ekşisi örneklerinden oldukça düşük seviyede neredeyse yok denecek kadar az oranda tespit edilmiştir. Bu durum yapılan istatistiksel testler sonucunda da N10 ve N15 numaralı nar ekşisi örneklerinin diğer nar ekşisi örneklerinden istatistiksel olarak farklı olduğu tespit edilmiştir ($p < 0.0001$). Bu durum N15 ve N10 numaralı nar ekşisi örneklerinin hammaddelerinden veya üretim prosesinden kaynaklanabilir. Yüksel ısı işlem veya kötü depolama şartlarından dolayı % inhibisyon değerleri ve antioksidan aktivitelerinin düşük çıkmasının sebebini buna bağlayabiliriz. Ayrıca analiz esnasında uygulanan ekstraksiyon yöntemi, ekstraksiyonda kullanılan çözücü çeşidi gibi analize dayalı özelliklerin yanı sıra, ürün özellikleri ve hammadeden de kaynaklanabilir. Düşük çıkmasının en önemli sebebi ise N10 ve N15 numaralı nar ekşisi örneklerinin sakkaroz içermesidir. Sonuç olarak analiz sonucunda bir örneğin % inhibisyon ve DPPH mg AA/kg değeri ne kadar yüksek ise o örneğin antioksidan içeriği o kadar yüksek olduğu anlaşılmaktadır.

Akpınar-Bayazit vd., (2016) ticari olarak üretilen nar ekşisi örneklerinde (metanol ile ekstrakte edilmiş) antioksidan kapasiteyi DPPH yöntemiyle 560.23-1885.23 $\mu\text{mol TE/g}$ aralığında tespit etmiştir. Bu çalışmada nar ekşisi ve soslarının antioksidan kapasite değerleri (DPPH yönteminde) 1.25-70.10 $\mu\text{mol TE/g}$ örnek arasında değişmektedir. Bu sonuçlardan sadece en yüksek antioksidan kapasiteye sahip nar ekşisi 2 örneği DPPH yönteminde (70.10 $\mu\text{mol TE/g}$ örnek) olduğu görülmektedir. Öztan (2006), incelediği nar ekşisi örneğinin (% 95 etanol:1.5 N HCl (85:15) ile ekstrakte edilmiş) antioksidan kapasitesini DPPH yöntemiyle 54.8 $\mu\text{mol TE/g}$ olarak saptamıştır.

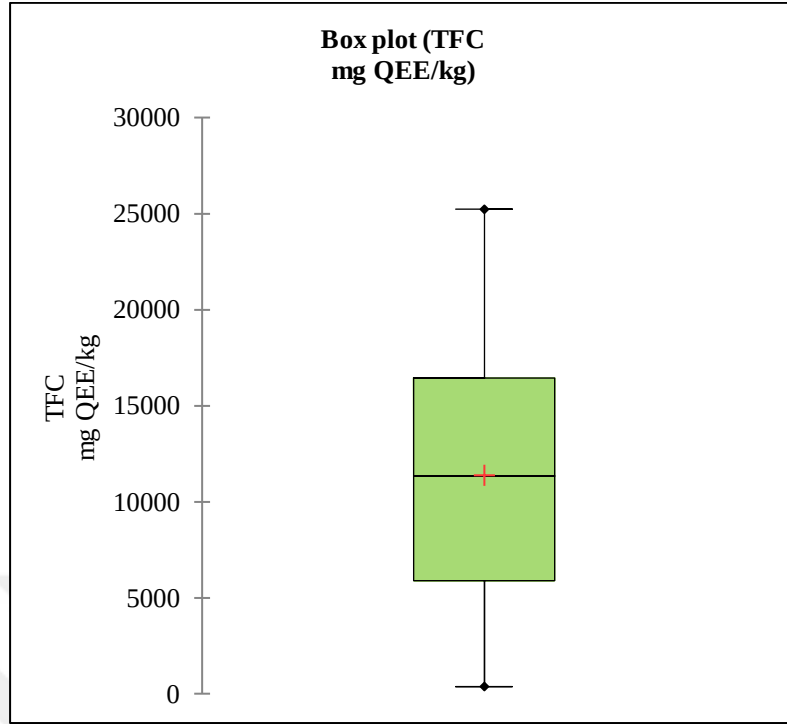
İnsan vücudunu serbest oksijen radikallerine karşı korumada doğal ve fenolik bileşiklerce zengin meyve ve sebze ürünlerinin tüketiminin yararlı olduğu bilinmektedir. Doğal antioksidan kaynakları; sert kabuklu meyveler, şifalı bitkiler, çaylar, tahıllar, hububatlar, sebzeler, proteinler, enzimler olarak sayılabilmektedir. Nar meyvesi ve nar meyvesinden elde edilen nar ekşisi ürünüde fenolik bileşiklerce oldukça zengin bir gıda ürünüdür. Son dönemde araştırmacılar genellikle flavonoidler, fenoller, kateşinler, fenolik asitler gibi çeşitli antioksidanları içeren bitki özleri kadar iyi olan tokoferoller, karotenoidler

ve C vitamini üzerine yoğunlaşmaktadırlar (Ak, 2006). Maliyet açısından doğal antioksidanlar yerine sentetik oksidanlar çok uzun süredir kullanılmaktadır. Fakat sentetik antioksidanların insan sağlığına zararlı toksik etki bırakabileceği ve kanser hastalığı gibi hastalıklara neden olabileceği son zamanlarda yapılan araştırmalar sonucunda saptandıktan sonra bazı ülkelerde sentetik antioksidanların kullanımına sınır hatta tamamen kullanımına yasak getirilmiştir. Bu olay sonucunda da artık doğal kaynaklı antioksidanlara yönelim artmış ve bu alandaki akademik çalışmalar yoğunlaşmıştır. Araştırmalar sonucunda da antioksidanların insan sağlığına yönelik faydaları saptandıktan sonra antioksidan içeren gıdalar fonksiyonel gıda olarak nitelendirilmiştir. Bu fonksiyonel gıdalar genellikle antioksidanlardan, fitokimyasallardan ve liflerden oluşmaktadır. Fitokimyasallar özellikle meyve ve sebzelerde önemli düzeyde bulunurken, insan vücudundaki serbest radikallerle birleşerek hücreleri zararlı radikallerin saldırısından korumaktadır. Bu yönde yapılan çalışmalar, meyve ve sebzelerle beslenmekle kalp hastalıkları, bağırsak, mide kanserleri, şeker hastalığı ve yaşlanma ile oluşan hastalıkların önlenmesi arasında doğrusal bir ilişki olduğunu göstermektedir (Çalimli 2003). Nar ekşisi de bileşiminde yüksek miktarda fenolik bileşik içermektedir, bu sebepten dolayı serbest radikal temizleme aktivitesi oldukça yüksektir. Nar meyvesi ve nar ekşisi fonksiyonel gıda olarak değerlendirilebilecek iyi bir gıda ürünüdür.

3.3.3. Nar Ekşisi Örneklerinin Toplam Flavonoid Madde İçeriği

Toplam flavonoid madde içeriği analizinde flavonoid madde miktarı kateşin eş değeri olarak verilmiştir (Tablo 3.4.). Toplam flavonoid madde tayini kateşin kalibrasyon denkleminde yararlanılarak hesaplanmıştır. Her numune için 3 paralel tekrar yapılmış ve sonuçların ortalaması alınmıştır.

Toplam flavonoid madde içeriğine ait değerlerin kutu grafiği Şekil 3.16’te verilmiştir. Nar ekşisi örneklerinin TFC madde içeriğine ait minimum ve maksimum değerleri sırasıyla 367.76-25230.20 mg QEE/kg olarak tespit edilmiştir. TFC madde içeriğine ait kutu grafiğinin ilk kuartili 5876.78 mg QEE/kg olarak tespit edilirken, üçüncü kuartili ise 16454.40 mg QEE/kg olarak tespit edilmiştir. Toplam fenolik madde içeriğine ait değerlerin medyanı ise 11332.75 mg QEE/kg olarak bulunurken, standart sapması ise 6695.65 mg QEE/kg olarak belirlenmiştir. 16 tane geleneksel olarak üretilen nar ekşilerinin TFC içeriklerinin ortalama değeri ise 11398.53 mg QEE/kg olarak tespit edilmiştir.



Şekil 3. 16. TFC değerlerine ait kutu grafiği

Tablo 3.4’de görüldüğü üzere en yüksek toplam flavonoid madde içeriği N2 numaralı nar ekşisi örneğinde rastlanılmıştır. En düşük flavonoid madde içeriği ise N10 numaralı nar ekşisi örneğinde rastlanılmıştır. Yapılan PCA temel bileşenler istatistiksel analizinin değerlendirilmesi sonucunda örnekler arasında flavonoid madde içeriği arasında farklılıklar olduğu tespit edilmiştir ($p < 0.05$).

Öztan (2006) yapmış olduğu çalışmada mor havuç suyu konsantresi, şalgam, nar suyu ve nar ekşisi ürünlerinin toplam antioksidan özelliklerini incelemiş ve flavonoid miktarlarını 510 nm absorbansta sırasıyla 0.12 mg EK/g, 0.20 mg EK/g, 0.14 mg EK/g, 0.05 mg EK/g olarak tespit etmiştir. Standart flavonoid olarak epikateşin kullanmıştır.

Yaptığımız çalışmada nar ekşilerinin toplam flavonoid madde içeriklerinin diğer analizlerin değerleri ile korelasyon ilişkisine bakacak olursak; (Tablo 3.3.) TFC analiz değerlerinin, TPC, ABTS, DPPH, FRAP, TAC, fruktoz, glukoz, % asitlik ve pH ile pozitif güçlü korelasyonu olduğu tespit edilmiştir. L renk değeri ve sakkaroz değerleriyle ise negatif güçlü korelasyona sahip olduğu tespit edilmiştir. En güçlü pozitif korelasyonu FRAP ve TPC ile sırasıyla 0.87 mg FESO₄ ve 0.87 mg GAE/kg olarak tespit edilmiştir. En güçlü negatif korelasyonu ise sakkarozla -0.50 % m/m olarak tespit edilmiştir. En düşük toplam flavonoid madde içeriğine sahip N10 ve N15 numaralı nar ekşisi örneklerinin flavonoid içeriklerinin düşük çıkmasının nedenleri, kullanılan hammaddenin türünün farklı olması, ısıtıl işlem

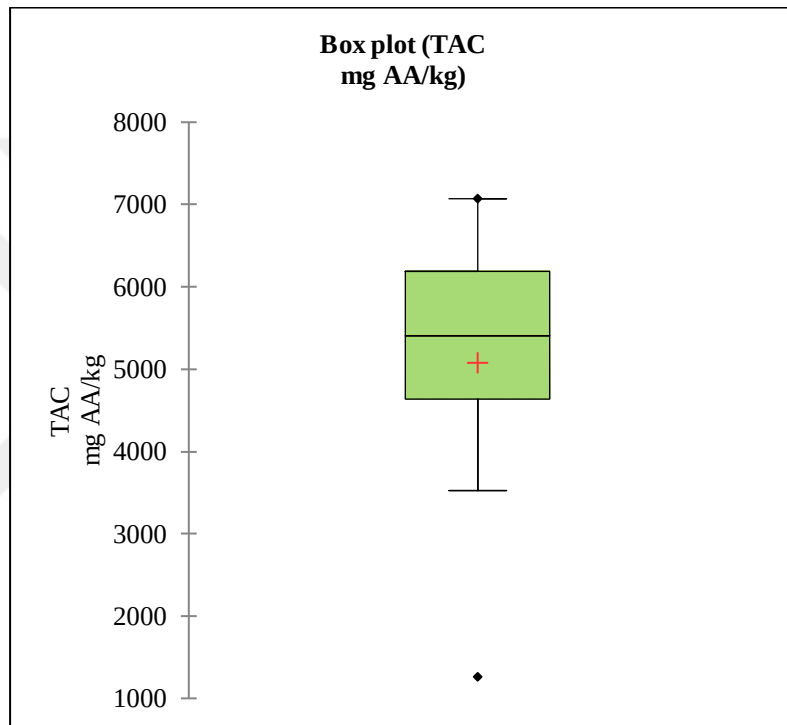
parametrelerinin farklı uygulanması, depolanma koşullarının kötü olması, ve en önemlisi de N10 ve N15 numaralı nar ekşisi örneklerinde sakkaroz içeriğine rastlanılmasıdır. Sakkaroz içeriği antioksidan değerleri ile negatif güçlü bir korelasyona sahiptir. Dolayısıyla sakkaroz içeriği artınca toplam flavonoid içeriği de azalmıştır. Diğer önemli bir sebep ise N10 ve N15 numaralı nar ekşisi örneklerinin ısıtma işlemi uygulanma sürelerinin açık kazanda yüksek sıcaklıklara kadar çıkması sonucu, üründe yüksek düzeyde enzimatik esmerleşme reaksiyonlarının oluşması sonucunda HMF miktarının artmasına dayanır. HMF miktarı Toplam fenolik madde miktarıyla negatif bir korelasyona sahiptir. Dolayısıyla N10 ve N15 numaralı nar ekşisi örneklerinde HMF miktarı yüksek düzeyde çıkınca toplam flavonoid miktarının düşük çıkmasına neden olmuştur.

3.3.4. Nar Ekşisi Örneklerinin Toplam Antioksidan Kapasite İçeriği

Nar ekşisi örneklerinin toplam antioksidan kapasite değerleri (TAC) Tablo 3.4'te verilmiştir. Şekil 3.17'da nar ekşisi örneklerinin toplam antioksidan kapasite (TAC) değerlerine ait kutu grafiği verilmiştir. Nar ekşisi örneklerinin TAC değerlerinin minimum ve maksimum değerleri 1266.40-7070.30 mg AA/kg olarak tespit edilmiştir. Kutu grafiğinin birinci kuartili 4640.82 mg AA/kg iken, üçüncü kuartili ise 6191.21 mg AA/kg olarak tespit edilmiştir. Nar ekşisi örneklerinin ortalama toplam antioksidan kapasite değeri 5081.36 mg AA/kg olarak belirlenmiştir. Kutu grafiğinin medyanı 5410.01 mg AA/kg iken, örneklerin standart sapması ise 1667.87 mg AA/kg olarak tespit edilmiştir. Tablo 3.4'te verilen nar ekşisi örneklerinin toplam antioksidan kapasite değerlerine bakıldığında en yüksek toplam antioksidan kapasite değerine sahip olan örnek N12 numaralı nar ekşisi örneği olmuştur. İncelediğimiz nar ekşisi örneklerinin toplam antioksidan kapasite (TAC) değerleri genel olarak yüksek düzeyde tespit edilmiştir. Nar ekşisi örneklerinin antioksidan aktivitesi oldukça yüksek olup, antioksidan aktivitesinin yüksek değer göstermesinin sebebi ise tamamen nar ekşisinin hammaddesinin yani nar meyvesinin cinsi ve yetiştiği bölgeye dayanmaktadır. Ayrıca ısıtma işlem uygulamasının diğer örneklerden daha doğru koşullarda uygulanması ve depolanma sürecinin daha iyi şartlarda sağlanması da antioksidan aktivite değerinin yüksek çıkmasına neden olabilir. Hammadde olan nar meyvesinin içerdiği yüksek fenolik bileşiklerde antioksidan değerlerinin yüksek çıkmasına neden olabilir. Geleneksel olarak üretilen 16 adet nar ekşisi örneklerinden N10 ve N15 numaralı nar ekşisi örneklerinde ise toplam antioksidan kapasite (TAC) değerleri diğer örneklere göre oldukça önemli düzeyde düşük miktarda tespit

edilmiştir. N15 ve N10 numaralı nar ekşisi örneklerinin toplam antioksidan kapasite (TAC) değerleri , diğer nar ekşisi örneklerinin toplam antioksidan kapasite (TAC) değerleri ile arasında yapılan istatistiksel test sonucunda istatistiksel olarak önemli düzeyde farklı olduğu tespit edilmiştir ($p<0.0001$).

Bunun nedeni hammaddenin farklılığı, ısıtıl işlemin doğru uygulanmaması ve uzun sürede uygulanması, N15 ve N10 numaralı örneklerin şeker analizlerinde sakkaroz içeriğine rastlanılması da antioksidan aktivite değerlerinin düşük çıkmasına neden olmuştur.



Şekil 3.17. TAC değerlerine ait kutu grafiği

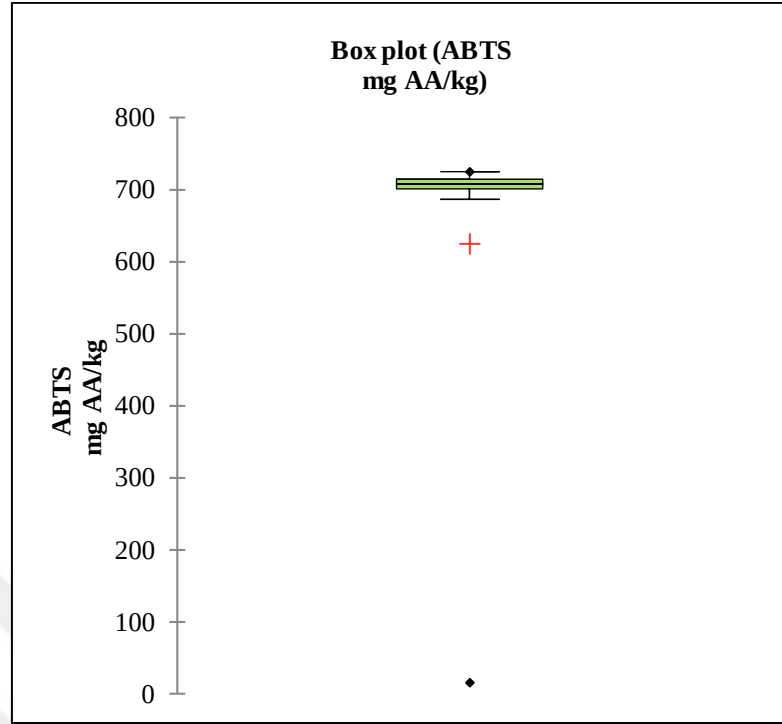
Toplam antioksidan kapasite değerleri ile nar ekşisi örneklerinde incelenen diğer analizlerin değerlerinin korelasyon ilişkisine bakıldığında (Tablo 3.3) TAC değerleri ile TPC, DPPH, TFC, ABTS, FRAP, fruktoz, glukoz, % asitlik, pH ve HMF değerleri ile arasında pozitif güçlü korelasyon tespit edilmiştir. TAC değerleri ile briks, sakkaroz değerleri arasında ise negatif güçlü korelasyon tespit edilmiştir.

Toplam antioksidan kapasite değerleri (TAC) ile DPPH ve ABTS değerleri arasında 0.859 olarak en yüksek pozitif güçlü korelasyon tespit edilmiştir. Bu durumu özetleyecek olursak toplam 16 adet nar ekşisi örneklerinin değerlerinde TAC değerleri artınca, DPPH ve ABTS değerlerinin de artacağını gözlemledik. Tam tersi durumda TAC değerleri azalınca ise DPPH ve ABTS değerleri de azalacaktır.

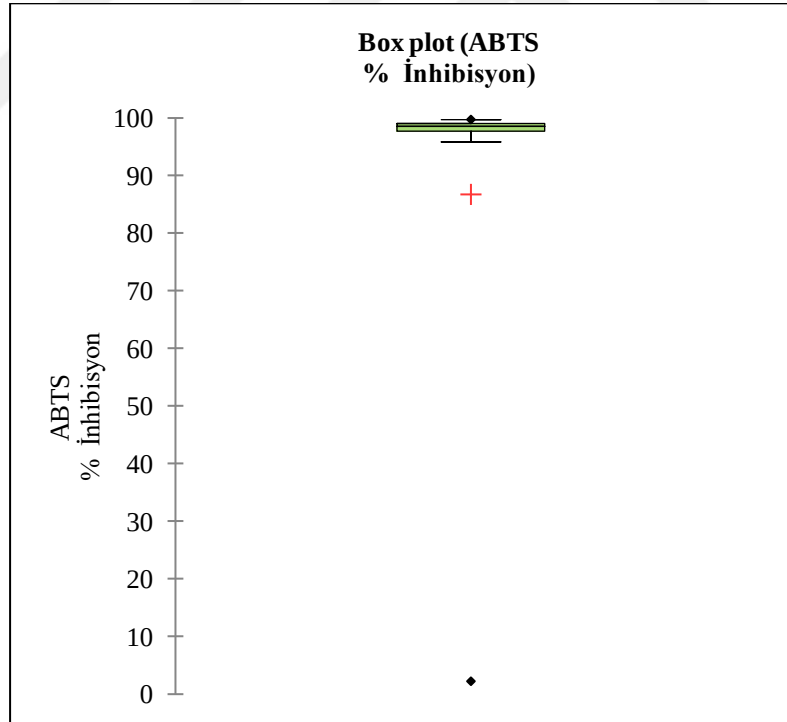
Toplam antioksidan kapasite değerleri (TAC) ile briks ve sakkaroz değerleri arasında tespit edilen korelasyon değerleri sırasıyla -0.53 ve -0.82 olarak tespit edilmiştir. Bu durum TAC değerleri nar ekşisi örneklerinde artarken, briks ve sakkaroz değerleri azalacağı anlamına gelmektedir. TAC değerleri azalırken, briks ve sakkaroz içerikleri artacağı anlamına gelir. Yani TAC değerleri ile briks ve sakkaroz arasında negatif gl korelasyon vardır. İncelediğimiz nar ekşisi örneklerinde N10 ve N15 numaralı nar ekşisi örneklerinin TAC değerlerinin düşük çıkmasının sebebi, bu iki numunenin briks değerlerinin yüksek düzeyde olması ve sakkaroz iğeriğine rastlanması nedenlerden birisidir. Diğer nedenlerden bahsedecek olursak kullanılan hammaddenin cinsi, olgunluğu gibi faktörlerde toplam antioksidan kapasite değerlerini etkileyebilir. Antioksidan aktivite bitkinin, meyvenin yetiştiği iklim, toprak stres koşulları gibi faktörlerden ve uzun süre depolanan nar ekşilerinin depolama koşullarından etkilenebilir. Aynı meyvenin eşitleri arasında bile antioksidan aktivite farklılıkları görülebilir. Ayrıca nar ekşisinin hammaddesi olan nar meyvesinin iğerdiği fenolik bileşiklerinde oranlarının farklı olması da antioksidan aktiviteyi etkileyebilir.

3.3.5. Nar Ekşisi rneklerinin ABTS (% İnhibisyon ve mg AA/kg) Radikal Süpürücü Etki Tayini Değerleri

Bu metotta nar ekşisi örneklerinin antioksidan kapasitesi ABTS^{•+} radikal katyonunu yakalama kabiliyetine göre ölçülmüştür. ABTS^{•+} ve nar ekşisi örneklerinin zelteleri hazırlanıp 120 dk karanlıkta bekletildikten sonra zeltelerin absorbans 734 nm’de spektrofotometrik olarak ölçülmüştür. şekil 3.18 ve 3.19’de nar ekşisi örneklerine ait ABTS radikal katyonu süpürücü etki tayinine ait kutu grafiği verilmiştir.



Şekil 3.18. ABTS (mg AA/kg) değerine ait kutu grafiği



Şekil 3.19. ABTS (% inhibisyon) değerine ait kutu grafiği

Nar ekşisi örneklerinin ABTS mg AA/kg değerlerine ait Şekil 3.18'deki kutu grafiğine bakıldığında 16 adet geleneksel olarak üretilen nar ekşisi örneklerinin minimum ve maksimum değerleri sırasıyla 15.55-724.80 mg AA/kg olarak tespit edilmiştir. Bu kutu

grafiğinin birinci kuartili 701.57 mg AA/kg iken, üçüncü kuartili ise 714.28 mg AA/kg olarak tespit edilmiştir. Kutu grafiğinin medyanı 707.75 mg AA/kg iken, standart sapması ise 223.31 mg AA/kg olarak belirlenmiştir. Nar ekşisi örneklerinin ortalama ABTS mg AA/kg değeri ise 625.02 mg AA/kg olarak tespit edilmiştir.

Nar ekşisi örneklerinin ABTS % inhibisyon değerlerine ait Şekil 3.19'deki kutu grafiğine bakıldığında ise örneklerin minimum ve maksimum % inhibisyon değerleri sırasıyla % 2.150- % 99.710 olarak tespit edilmiştir. Bu kutu grafiğinin birinci kuartili % 97.67 iken, üçüncü kuartili ise % 99.00 olarak tespit edilmiştir. Kutu grafiğinin medyanı % 98.57 iken, standart sapması ise 30.86 olarak tespit edilmiştir. Örneklerin ortalama ABTS % inhibisyon değerleri ise 86.78 olarak belirlenmiştir.

Tablo 3.3'te verilen nar ekşisi örneklerinin fizikokimyasal analizlerine ait korelasyon matriksinde ABTS % inhibisyon ve ABTS mg AA/kg değerlerinin diğer analizlerle ilişkisine bakıldığında; TPC, TAC, DPPH, FRAP, TFC, Fruktöz, Glukoz, % asitlik ve pH ile pozitif güçlü korelasyon ilişkisi saptanırken, briks ve sakkaroz değerleri ile negatif güçlü korelasyon tespit edilmiştir.

İncelediğimiz çalışmada en yüksek ABTS mg AA/kg içeriğine sahip nar ekşisi örneği N9 numaralı nar ekşisi örneği olup, en düşük ABTS mg AA/kg içeriğine sahip olan nar ekşisi örneği ise N10 ve N15 numaralı nar ekşisi örnekleri olmuştur. Tüm nar ekşisi örneklerinin ABTS mg AA/kg değerleri 700.00 mg AA/kg değeri üzerinde tespit edilirken, N10 ve N15 numaralı nar ekşisi örneklerinde ise bu değer sırasıyla 15.90 ve 59.33 mg AA/kg olarak tespit edilmiştir. N10 ve N15 numaralı nar ekşisi örneklerinin yapılan istatistiksel analiz sonuçlarına göre diğer örnekler arasında istatistiksel olarak farklı olduğu, diğer nar ekşisi örneklerinin ise kendi aralarında benzerlikler olduğu tespit edilmiştir ($p < 0.0001$). N10 ve N15 numaralı nar ekşisi örnekleri ile diğer örnekler arasında antioksidan değerler arasında gözle görülür bir fark vardır. Diğer analizlerdeki gibi bu örneklerin diğer nar ekşisi örneklerinden daha düşük seviyede ABTS mg AA/kg içeriğinin tespit edilmesinin ana sebebi bu örneklerin sakkaroz içermesidir. Sakkaroz ile briks arasında daha önceki analizlerde belirttiğimiz gibi pozitif güçlü korelasyon ilişkisine rastlanılmıştır. Bunun sonucunda da N10 ve N15 numaralı nar ekşisi örnekleri sakkaroz içerdiği için briks değerleri de artacağından briks yüzdeleri % 75 olarak tespit edilmiştir.

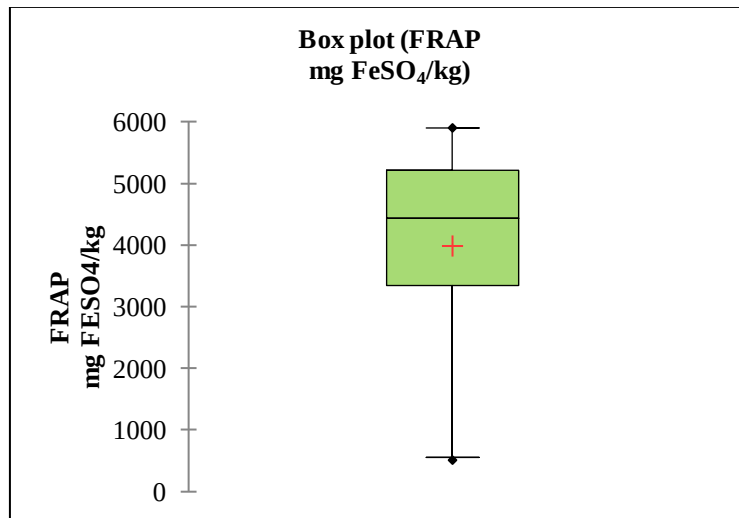
Yapılan çalışmalar incelendiğinde Öztan (2006) yapmış olduğu çalışmada nar ekşisi örneklerinin ABTS % inhibisyonlarını sırasıyla % 100, % 77.17, % 43.12 olarak tespit etmiştir. ABTS mM troluks olarak değerleri ise 3, 2.27 ve 1.22 mM troluks olarak tespit

etmiştir. Bu örneklerin ABTS radikal katyonu yakalama aktivitesinde en etkili olduğu konantrasyonu 200 mg/ml olan konsantrasyon olarak tespit etmişlerdir. Yaptıkları çalışma sonucunda da antioksidan aktivitelerin farklı yöntemlerle karşılaştırılmaması gerektiğini savunmuşlardır.

İncelediğimiz geleneksel olarak üretilen 16 adet nar ekşisi örneklerinde ABTS % inhibisyon ve mg AA/kg değerleri artınca pozitif güçlü korelasyon oluşturduğu TAC, TFC, TPC, DPPH, FRAP, fruktoz, glukoz, pH ve % asitlik değerlerinde artmış olduğu tespit edilmiştir. ABTS % inhibisyon ve mg AA/kg değerleri azaldığında ise bu değerlerinde azalmış olduğu tespit edilmiştir. Negatif güçlü korelasyon oluşturduğu briks ve sakkaroz değerleri ise ABTS mg AA/kg ve % inhibisyon değerlerin artınca bu değerlerin azalmış olduğu tespit edilmiştir. ABTS mg AA/kg ve % inhibisyon değerleri azalınca bu sakkaroz ve briks değerleri artmış olduğu gözlemlenmiştir.

3.3.6. Nar Ekşisi Örneklerinde FRAP (Demir İyonu İndirgeyici Antioksidan Güç) Tayini

Geleneksel olarak üretilmiş 16 adet nar ekşisi örneklerinin FRAP metodu ile antioksidan aktiviteleri Tablo 3.4'te verilmiştir. Nar ekşisi örneklerinin FRAP toplam demir indirgeme yöntemiyle belirlenen antioksidan kapasitelerinin kutu grafiği Şekil 3.20'da verilmiştir. FRAP madde miktarları; FeSO_4 (25.00, 50.50 100, 200 ve 400.00 $\mu\text{g/ml}$) çözeltisi ile elde edilen kalibrasyon grafiğinin doğru denklemi kullanılarak toplam demir indirgeme antioksidan kapasitesi mg FeSO_4 eşdeğeri/kg olarak verildi.



Şekil 3. 20. FRAP değerlerine ait kutu grafiği

İncelediğimiz nar ekşisi örneklerinin hammaddesi olan nar meyvesi bünyesinde barındırdığı yoğun fenolik bileşenlerden dolayı, analiz sürecinde N10 ve N15 numaralı nar ekşisi örnekleri hariç diğer bütün örneklerde seyreltme işlemi yaptık. Çünkü çalıştığımız Shimadzu UV-1800 marka spektrofotometre cihazı 4000 absorbansa kadar ölçüm yapmaktadır. İlk önce seyreltme işlemi yapmadan nar ekşisi örneklerini inceledik ve bunun sonucunda da bu bulguyu tespit ettik. Daha sonra N10 ve N15 numaralı nar ekşisi örnekleri harici diğer bütün örneklerde 0.5 µl çalışma çözeltisi ve 2500 µl saf su ile örneklerde seyreltme işlemi yapılmıştır.

Nar ekşisi örneklerinin FRAP değerlerine ait kutu grafiği incelendiğinde minimum ve maksimum FRAP mg FeSO₄ /kg değerleri sırasıyla 513.91-5896.32 mg FeSO₄/kg olarak tespit edilmiştir. Kutu grafiğinin birinci kuartili 3343.29 mg FESO₄/kg iken, 5203.48 mg FeSO₄/kg olarak tespit edilmiştir. Kutu grafiğinin medyanı 4430.59 mg FeSO₄/kg iken, standart sapması ise 1585.389 olarak tespit edilmiştir. Nar ekşisi örneklerinin ortalama FRAP değerleri ise 3979.667 mg FeSO₄/kg olarak tespit edilmiştir.

Geleneksel olarak üretilen nar ekşisi örneklerinin en yüksek FRAP değeri N6 numaralı nar ekşisi örneği iken, en düşük FRAP değerine sahip nar ekşisi örneği ise , diğer analizlerdeki gibi N10 ve N15 numaralı nar ekşisi örnekleri olmuştur. Bu örneklerde FRAP mg FeSO₄/kg değeri 530.01-593.04 olarak tespit edilmiştir. Bu örneklerin çok düşük seviyede FRAP değerinin içermesinin nedeni N10 ve N15 numaralı nar ekşisi örneklerinde briks miktarının yüksek olması ve sakkaroz içermeleridir. N7 ve N13 değerlerinin FRAP değerleri düşük çıkmasına rağmen diğer nar ekşisi örneklerine göre düşük seviyede tespit edilmiştir. N7- N13 numaralı nar ekşisi örneklerinin FRAP değerleri 2424.52-2801.63 mg FeSO₄/kg olarak tespit edilmiştir. Diğer örnekler ise genellikle 4700-5896 mg FeSO₄/kg olarak tespit edilmiştir. N7 ve N13 numaralı nar ekşisi örneklerinin diğer örneklere göre düşük çıkmasının nedenleri, N13 numaralı nar ekşisi örneğinin briks değerinin TSE 12720 nolu nar ekşisi standardında belirtilen briks değerinin altında çıkmasıdır. Briks değeri en az % 68 olması gerekirken bu değer N13 numaralı nar ekşisi örneğinde % 59 olarak tespit edilmiştir. Ek olarak N13 numaralı nar ekşisi örneğinde fruktoz miktarı, glukoz miktarından düşük seviyede tespit edilmiştir. İncelediğimiz nar ekşisi örneklerinde genellikle fruktoz miktarı, glikoz miktarından daha yüksek seviyede tespit edilmiştir. Nitekim tüm bu nedenlerin N13 numaralı nar ekşisi örneğinin N10 ve N15 numaralı örnek hariç diğer örneklere göre düşük çıkmasının nedeni olmuştur.

Nar ekşisi örneklerinin FRAP toplam demir indirgeme değerleri ile, diğer fizikokimyasal analizler arasındaki ilişkiye bakıldığında Tablo 3.3'te verilen korelasyon matriksinde FRAP toplam demir indirgeme değerleri pH, % asitlik, TPC, TAC, DPPH, ABTS, TFC, fruktoz, glukoz ile pozitif güçlü korelasyona sahip olduğu tespit edilmiştir. Sakkaroz ve L renk değeriyle ise negatif güçlü korelasyon tespit edilmiştir. Bu verileri yorumlayacak olursak FRAP toplam demir indirgeme değerleri örneklerde artarken pozitif güçlü korelasyon tespit edilen değerler TPC, TAC, DPPH, ABTS, TFC, fruktoz, glukoz, pH ve % asitlik değerleri de artış gösterecektir. Tam tersi durumunda FRAP değerleri azalırken de bu değerler azalış gösterecektir. Negatif güçlü korelasyon ilişkisine bakılacak olursa; FRAP değerleri artarken, sakkaroz ve L renk değerleri azalış gösterecek, FRAP değerleri azalırken ise sakkaroz ve L renk değerleri artış gösterecektir.

N10 ve N15 numaralı nar ekşisi örneklerinde sakkaroz değeri tespit edildiği için bu durum FRAP toplam demir indirgeme değerleri ile sakkaroz arasındaki negatif güçlü korelasyon ilişkisinde dolayı sakkaroz miktarı diğer örneklerle göre artmış olduğu için FRAP değerleri etkileyip azaltmış olduğu tespit edilmiştir. Yani sakkaroz içeren numunelerde antioksidan kapasiteler oldukça düşük seviyede tespit edilmiştir.

Çalışmamızda elde edilen FRAP toplam demir indirgeme sonuçları diğer antioksidan yöntemleri ile belirlenen antioksidan aktivite değerleri ile paralellik göstermiştir. Daha önce de belirttiğimiz gibi sadece N10 ve N15 numaralı nar ekşisi örneği ile paralellik göstermemiştir. Bunun nedeni bu örneklerin ısıtma işlem parametreleri, depolama koşulları, hammaddenin türünün farklılığı, örneklerin sakkaroz içermesi ve hammadde olan nar meyvesinin fenolik bileşenlerinin farklı olması gibi durumlar olabilir.

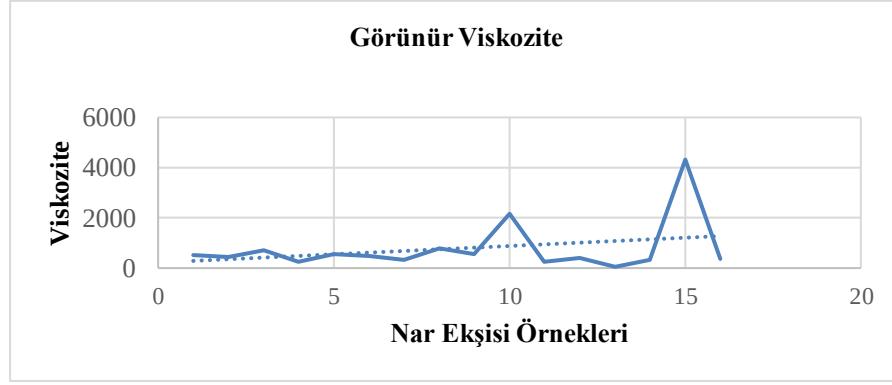
3.4. Nar Ekşisi Örneklerinin Reolojik Özelliklerinin İncelenmesi

Nar ekşisi örneklerine ait reolojik özellik olarak viskozite (mpa.s) ve shear stress değerleri incelenmiştir. Örnekler 3 tekerrürlü olarak incelenmiştir. Toplam 16 adet nar ekşisi örneğine ait viskozite ve shear stress değerleri tablo 3.5'te verilmiştir. Örnekler 1-100 shear rate aralığında incelenmiş olup, tablo elde edilirken 50 shear rateteki değerlerin ortalaması alınıp tablo oluşturulmuştur.

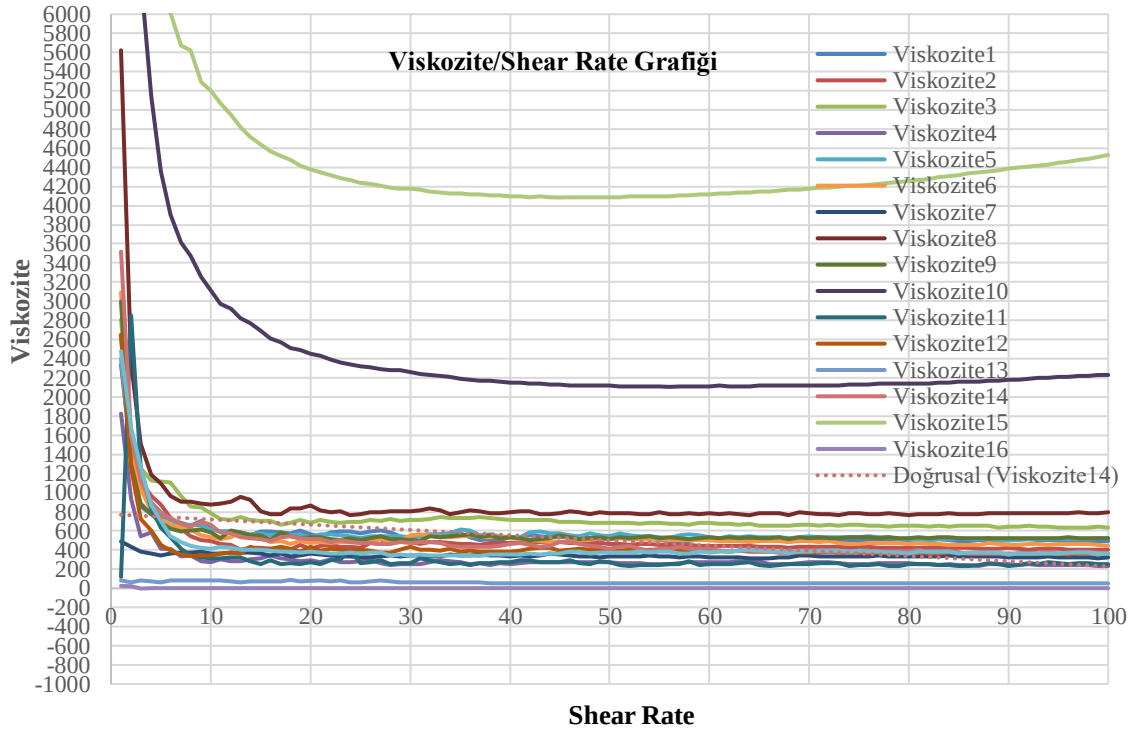
Tablo 3.5. Nar ekşisi örneklerinin 50 shear rate'de viskozite ve shear stress değerleri

Numuneler	Shear Rate	Viskozite (mpa.s)	Shear Stress
N1	50	522.026 ^e	528.06±2.91 ^e
N2	50	459.673 ^{ef}	462.97±1.423 ^{ef}
N3	50	690.803 ^d	687.11±1.125 ^d
N4	50	266.346 ^f	269.0±5.411 ^f
N5	50	542.982 ^e	546.92±1.785 ^e
N6	50	496.164 ^{ef}	516.03±2.325 ^{ef}
N7	50	333.685 ^f	330.72±1.806 ^f
N8	50	784.842 ^c	784.04±1.224 ^c
N9	50	544.067 ^e	517.01±1.237 ^e
N10	50	2158.625 ^b	2119.19±4.759 ^b
N11	50	246.293 ^g	274.14±0.917 ^g
N12	50	402.587 ^{ef}	385.92±3.039 ^{ef}
N13	50	50.699 ^h	52.446±2.326 ^h
N14	50	316.933 ^f	325±1.781 ^f
N15	50	4320.933 ^a	4087.6±3.235 ^a
N16	50	368.536 ^f	378.025±1.285 ^f

Tablo 3.5'te görüldüğü gibi nar ekşisi örneklerinin 50 kesme hızındaki viskozite değerleri 50.69-4320.92 mpa.s aralığında değişmektedir. Şekil 3.22'de nar ekşisi örneklerinin viskozite değerlerine ait grafik verilmiştir. Bu grafikte N15 numaralı nar ekşisi örneği en yüksek viskozite değerine sahipken, en düşük viskozite değerine sahip olan örnek N13 numaralı nar ekşisi örneğidir. Nar ekşisi örneklerinin viskozite değerlerindeki bu büyük farklılığın üretim sırasında uygulanan sıcaklık ve süreye bağlı olarak briks ve sakkaroz içeriğinin değerlerindeki farklılıklarda kaynaklandığı düşünülmektedir. En yüksek briks miktarına sahip nar ekşisi örneği olan N15 numaralı örneğin aynı zamanda viskozitesi en yüksek olan nar ekşisi örneği olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 3.21. Nar ekşisi örneklerinin görünür viskozite grafiği



Şekil 3.22. Nar ekşisi örneklerinin viskozite/kesme hız grafiği

N15 ve N10 numaralı nar ekşisi örneklerinin viskozite değerleri diğer örneklere göre oldukça yüksek düzeyde tespit edilmiştir. Şekil 3.21’de görüldüğü gibi bu örneklerin viskozite grafiği verilmiştir. Bu örnekler önceki analizlerdeki gibi kendi arasında bir grup olup diğer nar ekşisi örneklerinden bu analizde de farklı sonuç vermiştir. Bu farklılığın nedeni yukarıda belirttiğimiz gibi N10 ve N15 numaralı nar ekşisi örneklerinin briks seviyelerinin diğer örneklere göre yüksek seviyede tespit edilmesi ve bu örneklerinin sakkaroz içermelerinden dolayı, sakkaroz ve briks arasındaki pozitif güçlü korelasyon ilişkisi nedeniyle. Dolayısı ile viskozite değerleri yüksek düzeyde tespit edilmiştir. N13 numaralı nar ekşisi örneğinin en

düşük seviyede viskozite değeri vermesinin sebebi briks seviyesinin %59 olarak diğer örneklerle arasında en az olarak tespit edilmesidir. Briks değeri TSE 12720 nolu nar ekşisi standartında en az % 68 briks içermelidir. Dolayısıyla N13 numaralı nar ekşisi örneği bu standarta uygun olmayıp, düşük miktarda briks seviyesi içerdiği için viskozite değeri de oldukça düşük tespit edilmiştir. Nar ekşisinin reolojik özelliklerinin daha önce incelenmemiş olmasından dolayı bu örnek üzerinde önceki çalışmalarla ilgili bir kıyaslama yapılamamıştır. Ancak nar ekşisinin akış özelliği olarak pekmeze benzemesinden dolayı pekmez ile ilgili olan reolojik çalışmalarla kıyas yapılmıştır.

Yoğurtçu ve Kamışlı (2005) üzüm, kuşburnu, dut, keçiboynuzu pekmezlerinin viskozite değerleri üzerine bir çalışma yapmışlardır. Bu çalışmada pekmez örneklerinin farklı briks – farklı sıcaklıklarda viskoziteleri döner viskozimetre kullanılarak ölçülmüştür. Araştırma sonucu pekmez örneklerinin newtonian olmayan akış gösterdiklerini bildirmişlerdir. Akbulut vd., (2008) farklı briks değerlerine sahip andız pekmezlerinin, farklı sıcaklıklarda viskozitelerini ölçerek pekmezin akış tipini belirlemişlerdir. Bu çalışmaya göre andız pekmezi newtonian olmayan akış gösterirken, tespit edilen akış modeli Herschel – Bulkley modelidir.

Sonuç olarak incelediğimiz nar ekşisi örneklerinin viskozite değerlerinin düşük çıkmasının nedeni briks seviyesinin düşük düzeyde olması, yüksek çıkmasının nedeni ise briks ve sakkaroz içeriğinin yüksek düzeyde tespit edilmesidir. Ayrıca sadece bu bulgularla kalmayıp, nar ekşisi örneklerinin üretimi esnasında uygulanan ısı işlem parametrelerinin farklı olması ve uygulanan süreye bağlı olması gibi sebeplerden dolayı bu farklılıklar meydana gelmiş olabilir. İncelediğimiz örnekler newtonian olmayan akış göstermiştir. Kıyas yaptığımız pekmezlerde de bu akış modeli tespit edilmiştir.

3.5. Nar Ekşisi Örneklerinde Yapay Boya Tayini

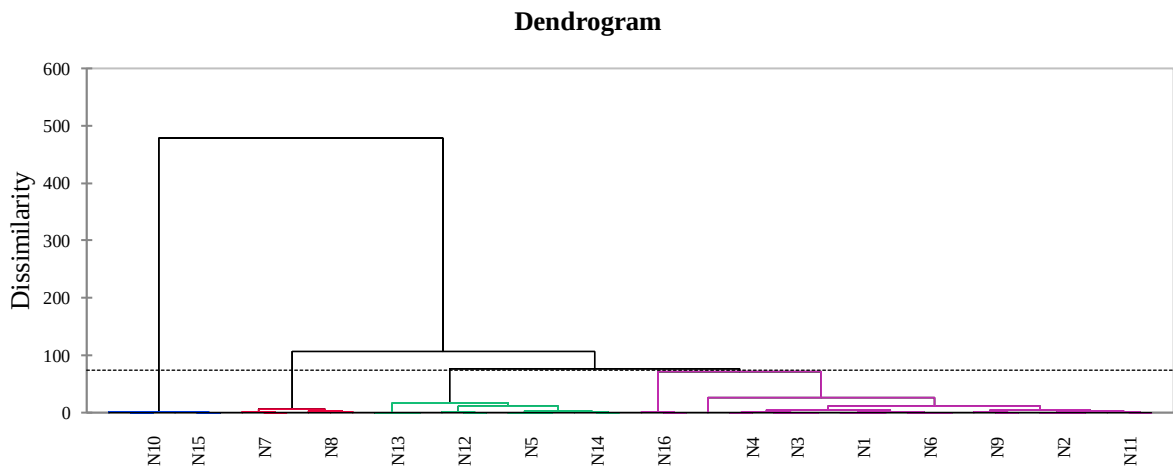
İncelenen nar ekşisi örneklerinde analizlerimiz sonucunda herhangi bir yapay boyanın varlığına rastlanılmamıştır.

3.6. Analiz Sonuçlarının Hiyerarşik Kümeleme Analizi (Dendogram Grafiği) İle Değerlendirilmesi

Nar ekşisi örneklerinde yapılan analizlerin sonucunda oluşan verilere göre PCA (principal component analysis) analizi yapılmıştır. Bu PCA (principal component analysis) analizine göre birbirinden farklı 16 adet nar ekşisi örneklerinin benzerliklerinin tespiti ve

gruplandırılması için hiyerarşik kümeleme analizi (Dendrogram grafiği) yapılmıştır. Bu analize ait grafik şekil 3.23'te verilmiştir.

Şekil 3.23'da 16 adet nar ekşisi örneklerinin 5 küme oluşturdukları görülmektedir. N10 ve N15 numaralı nar ekşisi örneklerinin sakkaroz içeriğinin yüksek olması ve antioksidan aktivitelerinin diğer örneklerle göre düşük olması nedeniyle diğer örneklerden ayrılarak tekli küme oluşturmuştur. N7 ve N8 numaralı nar ekşisi örneklerinin renk değerlerinin diğer numunelerden farklı olması nedeniyle diğer örneklerden ayrılarak farklı küme oluşturmuştur. N13, N12 ve N5 numaralı nar ekşisi örneklerini briks değerlerinin yani suda çözünür kuru madde miktarının düşük olması nedeniyle diğer numunelerden ayrılarak tekli küme oluşturmuştur. N16, N4, N3, N1, N6, N9, N12 ve N11 numaralı nar ekşisi örnekleri ise yüksek antioksidan aktivite değerlerine sahip olduklarından dolayı yani TPC, DPPH, TFC, TAC, ABTS, FRAP, % fruktoz ve % glukoz içeriklerinin yüksek olması nedeniyle tekli bir küme oluşturmuşlardır. Ergin (2019) nar ekşisi üzerinde yapmış olduğu çalışmada toplam fenolik madde ve antioksidan aktiviteler üzerinde kuvvetli bir ilişki gözlemlemiştir. Nar ekşisi üretim tekniğinin doğru uygulanması durumunda nar ekşisinin insan sağlığına oldukça faydalı olduğunu ve besin değeri yüksek bir ürün olduğunu belirtmiş. TPC miktarı azalırken, FRAP miktarının da azaldığını tespit etmiş ve TPC-FRAP arasında pozitif bir korelasyon olduğunu tespit etmiştir. DPPH seviyelerini ise farklı nar türlerinden elde edilen nar ekşilerinde değiştiğini gözlemlemiştir. Bunun sebebi tamamen nar meyvesinin cinsine, hasat zamanına ve nar ekşisi üretiminde ısı işlemin etkisinden kaynaklandığını belirtmektedir.



Şekil 3. 23. Nar ekşisi örneklerinin dendrogram grafiği

Yapmış olduğumuz çalışmada ise nar ekşisi örneklerinin yoğun miktarda fenolik bileşikler içermiş olduğu tespit edilmiş olup, nar ekşisi örneklerinin antioksidan aktiviteleri ise oldukça yüksek düzeyde tespit edilmiştir. Yani antioksidan kapasitesi çalışmış olduğumuz nar ekşisi örneklerinde oldukça yüksektir. Bu beklenen bir durumdur. Analiz sonuçlarında çalışmamızda yürüttüğümüz farklı antioksidan kapasitesi belirleme yöntemleri, FRAP, DPPH, TAC, TPC, TFC, ABTS gibi yöntemler kendi aralarında güçlü bir ilişki göstermiş olup, ayrıca % glukoz ve % fruktoz gibi parametrelerle oldukça kuvvetli bir korelasyon tespit edilmiştir. Analiz sonuçlarının dendrogram grafiğine bakılacak olursa, numuneler kendi aralarında kümeler oluşturmıştır. Bu kümeler numunelerin birbirine benzer özellik veya değer gösterdiği anlamına gelmektedir. Gıdaların antioksidan kapasiteleri ve antioksidanların biyoyararlılığı, gıda ürününün cinsine, hasat yöntemlerine ve hasat zamanına, muhafaza ve depolama ortamının sıcaklığına, ışığına, iklimine, nemine, gıda maddesinin hazırlanmasına, hatta tüketim alışkanlıklarına göre değişebilmektedir. Antioksidanlar, gıda maddelerini ve bu gıdaları tüketen canlıları nitrojen türü ve reaktif oksijen gibi serbest radikal moleküllerin oksidatif zararlarına karşı koruyan kimyasallardır (Güleşçi ve Aygöl, 2016).

Tüm bu verilerin sonucunda incelediğimiz nar ekşisi örneklerinin büyük bir çoğunluğunun antioksidan kapasitesi oldukça güçlüdür. Sadece N10 ve N15 numaralı nar ekşisi örneklerinin antioksidan kapasitelerinin düşük olduğu tespit edilmiştir. Bu durumda yukarıda belirttiğimiz gibi bu örneklerin sakkaroz içermelerinden dolayı kaynaklanmaktadır. Daha önce yapılan çalışmalarda bahsedildiği gibi nar meyvesi ve nar ekşisi oldukça güçlü bir antioksidan kaynağıdır. Bu çalışmamız bu tezi destekler nitelikte sonuçlar vermiştir.

Şekil 3.24 incelendiğinde F1 ve F2 birlikte ele alındığında varyasyonların % 69.0'ı açıkladığı görülmektedir.

4. SONUÇ ve ÖNERİLER

Bu çalışmada piyasada satışa sunulan geleneksel olarak üretilen 15 adet nar ekşisi örnekleri ile Gümüşhane Üniversitesi Gıda Mühendisliği Labovatuarı'nda rotary evaporatörde elde ettiğimiz nar ekşisi örneğinin fizikokimyasal analizleri ve antioksidan kapasitelerinin incelenmesi amaçlanmıştır. Bu doğrultuda temin edilen nar ekşisi örneklerinde fizikokimyasal analizler ve farklı metotlarla antioksidan analizleri uygulanmıştır.

Nar meyvesi güçlü antioksidan kaynağı olarak bilinen, içerdiği fenolik bileşiklerce zengin bir meyve olup, besinsel değeri oldukça zengin bir gıda ürünüdür. Son yıllarda nar meyvesine olan ilgi artmış olup, bu ilginin temel sebebi nar meyvesinin doğal antioksidan kaynağı olmasıdır. Bu sebeple gıda piyasasında nar ürününün kullanımı artmış olup, artık sofralarımızda nar ekşisi, nar pekmezi, nar sosu, ve nar meyvesi gibi farklı çeşitlerde tüketilmektedir. İçerdiği fenolik bileşiklerden dolayı nar meyvesinin antioksidan kaynağı olarak bilinmesi insan sağlığına oldukça faydalı olduğu yapılan çalışmalar sonucunda ortaya çıkmıştır. Kardiyovasküler hastalıklar, diyabet, kanser hatta şu sıralar tüm dünyanın uğraştığı covid-19 (Yousefi vd., 2020) hastalığı üzerinde yapılan çalışmalar sonucunda nar meyvesinin oldukça yararlı etkiler gösterdiği tespit edilmiştir. Bu çalışmada nar meyvesinden elde edilen geleneksel olarak üretilen nar ekşilerinin içerdikleri fizikokimyasal özellikleri (pH, % titrasyon astılığı, HMF miktarı, SÇKM, renk analizi, nar ekşisi örneklerinin reolojik özellikleri, % toplam şeker, % glukoz, % fruktoz, % sakkaroz ve DPPH, FRAP, TAC, TFC, TPC, ABTS gibi antioksidan kapasite analiz yöntemleri) ve bu bileşiklerin antioksidan aktiviteye etkileri incelenmiştir. Geleneksel yöntemle üretilen farklı nar ekşileri içerik bakımından farklılık göstermektedir. Bu farklılık nar ekşisi elde edilirken kullanılan nar meyvesinin yenilebilir kısımları, nar daneleri, çekirdekleri ve geleneksel olarak üretilen nar ekşilerinin ısı uygulamasının yani kaynatma aşamasının fazla olmasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca nar meyvesinin suyunun elde edilmesinde kullanılan durultma işlemi ve nar suyunun çıkarılmasında uygulanan presleme yöntemi gibi etkenler sonucunda da nar ekşilerinin antioksidan kapasitelerinde farklılıklar tespit edilmiştir.

İncelediğimiz nar ekşisi örneklerinin analiz sonuçlarına göre nar ekşisi örneklerinde N10 ve N15 numaralı nar ekşisi örnekleri hariç diğer bütün örneklerde yüksek fenolik madde miktarı tespit edilmiş olup, bu örneklerin antioksidan kapasiteleri ise yüksek düzeyde tespit edilmiştir. Antioksidan kapasitelerinin yüksek olduğu örneklerde fenolik madde miktarının da yüksek olduğu görülmüştür. Ancak incelediğimiz nar ekşisi örnekleri tek tek ele alacak

olursak yüksek fenolik madde miktarına sahip olmanın tüm antioksidan yöntemlerinde yüksek çıkacağı anlamına gelmemektedir. Örneğin N7, N8, N13 numaralı nar ekşisi örneklerinde diğer örneklerle göre toplam fenolik madde miktarı (TPC) düşük miktarda tespit edilmiş olup, diğer antioksidan analiz yöntemlerinde ise yüksek miktarda tespit edilmiştir. Bunun nedeni ise N7, N8, N13 numaralı nar ekşisi örneklerinin diğer nar ekşisi örneklerine göre içerdikleri fenolik bileşiklerin arasında farklılıkların olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu farklılık ise nar ekşisi örneklerinin hammaddelerinin farklı nitelikte olması ve yetiştigi bölgelerden, kaynaklanmaktadır. Bu örnek sonucunda tüm antioksidan kapasitesi analiz sonuçları incelendiğinde nar ekşisi örneklerinin her bir yöntem için yüksek antioksidan kapasitesi sıralamasında farklılıklar olduğu gözlemlenmiş olup, tek bir antioksidan kapasitesi belirleme yöntemine bağlı kalarak nar ekşisi örneklerinin antioksidan kapasiteleri hakkında kesin bir karar vermek doğru bir yaklaşım değildir. Her bir antioksidanın farklı radikallere karşı farklı reaksiyon mekanizmasına sahip olabileceği bilinen bir gerçektir. Bu durum yapmış olduğumuz çalışmada da gözlenmiştir.

N10 ve N15 numaralı nar ekşisi örneklerinin diğer analiz edilen örneklerle göre düşük antioksidan kapasitelerinin düşük çıkmasının nedeni bu nar ekşisi örneklerinde sakkaroz içeriğine rastlanmasıdır. TSE 12720 nar ekşisi standartına göre nar ekşilerinde kesinlikle % sakkaroz içeriğine rastlanılmaması gerekir. Nar ekşisi en az % 20 glukoz, %17 fruktoz içermelidir. İncelediğimiz N10 ve N15 numaralı nar ekşisi örneklerinde glukoz ve fruktoz tespit edilmemiştir. Ayrıca bu örneklerin briks miktarı % 75 olarak tespit edilmiştir. Bu değer incelemiş olduğumuz nar ekşisi örneklerindeki en yüksek % briks değeridir. Bu örneklerin % briks düzeyinin en yüksek düzeyde tespit edilmesinin nedeni de sakkaroz içermesidir. Yapmış olduğumuz PCA analizinde % briks değeri ile % sakkaroz değeri arasında pozitif güçlü korelasyon tespit edilmiş olup, bu durumu destekler niteliktedir.

İncelediğimiz nar ekşisi örneklerinde oldukça yüksek düzeyde HMF değeri tespit edilmiştir. TSE 12720 Nar ekşisi standardına göre HMF miktarı en çok 50 mg/kg olarak tespit edilmelidir. İncelediğimiz nar ekşisi örneklerinde sadece N8 33.45 mg/kg ve Gümüşhane Üniversitesi Gıda Mühendisliği Labovatuvarın'da rotary evaporatör altında elde ettiğimiz N16 numaralı nar ekşisi örneği 13.30 mg/kg düzeyinde tespit edilmiş olup, TSE 12720 nar ekşisi standardına uygun olarak tespit edilmiştir. HMF insan sağlığı açısından oldukça önemli bir parametre olup, birçok gıda ürünü içinde kalite kriteri olarak bilinmektedir. İncelenen nar ekşisi örneklerinin yüksek düzeyde HMF içeriğine sahip olmasının nedeni nar ekşisi örneklerinin yüksek düzeyde ısıtılma işlemi görmüş olmaları ve nar ekşisi örneklerinin depolama

koşullarının kötü olması nedeniyle HMF miktarı TSE 12720 nar ekşisi standardına göre uygun tespit edilmemiştir. Ancak diğer çalışmalar incelendiğinde de HMF düzeyi yüksek seviyede tespit edilmiştir. Yüksek düzeyde ısıtılma işlem görmüş olmaları neticesinde bu örneklerin tatları buruk ve acımsı bir tada bürünmüştür. Isıl işlem düzeyi ne kadar artarsa o kadar HMF tespit edileceği gibi, aynı zamanda da üründe yanık tat bırakabilir. Analiz edilen nar ekşisi örneklerinde yapılan PCA analizi sonucunda HMF miktarı bir tek toplam antioksidan kapasitesi ile arasında güçlü bir korelasyon ilişkisi tespit edilirken, briks değeriyle ise negatif güçlü korelasyon tespit edilmiştir. Nitekim N10 ve N15 numaralı nar ekşisi örnekleri sakkaroz içermelerine rağmen HMF düzeyleri 77.16-79.80 mg/kg olarak diğer nar ekşisi örneklerine göre düşük düzeyde tespit edilirken, antioksidan kapasiteleri yüksek olan nar ekşisi örneklerinde ise HMF düzeyi bu değerlerden oldukça yüksek düzeyde tespit edilmiştir. Bu durumun da temel nedeni HMF ve briks değerleri arasındaki negatif güçlü korelasyon ilişkisidir.

Bu çalışmada nar ekşisi örneklerinin pH değerleri 1.99-3.10 değerleri arasında tespit edilmiştir. TSE 12720 nar ekşisi standardına göre nar ekşilerinin pH değerleri 2.4-4.0 değerleri arasında olmak zorundadır. Araştırılan nar ekşisi örnekleri arasından N7, N8, N10 ve N15 numaralı nar ekşisi örnekleri TSE 12720 nolu nar ekşisi standardına göre uygun tespit edilmemiştir. Bu örneklerin uygun tespit edilememesinin nedeni meyve ve meyve ürünlerinde tat, yapılarında bulunan asit/şeker oranı ile ilişkilidir. Bu oran meyvenin çeşidine, olgunluk derecesine bağlı olarak değişebilmekle birlikte tadı oluşturan önemli bir unsurdur. Özetle N7, N8, N10 ve N15 numaralı nar ekşisi örneklerinin uygun tespit edilememesinin ana nedeni, hammaddenin çeşidine, olgunluğuna ve hasat zamanına göre değişebildiği için diğer örneklerden daha az düzeyde pH derecesi tespit edilmiştir.

Tüm bu verilere dayalı olarak bir değerlendirme yapılacak olunursa analizi gerçekleştirilen nar ekşisi örnekleri sağlık açısından oldukça güçlü bir antioksidan kaynağıdır. Nar ekşilerinin hammaddesi olan nar meyvesinin içerdiği yoğun fenolik bileşikler neticesinde antioksidan kapasite nar ekşilerinde yüksek düzeyde tespit edilmiştir. Nar ekşilerinin antioksidan kapasitesi incelenirken kesinlikle bir metoda bağlı kalarak yorum yapılmaması gerekir. Çünkü antioksidan kapasitesi canlı sistemlerdeki biyokimyasal olayları göz önünde bulundurarak, fizyolojik şartları daha fazla göz önünde bulundurarak ve kesinliği ve tekrarlanabilirliği yüksek metotların uygulanması yorum yaparken daha güvenilir ve faydalı olacaktır. Bu nar ekşisi örneklerinin yüksek düzeyde HMF içermesini önlemek için; üretim teknikleri, nar meyvesinin karbonhidrat içeriği, depolama şartları gibi faktörler

değerlendirilerek HMF oluşumu hakkında daha iyi bir yorum yapmamızı kolaylaştırır. Üzerinde çalışma yapılan nar ekşisi örneklerinin ısıtma işlemi uygulama metodu ve süresi, üretim tarihi, üretimi ardından depolama süresi ve koşulları gibi faktörler üzerinde detaylı bir planlama yapılarak HMF oluşumu üzerine dair çalışmalar yapılmalıdır.

Bu sebeplerden ötürü geleneksel olarak üretilen nar ekşileri, nar meyvesi ve gıda sektöründeki nardan yapılan diğer ürünler insan sağlığını iyileştirici ve koruyucu etkileriyle tüketilmesi önerilen gıdalar arasındadır. Geleneksel olarak üretilen tüm gıda ürünlerinde olduğu gibi nar ekşisi üretiminde de sadece mevzuatta yer alan maddeler ve özellikler içermeli kesinlikle taklit ve taşışışten kaçınılmalıdır. Fizikokimyasal ve antioksidan aktivite bakımından analizi gerçekleştirilen nar ekşisi örneklerinden N10 ve N15 numaralı örneklerin TSE 12720 nar ekşisi standardına aykırı özellikler taşıdığı tespit edilmiş olup, bu ürünler geleneksel olarak üretilen nar ekşisi adı altında piyasada satılan fakat aslında tamamen nar sosu olarak değerlendirilebilecek bir üründür. Sakkaroz içeriğı ve % briks içeriklerinin yüksek olması bu durumu destekler niteliktedir. Nar meyvesinin beslenme ve sağlık açısından önemi göz önünde tutularak; nar ekimi ve üretimi yaygınlaştırılmalı, nar meyvesi, nar ekşisi ve nar ürünlerinin tüketiminin artması ve nar ürününün gıda sektöründe daha çok kullanılması sağlanmalıdır.

5. KAYNAKLAR

- Ahmed, D., Khan M.M. ve Saeed R., 2015. Comparative Analysis of Phenolics, Flavonoids, and Antiooxidant and Antibacterial Potential of Methanolic, Hexanic and Aqueous Extracts from Adiantum caudatum Leaves, Antioxidants, 4, 394-409.
- Ak, T., 2006. Curcumin Antioksidan ve Antiradikal Özelliklerin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum, 86s.
- Akalın, A. C., 2011. Nar Şaraplarında Antioksidan Fenolik Bileşiklerin Belirlenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 66s.
- Akbulut, G., Yıldız, A. ve Yalınca, R., 2010. Nar; Bileşimi ve Potansiyel Sağlık Etkileri. Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi, 3(2), 53-64.
- Akbulut, M., Çoklar, H. ve Özen, G., 2008: Rheological Characteristics of Juniperus Drupacea Fruit Juice (Pekmez) Concentrated by Boiling, Food Science and Technology International, 14(4), 321-328.
- Akpınar-Beyazıt, A., Yıldız E. ve Okumuş G., 2015. Doğal Antioksidan Bileşikler: Nar Yan Ürünlerinin Antioksidan Olarak Değerlendirilmesi. Uludağ Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi, 29(2), 203-214.
- Apaydın, E., 2008. Nar Suyu Konsantresi Üretim Ve Depolama Sürecinde Antioksidan Aktivitesindeki Değişimler. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 74s.
- Başoğlu, F. ve Gülpek, N., 1989. Taze ve Dondurularak Muhafaza Edilmiş Çilek Kullanılarak Yapılan Reçellerin Kalite Kriterleri Üzerine Bir Araştırma. Gıda, 14(2), 121-128.
- Baysal, Z., 2019. Nar Ekşisi Üretiminde Durultma Maddeleri Dozajlarının Kaliteye Etkisi. Yüksek Lisans Tezi, Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Mersin, 120s.
- Benzie I. F. F. ve Strain, J. J., 1996. The Ferric Reducing Ability Of Plasma (FRAP) As a Measure of 'Antioxidant Power': The FRAP Assay, Analytical Biochemistry, 239(1), 70-76.
- Bilaloğlu, G. V. ve Harmandar, M., 1999. Flavonoidler, Aktif Yayınevi, İstanbul, 334-354s.
- Canbaş, A. ve Kelebek, H., 2010. Hicaz Narı Şırasının Organik Asit Şeker ve Fenol Bileşikleri İçeriği ve Antioksidan Kapasitesi, Gıda, 35(6), 439-444.
- Castaneda, A., Hernandez, L. P., Paez, E., ve Rodriguez, J. A. 2009. Chemical Studies of Anthocyanins: A review, Food Chemistry, 113(4), 859-871.
- Cemeroğlu, B., 2009. Meyve ve Sebze İşleme Teknolojisi Cilt 1 Meyve ve sebzelerin bileşimi soğukta depolanmaları, Gıda Teknolojisi Derneği Yayınları, Ankara, 328s.
- Cemeroğlu, B., 2010. Gıda Analizleri, Gıda Teknolojisi Derneği Yayınları, Ankara, 657s.

- Cemeroğlu, B., 2007. Gıda Analizleri. Gıda Teknolojisi Derneği Yayınları, Ankara, 320s.
- Cevik M., Tezcan D., Sabancı S. ve Icier F., 2016. Changes in Rheological Properties of Koruk (Unripe Grape) Juice Concentrates During Vacuum Evaporation, Turkey, Acedemic Food Journal /Akademik Gıda, 14(4), 322-332.
- Clifford, M. N., 2000. Anthocyanins – Nature, Occurrence and Dietary Burden, Journal of the Science of Food and Agriculture, 80(7), 1063-1072.
- Coşkun, D., 2006. Gıdalarda Bulunan Fenolik Bileşikler, Gıda Teknolojileri Elektronik Dergisi, 2, 27-33.
- Çalımlı, A., 2003. Kayısı ve Vişne Suyundaki Atıkların Değerlendirilmesi. Ankara Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi, Rapor No: 20010705046, 81s.
- Çalışkan, O., Bayazit, S., 2012. Phytochemical and Antioxidant Attributes of Autochthonous Turkish Pomegranates, Scientia Horticulturae, 147,81–88.
- Çil, O., Erdem, F. ve Aday, M., 2020. Nar (Punica granatum): Sağlığa Yararı, Ekonomik Değeri ve Hasat Sonrası Muhafaza Metotları, Gıda, 45(5), 881-893.
- Çöteli, E. ve Karataş, F., 2016. Kırmızı ve Koyu Kırmızı Bazı Meyvelerdeki A, E Vitamini, Beta Karoten ve Likopen Miktarlarının Araştırılması, Gümüşhane Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 6(2), 61-66.
- Damar, İ., 2010. Vişne Suyunun Antosiyanin Profili Ve Antioksidan Kapasitesi. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 72s.
- Demir, F., 2016. Myrtus Communis, Fontanesia Philliraeoides ve Paliurus Spina-Christi Myrtus Communis, Fontanesia Philliraeoides ve Paliurus Spina-Christi Ekstraktiflerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta, 72s.
- Dolores, D., Silvestrini, B., Meng-yun, M. ve Cheng, Y., 2002. Antioxidant Superoxide Dismutase - A Review: Its Function, Regulation In The Testis, and Role in Male Fertility, Contraception, 65(4), 305-311.
- Dursun, E., İkinci, A. ve Bolat, İ., 2019. Türkiye Ve Şanlıurfa İlinde Nar Yetiştiriciliğinin Bugünkü Durumu Ve Geleceği. Uluslararası Multidisipliner Çalışmalar Kongresi ,İksad Yayınevi, 577s.
- Dündar, Y. ve Aslan , R., 1999. Oksidan-Antioksidan Denge ve Korunmasında Vitaminlerin Rolü, Hayvancılık Araştırma Dergisi, 9(1-2), 32-39.
- Dündar, Y. ve Aslan, R., 1999. Hücre Moleküler Statüsünün Anlaşılması ve Fizyolojik Önem Açısından Radikaller -Antioksidanlar, Cerrahi Tıp Bilimleri Dergisi, 2(2), 134-142.
- Elgün, A., 2011. Şarabın Sirkeye Dönüşümü, 1. Ulusal Helal ve Sağlıklı Gıda Kongresi, Ankara, Helal ve Sağlıklı Gıda Platformu, 50-58.
- Elnawasany, S. 2018. Clinical Applications of Pomegranate, Intechopen, 128-148.

- Erzinli, B., 2020. Nar Suyunda Acılık Giderme İşlemi Ve Ürün Özelliklerine Etkisi. Yüksek Lisans Tezi, Adana Alparslan Türkeş Bilim Ve Teknoloji Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 115s.
- Eskin, N.A.M. 1990. Biochemistry Of Food Processing: Browning Reactions İn Foods, in “Biochemistry Of Foods”, Second Edition, Academic Press, London, 240-295p.
- Eyigün, F. Ş., 2012. Hicaz Nar Çeşidine Ait Narlardan Elde Edilen Nar Ekşilerinin Özelliklerinin Belirlenmesi Üzerine Bir Araştırma. Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 127s.
- Fadavi, A., Barzegar, M., ve Azizi, M., 2004. Determination of Fatty Acids and Total Lipid Content in Oilseed of 25 Pomegranates Varieties Grown in Iran, Journal of Food Composition And Analysis, 676-680.
- Fraga, C. G., 2010. Plant Phenolics and Human Health, Wiley, 593.
- Fu, L., Xu, B. T., Xu, X. R., Gan, R. Y., Zhang, Y., Xia, E. Q. ve Li, H. B., 2011. Antioxidant capacities and total phenolic contents of 62 fruits. Food chemistry, 129(2), 345-350.
- Gil, M. I., Tomas-Barberan, F., Hess-Pierce, B., M.Holcroft, D. ve A.Kader, A., 2000. Antioxidant Activity of Pomegranate Juice and its Relationship with Phenolic Composition and Processing, Journal of Agriculture and Food Chemistry 48(10), 4581-4589.
- Goncalves, B., Landbo, A.-K., Knudsen, D., Silva, A. P., Pereria, J. M., Rosa, E., ve Meyer, A. S. 2004. Effect of Ripeness and Postharvest Storage on the Phenolic Profiles of Cherries (*Prunus Avium* L.). Food Chemistry, 523-530.
- Gölükcü, M., Tokgöz, H., ve Kıralan, M., 2008. Ülkemizde Yetiştirilen Önemli Nar (*Punica granum*) Çeşitlerine Ait Çekirdeklerin Bazı Özellikleri. Hasad Gıda, 33(6), 281-290.
- Güleşci N., Aygül İ., 2016. Beslenmede Yer Alan Antioksidan ve Fenolik Madde İçerikli Çerezler, Gümüşhane Üniversitesi Sağlık Bilimleri Dergisi, 5(1), 109-129.
- Gündoğdu, M., Yılmaz, H., Şensoy, R. G., ve Gündoğdu, Ö. 2010. Şirvan (Siirt) Yöresinde Yetiştirilen Narların Pomolojik Özellikleri, Yüzüncü Yıl Üniversitesi Tarım Bilimleri Dergisi, 20(2), 138-143.
- Harborne, J. B., ve Williams, C. A., 2000. Harborne JB, Williams CA Advances in Flavonoid Research Since 1992, Phytochemistry, 55(6), 481-504.
- Harman D., 2009. Origin And Evolution of the Free Radical Theory of Aging: A Brief Personal History, 1954– 2009. Biogerontology, 10(6), 773-81.
- Hepsağ, F., Ferliaslan, M., Duran, O., Okur, S., ve Yıldız, Y. 2019. Osmaniye İlinde Geleneksel Ev Yapımı Üretilen Nar Ekşilerinin Kalite Özelliklerinin Belirlenmesi Üzerine Bir Araştırma, Batman Üniversitesi Yaşam Bilimleri Dergisi , 9(2), 95-107.

- Hoca, G., 2019. Bursa İlinde Tüketime Sunulan Nar Ekşisi ve Nar Ekşili Soslarda Sorbik Asit Ve Benzoik Asit Miktarlarının Belirlenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Bursa Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa, 57s.
- Hollman, P.C.H. ve Katan, M.B., 1999. Dietary Flavonoids: İntake, Health Effects And Bioavailability. Food and Chemical Toxicology, 37(9-10), 937-942.
- IHC, 2009. International Honey Comission, <http://www.ihcplatform.net/ihcmethods2009.pdf>
- İncedayı, B., Tamer, C. E. ve Çopur, Ö. U., 2010. A Research on the Composition of Pomegranate Molasses, Journal of Agricultural Faculty of Uludag University, 24(2), 37-47.
- Jackson, R. 2000. Wine Science, Elsevier, 633.
- Kahraman, A., Serteser, M. ve Köken , T., 2002. Flavonoidler, Kocatepe Tıp Dergisi, 3(1), 1-8.
- Kaplan, B., 2006. Çukurova Bölgesinde Satışa Sunulan Bazı Reçellerin Fiziksel Ve Kimyasal Özellikleri İle Türk Gıda Kodeksine Uygunluğu Üzerine Bir Araştırma. Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 72s.
- Karabıyıklı, S. ve Kışla, D., 2012. Inhibitory Effect of Sour Pomegranate Sauces on Some Green Vegetables and Kısır, International Journal of Food Microbiology-Elsevier, 155(3),211-216.
- Karabulut, H., ve Gülay, M. Ş., 2016. Antioksidanlar. Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Veterinerlik Fakültesi Dergisi, 1(1),65-76.
- Karaca, E., 2011. Nar suyu konsantresi üretiminde uygulanan bazı işlemlerin fenolik bileşenler üzerine etkisi. Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 144s.
- Karadeniz, F., Burdurlu, H. S., Koca, N. ve Soyer, Y., 2005. Antioxidant Activity of Selected Fruits and Vegetables Grown in, Turkish Journal of Agriculture and Forestry, 29(4), 297-303.
- Karakaya, S., ve El, S. N. 1997. Flavonoidler Ve Sağlık, Beslenme Ve Diyet Dergisi, 26(2), 54-60.
- Kasangana, P.b., Haddad P.S. ve Stevanovic T., 2015. Study of Polyphenol Content and Antioxidant Capacity of Myrianthus Arboreus (Cecropiaceae) Root Bark Extracts, Antioxidants (Basel), 4(2), 410–426.
- Kasnak, C. ve Palamutoğlu, R., 2015. Doğal Antioksidanların Sınıflandırılması ve İnsan Sağlığına Etkileri, Türk Tarım-Gıda Bilim ve Teknolojisi Dergisi, 3(5), 226-234.
- Khansari, N., Shakiba, Y., ve Mahmoudi, M. 2009. Chronic İnflammation and Oxidative Stress as a Major Cause of Age-Related Diseases And Cancer, Recent Patents on İnflammation and Allergy Drug Discovery, 3(1), 73-80.

- Kolaç, T., Gürbüz, P. ve Yetiş, G., 2017. Doğal ürünlerin fenolik içeriği ve antioksidan özellikleri, İnönü Üniversitesi Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksek Okulu Dergisi, 5(1), 26-42.
- Kulkarni, A., ve Aradhya, S. M. 2005. Chemical Changes and Antioxidant Activity in Pomegranate Arils During Fruit Development, Food Chemistry, 93(2), 319-324.
- Kurt, H., ve Şahin, G. 2013. Bir Ziraat Coğrafyası Çalışması: Türkiye’de Nar (*Punica granatum L.*) Tarımı. Marmara Coğrafya Dergisi, 27, 551-574.
- Lussignoli S., Fraccarolli M., Andriolli G., Brocco G. ve Bellavite P., 1999. A Microplatebased Colorimetric Assay of the Total Peroxyl Radical Trapping Capability Of Human Plasma, Analytic Biochemistry, 269(1), 38-44.
- Martinez, J. J., Melgarejo, P., Hernández, F., Salazar, D. M. ve Martinez, R., 2006. Seed Characterisation of Five New Pomegranate (*Punica Granatum L.*) Varieties, Scientia Horticulturae, 110(3), 241-246. .
- Maskan, M., 2004. Production of Pomegranate (*Punica Granatum L.*) Juice Concentrate by Various Heating Methods: Colour Degradation and Kinetics, Journal of Food Engineering, 72(3), 218-224.
- Mertens-Talcott, S., Jilma-Stohlawetz, P., Rios, J., Hingorani, L., ve Derendorf, H. 2006. Absorption, Metabolism, and Antioxidant Effects of Pomegranate (*Punica granatum L.*) Polyphenols after Ingestion of a Standardized Extract in Healthy Human Volunteers 54. Journal Of Agricultural And Food Chemistry, 8956-8961.
- Metin, Z. E., 2014. Ankara Piyasasında Satışa Sunulan Nar Ekşisi, Nar Ekşisi Sosu Ve Üzüm Pekmezlerinin Hidroksimetilfurfural Düzeyinin Saptanması. Hacettepe Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 43s.
- Nizamhoğlu, N. M., ve Nas, S. 2010. Meyve ve Sebzelerde Bulunan Fenolik Bileşikler; Yapıları ve Önemleri, Gıda Teknolojileri Elektronik Dergisi, 5(1), 20-35.
- Oğuz, H. İ., Şen , F. ve Eroğul, D., 2014. Güneydoğu Anadolu Bölgesinde Farklı Lokasyonlarda Yetiştirilen 'Katırbaşı' Nar (*Punica granum L.*) Çeşidinin Depolanma Süresince Bazı Fiziksel ve Biyokimyasal İçeriklerindeki Değişimlerin Belirlenmesi, Yüzüncüyıl Üniversitesi Tarım Bilimleri Dergisi, 24(3), 309-316.
- Okumuş, G., 2016. Nar (*Punica granatum L.*) Kabuk Ve Çekirdeklerinin Antioksidan Kapasitelerinin Belirlenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa, 121s.
- Orak, H., 2008. Evaluation of Antioxidant Activity, Colour and Some Nutritional Characteristics Of Pomegranate (*Punica Granatum L.*) Juice and its Sour Concentrate 77 Processed by Conventional Evaporation, International Journal of Food Sciences and Nutrition, 60(1), 1-11.
- Ötleş S. ve Çağındı, Ö., 2005. İşleme ve Depolamanın Meyve Sebze Antioksidanlarına Etkisi, Dünya gıda dergisi, 10(1), 20-24.

- Ozgen, M., Durgaç, C., Serçe, S. ve Kaya, C., 2008. Chemical and antioxidant properties of pomegranate cultivars grown in the Mediterranean region of Turkey, Food chemistry, 111(3), 703-706.
- Öztan, T., 2006. Mor Havuç, Konsantresi, Şalgam Suyu, Nar Suyu ve Nar Ekşisi Ürünlerinde Antioksidan Aktivitesi Tayini ve Fenolik Madde Profilinin Belirlenmesi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 93s.
- Öztürk, İ., Çalışkan, Ö., Tornuk, F. ve Özcan, N., 2015. Antioxidant, Antimicrobial, Mineral, Volatile Physicochemical and Microbiological Characteristics of Traditional Home-Made Turkish Vinegars, LWT- Food Science and Technology 63(1), 144-151.
- Patras, A., Brunton, N. P., Tiwari, B. K. Ve Butler, F., 2011. Stability and Degradation Kinetics Of Bioactive Compounds And Colour İn Strawberry Jam During Storage, Food and Bioprocess Technology, 4(7), 1245-1252.
- Prakash, C. ve Prakash, I., 2011. Bioactive Chemical Constituents from Pomegranate (*Punica granatum*) Juice, Seed and Peel-A Review International Journal of Research in Chemistry and Environment, 1(1), 1-18.
- Prieto, P. ve Pineda, M., 1999. Aguilar, M. Spectrophotometric Quantitation of Antioxidant Capacity Through the Formation of A Phosphomolybdenum Complex: Specific Application to the Determination of Vitamin E1, Analytical Biochemistry, 269 (2), 337–341.
- Prior, R. L., Lazarus, S. A., Cao, G., Muccitelli, H. ve Hammerstone, J. F., 2001. Identification of Procyanidins and Antocyanins in Blueberries and Cranberries (*Vaccinium* Spp.) Using High-Performance Liquid Chromatography/Mass Spectrometry, Journal of Agriculture and Food Chemistry, 49(3), 1270-1276.
- Re, R., Pellegrini, N., Proteggente, A., Pannala, A., Yang, M. ve Rice-Evans, C., 1999. Antioxidant Activity Applying an Improved ABTS Radical Cation Decolorization Assay, Free Radical Biology and Medicine, 26(9-10), 1231-1237.
- Sanchez-Moreno, C., 2002. Review: Methods Used to Evaluate the Free Radical Scavenging Activity in Foods and Biological Systems, Food Science and Technology International, 8(3), 121-137.
- Sarkhosh, A., Zamani, Z., Fatahi, R. ve Ranjbar, H., 2009. Evaluation of Genetic Diversity Among Iranian Soft-Seed Pomegranate Accessions by Fruit Characteristics And RAPD markers, Scientia Horticulturae, 121 (3), 313-319.
- Sing, R., Chidambara Murthy, N. ve Jayaprakasha, G., 2002. Studies on the Antioxidant Activity of Pomegranate (*Punica granatum*) Peel and Seed Extracts Using in Vitro Models, Journal Of Agricultural And Food Chemistry, 50(1), 81-86.
- Singleton VL. ve Slinkard K., 1977. Total Phenol Analysis: Automation and Comparison with Manual Methods., Am Jof Enol and Viticul, 28, 49 – 55.
- Şahin, A. 2006. Nar Bahçesi Tesisi, Batı Akdeniz Tarımsal Araştırma Enstitüsü Dergisi, Yayın No:28, Antalya.

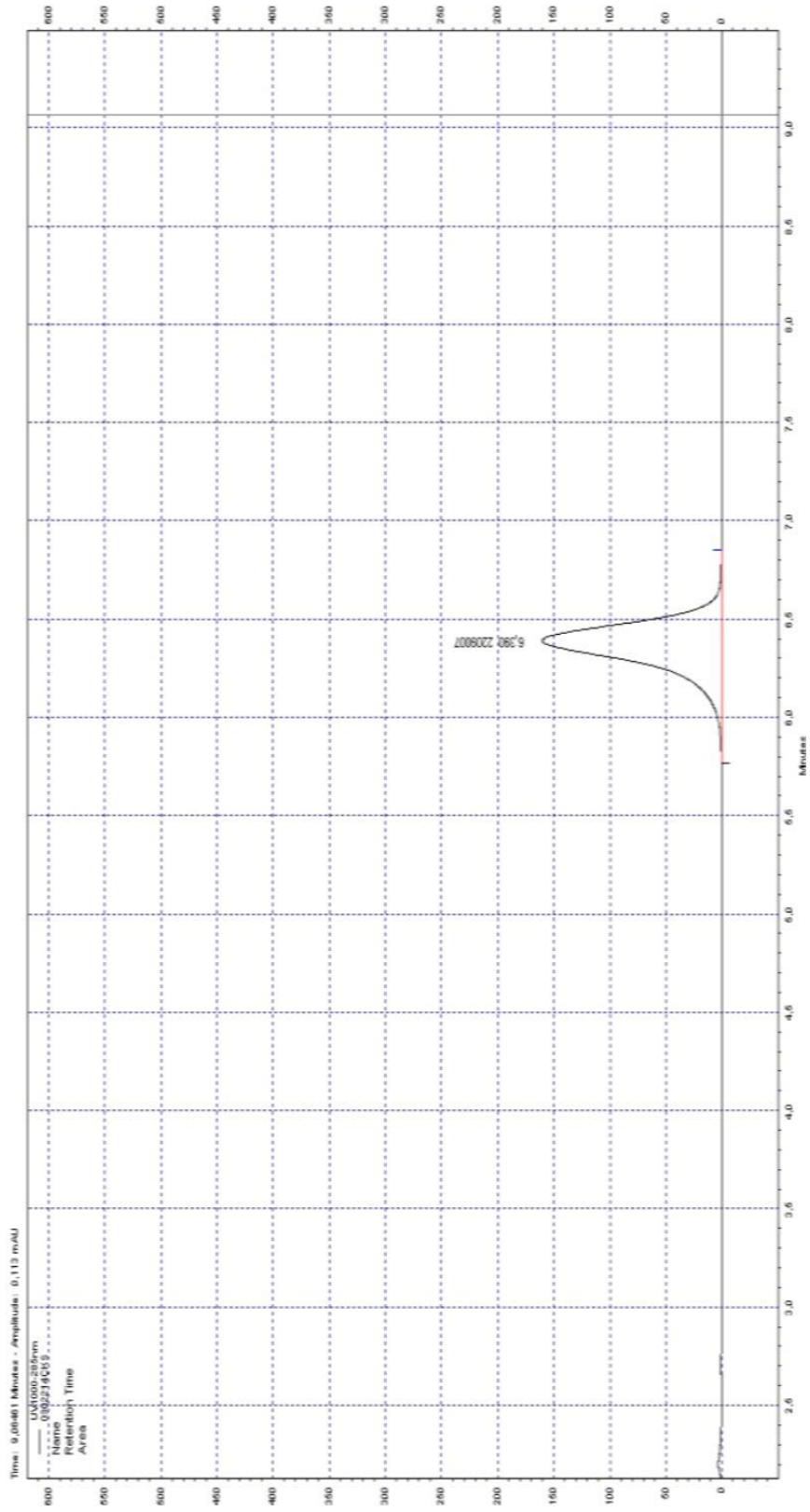
- Şener, G. ve Yeğen, B. Ç., 2009. İskemi Reperfüzyon Hasarı, Klinik Gelişim Dergisi, 22, 5-13.
- Şengül, H., 2013. Narda Bulunan Antosiyaninlerin Biyoyararlılığına Gıda Matrisi ve Bileşenlerinin Etkisi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 97s.
- Şimşek, M., ve İkinci, A., 2017. Narın (Punica granatum L.) İnsan Sağlığına Etkileri, Harran Tarım Ve Gıda Bilimleri Dergisi, 21(4), 494-506s.
- Title, L., Cummings, P., Nassar, B. ve Giddens, K., 2000. Effect of Folic Acid and Antioxidant Vitamins on Endothelial Dysfunction in Patients With Coronary Artery Disease, Journal of the American College of Cardiology, 36(3), 758-765.
- TMMOB, (2020). Nar Raporu. Ankara: TMMOB Ziraat Mühendisleri Odası.
- Tosun, İ., 1991. Standardı Olan Bazı Reçel Çeşitlerinin Bileşimi Üzerine Araştırmalar. O.M.Ü.Yüksek Lisans Tezi, Samsun, 75s.
- TS 1125,2002. Meyve ve Sebze Ürünleri- Titrasyon Asitliği Tayini, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara .
- TS 1562, 1990. Çay-Rutubet Tayini, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara
- TS 1728 ISO 1842, 2001. Meyve ve Sebze Ürünleri- pH Tayini, Türk Standartları Enstitüsü
- TS 6178 ISO 7466, 2002. Meyve ve Sebze Ürünleri- 5- Hidroksimetilfurfural (5-Hmf) İçeriğinin Tayini, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara .
- TSE 12720. 2016. Türk Standartlar Enstitüsü Nar Ekşisi Tebliği. Ankara: Türk Standartlar Enstitüsü.
- TSE 1880, E. 2003. TSE 1880 EN 13188 Sirke Standartı. Ankara: Türk Standartlar Enstitüsü.
- TÜİK. 2019. Türkiye'de Nar Üretim Miktarı. Ankara: Türkiye İstatistik Kurumu. www.tuik.gov.tr. adresinden alındı
- Türker, S., 2018. Bazı Nar Çeşit ve Tiplerinin Fenolojik ve Pomolojik Özellikleri İle Bitki Besin Elementleri ve Karbonhidratların Mevsimsel Değişimlerinin Belirlenmesi, Doktora Tezi, Hatay Mustafa Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Hatay, 343s.
- Urgancı, Ü., 2019. Modifiye Atmosferde Paketlenmiş Nar Kabuğu İlaveli Bisküvilerin Kalite Özelliklerinin Belirlenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Denizli, 108s.
- Yang, R. ve Tsao, R., 2003. Optimization of a new mobile to know the complex and real polyphenolic composition: Towards a tool phenolic index using high performance liquid chromatography, Journal of Chromatography A, 1018(1), 29-40.
- Yılmaz, Y.,Çelik, I. ve Isık, F., 2007. Mineral composition and total phenolic content of pomegranate molasses, Journal of Food Agriculture Environment, 5(3-4)102-104s.

- Yoğurtçu H, Kamışlı F., 2006. Determination of rheological properties of some pekmez samples in Turkey, Journal of Food Engineering, 77(4), 1064-1068.
- Yousefi, M., Sadriirani, M., PourMahmoudi, A., Mahmoodi, S., Samimi, B., Hosseinikia, M. ve Panahande, S. B., 2021. Effects of Pomegranate Juice (*Punica Granatum*) on İnflammatory Biomarkers and Complete Blood Count in Patients With COVID-19: A Structured Summary of A Study Protocol For A Randomized Clinical Trial, Trials, 22.
- Zeybek, U. 2016. Nar Çekirdeği Yağı. İzmir: Ege Üniversitesi Farmakinetik Araştırma Uygulama Merkezi.
- Zhang, L., Yang, X., Zhang, Y. ve Wang, L., 2011. In Vitro Antioxidant Properties of Different Parts of Pomegranate Flowers 89, Food And Bioproducts Processing, 89(3), 234-240s.

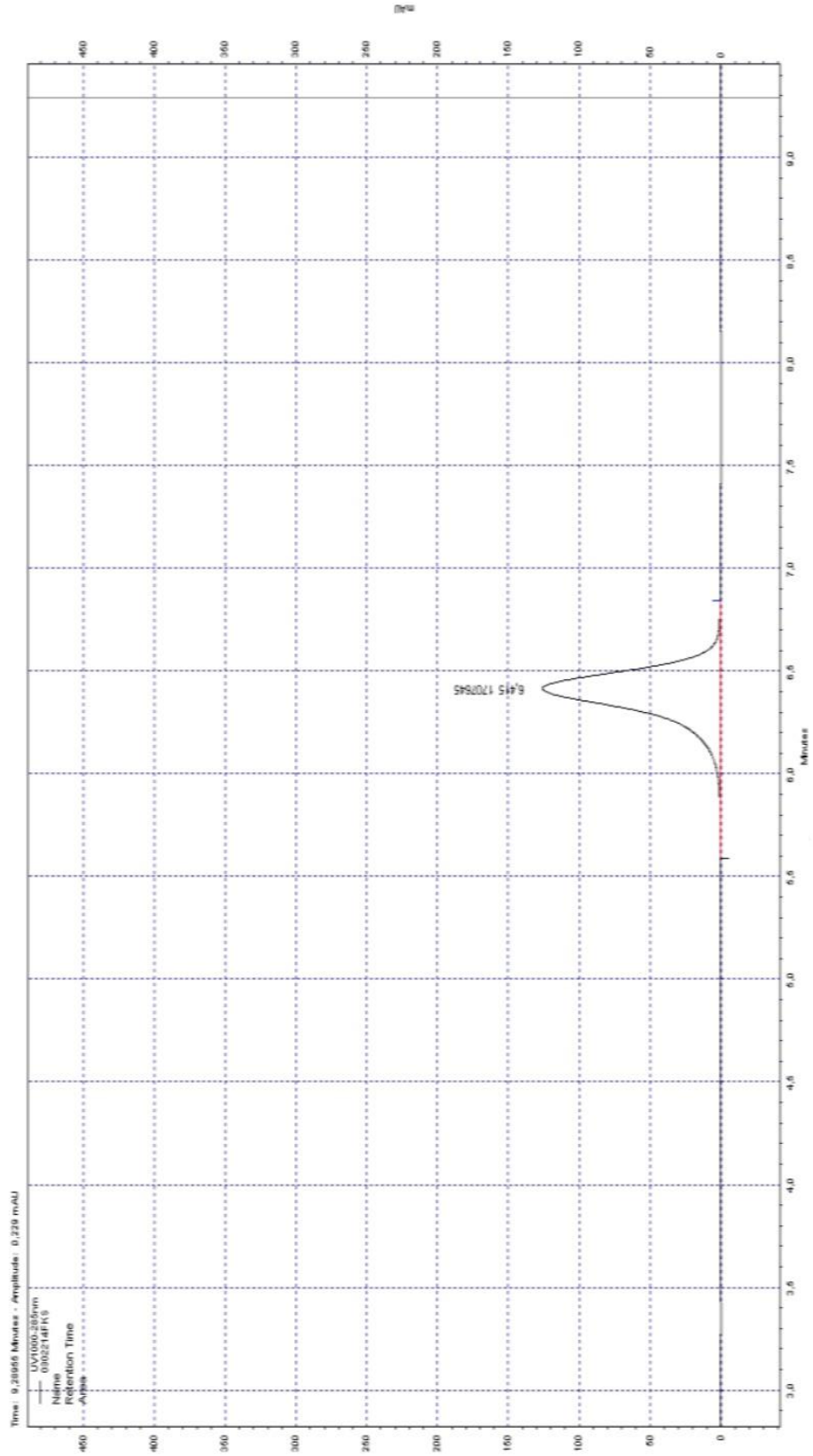


6. EKLER

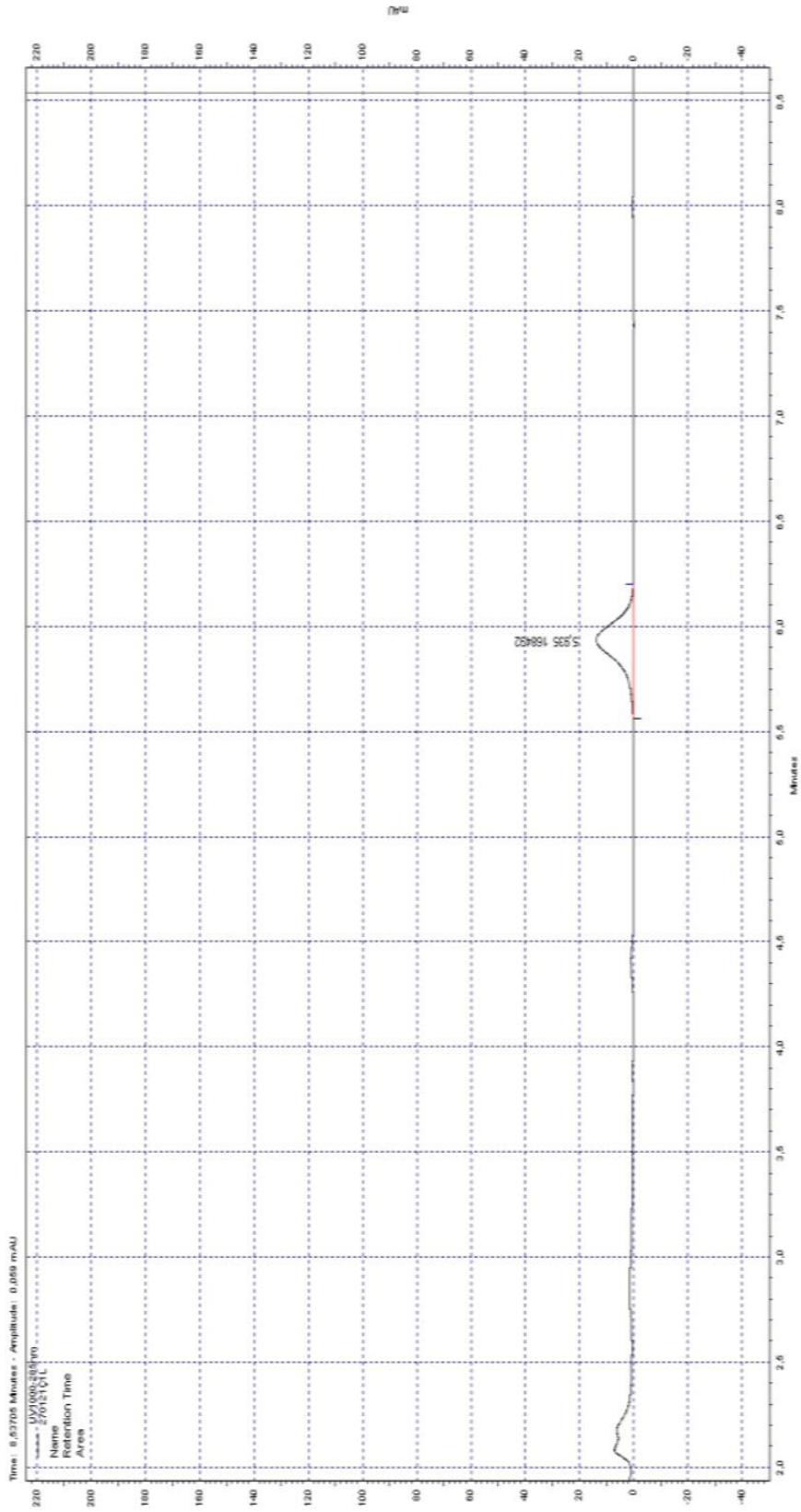




Ek Şekil 6. 1. Standartlara ait HMF kromatogramları-1



Ek Şekil 6. 2. Standartlara ait HMF kromatogramları-2



Ek Şekil 6. 3. Standartlara ait HMF kromatogramları-3

ÖZGEÇMİŞ

Miraç OĞUZ, 2010 yılında Hasan Ali Yücel ilköğretim okulunda ilköğretim ve ortaöğretimini, 2014 yılında Erdoğan Anadolu Lisesi'nde lise öğrenimini tamamladı. 2015 'de Gümüşhane Üniversitesi Gıda Mühendisliği Bölümü' nü kazandı ve 2019 yılında mezun oldu. 21.01.2020 de Gümüşhane Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Gıda Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans eğitime başladı. Yüksek Lisans eğitime halen devam etmektedir.

