



T.C.  
GÜMÜŞHANE ÜNİVERSİTESİ  
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ



KARAYEMİŞ (*Prunus laurocerasus* L) SİRKEİ ÜRETİMİ, FİZİKSEL, KİMYASAL VE  
BİYOAKTİF ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KÜBRA YILMAZ

TEMMUZ 2021

GÜMÜŞHANE



**T.C.**  
**GÜMÜŞHANE ÜNİVERSİTESİ**  
**LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**

**GIDA MÜHENDİSİ ANABİLİM DALI**

**KARAYEMİŞ (*Prunus laurocerasus* L) SİRKEİ ÜRETİMİ, FİZİKSEL, KİMYASAL VE  
BİYOAKTİF ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Kübra YILMAZ**

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

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 10.06.2021**

**Tezin Sözlü Savunma Tarihi: 01.07.2021**

**TEMMUZ 2021**



## TEZ BEYANNAMESİ

Gümüşhane Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı'nda tezin yazımına ait kurallara uygun olarak hazırladığım “**Karayemiş (*Prunus laurocerasus* L) Sirkesi Üretimi, Fiziksel, Kimyasal ve Biyoaktif Özelliklerinin Belirlenmesi**” 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. 10/06/2021

Kübra YILMAZ

**ÖZET**  
**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**KARAYEMİŞ (*Prunus laurocerasus* L) SİRKESİ ÜRETİMİ, FİZİKSEL,  
KİMYASAL VE BİYOAKTİF ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ**

Kübra YILMAZ

Gümüşhane Üniversitesi  
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü  
Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç.Dr. Cemalettin BALTACI

2021, 89 sayfa

Sirke üretiminde hammadde önemli faktörlerden biridir. Karayemiş ise besin değeri yüksek, sağlık açısından önemli bir yere sahip olduğundan bu çalışmada sirke üretiminde hammadde olarak kullanılmıştır.

Literatürde karayemiş sirkesinin fiziksel, kimyasal ve biyoaktif özellikleri ile ilgili herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır. Yapılacak analizler elma ve üzüm sirkesi özellikleri ile kıyaslanıp, TS 1880'e göre değerlendirilmiştir. Bu tez çalışması için üç farklı türe ait olmak üzere yedi çeşit geleneksel karayemiş sirkesi ve bal sirkesi üretimi yapılmıştır. Çalışma için; kiraz karayemişi, sivri karayemişi, yabani karayemiş, tam olgunlaşmamış karayemiş toplanıp sirke üretimi için hazır hale getirilmiştir. Sirkenin oluşum süresine ait asitlikler ilk 2 ay 15 günde 1 defa, sonraki süreçte ise haftada bir defa analiz edilip

kaydedilmiştir. Sirkeler için asitlik % 4 ü geçince inkübasyonu sonlandırıp süzme işlemi yapılarak cam şişelere alınmıştır. Sirkeleşme 4-20 haftada tamamlanmış ve analiz yapılınca kadar buzdolabında 4°C’de saklanılmıştır. Bu süreçte; meyvelerin parçalanması, sirke sineği oluşumu, sirke anası oluşumu ve dibe çökümü gözlemlenmiştir. Karayemiş ve bal sirkelerine ilaveten hazır olarak satılan üzüm ve elma sirkeleri analiz edilmek üzere satın alınmıştır.

Yapılan çalışmada % asitlik (asetik asit cinsinden) analizi, pH, renk analizi, kül analizi, oksidasyon sayısı analizi, iyot sayısı analizi, ester analizi, mineral madde analizi, alkol tayini analizi, toplam kuru madde analizi, toplam şeker analizi ve antioksidan analizleri incelenmiştir. Çalışmamızda antioksidan kapasitesi, metanolik ekstraktlar kullanılarak DPPH (2,2-difenil-1-pikrilhidrazil) serbest radikal süpürme aktivitesi FRAP (Demir iyonu indirgeyici antioksidan güç), Toplam antioksidan kapasitesi tayini (TAC), Toplam Flavonoid tayini (TFC), Toplam Fenolik madde tayini (TPC), ABTS<sup>•+</sup> (radikal katyonu süpürücü etki tayini) metodu ile belirlenmiştir. FRAP metodu ile incelenen sirkeler en düşük ve en yüksek değerleri sırasıyla 3812±95.39 - 26632±1578.73 mg FESO<sub>4</sub>/kg olarak tespit edilmiştir. DPPH metodu ile analiz edilen sirke örneklerinde en düşük ve en yüksek değerler sırasıyla 36.67±3.32 - 433.05±14.25 mg AA/kg olarak tespit edilmiştir. TPC analizi sonucu en düşük ve en yüksek değer sırasıyla 244.55±4.00 - 2401.6±119.02 09 mg GAE/kg, ABTS metodu ile en düşük ve yüksek değer sırası ile 28.65±0.52 - 97.04±0.3 mg AA/kg olarak tespit edilmiştir. TFC analizi sonucu en düşük değer 240±20 mg QEE/kg, en yüksek değer ise 1853.33±147.42 mg QEE/kg olarak tespit edilmiştir. TAC metodu sonucu en düşük ve en yüksek değer sırasıyla 1017.07±13.58 - 7264.23±58.45 mg AA/kg olduğu analiz sonucu tespit edilmiştir. % Titrasyon asitliği (asetik asit cinsinden) analizi sonucu minimum ve maksimum değerler sırasıyla 1.71±0.03 – 4.02 ±0.02, % alkol miktarı en düşük ve en yüksek sırasıyla 0.02±0.01- 0.37±0.13, toplam şeker miktarı en yüksek ve en düşük sırası ile 6.56 ±0.02 - 276.13±7.34 g/L olarak tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre örneklerin renk değerleri L\* 10.98±0.06 -25.78±0.02 , a\* 5.26±0.11- 15.06±0.02 ve b\*(-)4.65±0.18- 8.53±0.21 olarak ölçülmüştür. Kül 1.87±0.42 - 3.14±0.70 g/mL, pH değerleri 2.28±0.05 - 3.54±0.03 arasında tespit edilmiştir. Üretilen sirke numunelerinde toplam asit miktarı en fazla sivri karayemiş sirkesinde saptanmıştır. Antioksidan bakımından elma (1226.83±49.33) ve üzüm (1017.07±13.58) sirkeleri ile karşılaştırıldığında en yüksek değer karışık karayemiş (7264.23±58.45) sirkesinde tespit edilmiştir.

Üretilen sirke analiz sonuçlarına göre fenolik madde içeriği zengin ve yüksek antioksidan kapasiteye sahip oldukları tespit edilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Karayemiş sirkesi, Sirke, Karayemiş, Cherry laurel, Biyoaktif bileşen



## **ABSTRACT**

## **MS THESIS**

# **CHERRY LAUREL (*Prunus laurocerasus* L) VINEGAR PRODUCTION, DETERMINATION OF PHYSICAL, CHEMICAL AND BIOACTIVE PROPERTIES**

Kübra YILMAZ

Gümüşhane University  
Graduate Education Institute  
Department of Food Engineering

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Cemalettin BALTACI

2021, 89 pages

Because of its high nutritional value, cherry laurel has an important place in healthy diet. By taking all these into consideration, cherry laurel has been selected as raw material in vinegar production for this study.

There is no study in the literature on the physical, chemical and bioactive properties of cherry laurel vinegar. Performed analyzes were compared with the properties of apple and grape vinegar and evaluated according to TS 1880. For this thesis study, seven types of cherry laurel and honey vinegar were produced from traditional cherry laurel belonging to three different species. At the experimental stage; “kiraz karayemişi/cherry laurel”, “sivri karayemişi/sharp cherry laurel”, “yabani karayemişi/wild cherry laurel”, “olgunlaşmamış karayemişi/immature cherry laurel” were collected and made ready for vinegar production.

During the breakdown of fruits, vinegar flies were formed and sharp odor was observed. The acidity of the vinegars during fermentation period was measured and recorded once every 15 days at the first 2 months and once a week in the following period. Fermentation period was terminated when the acidity exceeded 4% and was filtered and transferred into glass bottles. Turn invinegar period was accomplished in 4-20 weeks and stored in refrigerator at 4 ° C until for analysis. In this process; fruit breakdown, vinegar fly formation, vinegar membrane formation and settling were observed. In addition to cherry laurel and honey vinegar, commercially available grape and apple vinegars were purchased for analysis.

In the study,% acidity (in acetic acid) analyzes, pH, color analyzes, ash analyzes, oxidation number analyzes, iodine number analyzes, ester analyzes, mineral matter analyzes, alcohol determination analyzes, total dry matter analyzes, total sugar analyzes and antioxidant analyzes were performed and results were reviewed. In our study, antioxidant capacity, DPPH (2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl) free radical scavenging activity using methanolic extracts FRAP (Iron ion reducing antioxidant power), Total antioxidant capacity determination (TAC), Total Flavonoid determination (TFC), Total Phenolic substance determination (TPC) was determined by ABTS<sup>•+</sup> (radical cation scavenging effect determination) method. The lowest and highest values of the vinegars examined by the FRAP method were determined as  $3812 \pm 95.39$  -  $26632 \pm 1578.73$  mg FESO<sub>4</sub> / kg, respectively. In the vinegar samples analyzed by the DPPH method, the lowest and highest values were determined as  $36.67 \pm 3.32$  -  $433.05 \pm 14.25$  mg AA / kg, respectively. As a result of TPC analysis, the lowest and the highest values were determined as  $244.55 \pm 4.00$  -  $2401.6 \pm 119.02$  09 mg GAE / kg, respectively, and the lowest and highest values with the ABTS method were  $28.65 \pm 0.52$  -  $97.04 \pm 0.3$  mg AA / kg, respectively. TFC analysis revealed that the lowest value was  $240 \pm 20$  mg QEE / kg and the highest value was  $1853.33 \pm 147.42$  mg QEE / kg. As a result of the TAC method, the lowest and the highest values were determined as  $1017.07 \pm 13.58$  -  $7264.23 \pm 58.45$  mg AA / kg, respectively. The minimum and maximum values of % titration acidity (in acetic acid) analyzes results are  $1.71 \pm 0.03$  -  $4.02 \pm .02$ , the lowest and the highest % alcohol content, respectively  $0.02 \pm 0.01$  -  $0.37 \pm 0.13$ , the highest and lowest total sugar amount, respectively.  $6.56 \pm 0.02$  -  $276.13 \pm 7.34$  g / L, respectively. According to the results obtained, the color values of the samples were measured as L \*  $10.98 \pm 0.06$  -  $25.78 \pm 0.02$ , a \*  $5.26 \pm 0.11$  -  $15.06 \pm 0.02$  and b \* (-)  $4.65 \pm 0.18$  -  $8.53 \pm 0.21$ . Ash  $1.87 \pm 0.42$  -  $3.14 \pm 0.70$  g / mL, pH values were determined between  $2.28 \pm 0.05$  -  $3.54 \pm 0.03$  The biggest total acid amount was determined in vinegar

produced from “sivri karayemişı/sharp cherry laurel” among total seven different vinegar. When compared with commercially available apple ( $1226.83 \pm 49.33$ ) and grape ( $1017.07 \pm 13.58$ ) vinegars in terms of antioxidants, the highest value was determined in mixed cherry laurel ( $7264.23 \pm 58.45$ ) vinegar.

As a conclusion, it is determined that cherry laurel vinegars produced for this study, have rich phenolic content and high antioxidant capacity, according to the results of analyzes.

**Keywords:** Cherry laurel vinegar, Vinegar, Karayemiş, Cherry laurel, Bioactive ingredient



## TEŞEKKÜR

İnsana insan olduğunu hissettiren en değerli cümle teşekkür ederimdir. Emeğe saygı duymuş olmanın en kolay göstergesidir. Lisans ve yüksek lisans öğrenim süresince bana yön veren, her aşamada bilgi, hoşgörü ve yardımlarını esirgemeyen tecrüberiyle bana yol gösteren değerli danışman hocam Doç. Dr. Cemalettin BALTACI'ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım esnasında tecrübelerini benimle paylaşarak destek veren Arş. Gör. Arda AKDOĞAN'a bana gösterdiği özveriden dolayı teşekkür ederim.

Bana inanan, yürüdüğüm bu yolda beni yalnız bırakmayan ve her türlü zorluğa göğüs germeme yardımcı olan sevgili eşim Ali YILMAZ'a, babam Muharrem SOMOĞLU'na ve kayınpederim Sadık YILMAZ'a ve diğer aile üyelerime tüm maddi ve manevi imkânlardan dolayı teşekkürlerimi sunarım.

Bu yolda yorgunluğumu paylaştığım manevi desteklerini esirgemeyen sevgili arkadaşım Özge KELEŞ'e, yardımlarını esirgemeyen sevgili eltim Merve YILMAZ'a teşekkür ederim.

Ülkeme ve sevdiklerime yararlı olmak her daim hedefimdir.

Kübra YILMAZ  
Gümüşhane, 2021

## İÇİNDEKİLER

### Sayfa No

|                                               |      |
|-----------------------------------------------|------|
| ÖZET .....                                    | IV   |
| ABSTRACT .....                                | VII  |
| TEŞEKKÜR .....                                | X    |
| İÇİNDEKİLER.....                              | XI   |
| ŞEKİLLER DİZİNİ .....                         | XIV  |
| TABLolar DİZİNİ.....                          | XVI  |
| SEMBOLLER ve KISALTMALAR DİZİNİ.....          | XVII |
| 1. GENEL BİLGİLER.....                        | 1    |
| 1.1. Giriş .....                              | 1    |
| 1.2. Önceki Çalışmalar .....                  | 8    |
| 1.3. Çalışmanın Amacı .....                   | 10   |
| 1.4. Çalışmanın Kapsamı.....                  | 10   |
| 2. YAPILAN ÇALIŞMALAR.....                    | 12   |
| 2.1. Karayemiş Sirke Üretimi .....            | 12   |
| 2.2. Genel Analizler.....                     | 18   |
| 2.2.1. Toplam Katı Madde Miktarı Tayini ..... | 19   |
| 2.2.3. pH Analizi .....                       | 20   |
| 2.2.4. Oksidasyon Sayısı Analizi.....         | 21   |
| 2.2.5. İyot Sayısı Analizi .....              | 22   |
| 2.2.6. Ester Tayini .....                     | 22   |
| 2.2.7. Toplam Şeker Tayini .....              | 23   |
| 2.2.8. Mineral Madde Analizi.....             | 27   |
| 2.2.9. Renk Analizi .....                     | 27   |
| 2.2.10. Alkol Miktarı Analizi .....           | 28   |

|           |                                                                                                                               |    |
|-----------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 2.2.11.   | Toplam Asit, Uçucu ve Uçucu Olmayan Asit Miktarı Tayini.....                                                                  | 28 |
| 2.2.11.1  | Toplam Asit Tayini.....                                                                                                       | 28 |
| 2.2.11.2. | Uçar Asit Tayini .....                                                                                                        | 28 |
| 2.2.11.3. | Uçucu Olmayan Asit Tayini .....                                                                                               | 28 |
| 2.2.12.   | Toplam Antioksidan Madde İçeriği.....                                                                                         | 29 |
| 2.2.13.   | DPPH Serbest Radikal Temizleme Aktivitesi Tayini .....                                                                        | 30 |
| 2.2.14.   | FRAP Toplam Demir İndirgeme Antioksidan Kapasitesi.....                                                                       | 32 |
| 2.2.15.   | Toplam Fenolik Madde İçeriği.....                                                                                             | 34 |
| 2.2.16.   | ABTS <sup>•+</sup> Radikal Katyonu Süpürücü Etki Tayini .....                                                                 | 35 |
| 2.2.17.   | Toplam Flavanoid Madde İçeriği .....                                                                                          | 36 |
| 2.2.18.   | Fenolik Bileşiklerin LC-MS/MS İle Analizleri.....                                                                             | 38 |
| 3.        | BULGULAR ve TARTIŞMA.....                                                                                                     | 40 |
| 3.1.      | Üretilen Sirkelerin Fizikokimyasal, Mineral Madde, Renk Analizi ve Biyoaktif Analizlere Ait Sonuçların Değerlendirilmesi..... | 40 |
| 3.1.1.    | Asitlik Analizi .....                                                                                                         | 44 |
| 3.1.2.    | Uçar Asitlik .....                                                                                                            | 46 |
| 3.1.3.    | Uçucu Olmayan Asitlik Analizi ( Tartarik ve Asetik asit cinsinden ).....                                                      | 48 |
| 3.1.4.    | pH Analizi .....                                                                                                              | 50 |
| 3.1.5.    | Alkol analizi .....                                                                                                           | 52 |
| 3.1.6.    | Kül analizi .....                                                                                                             | 54 |
| 3.1.7.    | Toplam Katı Madde Analizi.....                                                                                                | 55 |
| 3.1.8.    | Toplam Şeker Analizi.....                                                                                                     | 57 |
| 3.1.9.    | Ester analizi .....                                                                                                           | 58 |
| 3.1.10.   | Oksidasyon Sayısı ve İyot Sayısı Analizi.....                                                                                 | 60 |
| 3.1.11.   | Renk Analizi Sonuçlar.....                                                                                                    | 61 |
| 3.2.      | Üretilen Sirkelerin Biyoaktif Özellikleri .....                                                                               | 65 |
| 3.2.1.    | Toplam Fenolik Madde İçeriği.....                                                                                             | 65 |

|        |                                                               |    |
|--------|---------------------------------------------------------------|----|
| 3.2.2. | DPPH Serbest Radikal Temizleme Aktivitesi Tayini .....        | 67 |
| 3.2.3. | ABTS <sup>•+</sup> Radikal Katyonu Süpürücü Etki Tayini ..... | 68 |
| 3.2.4. | Toplam Antioksidan Madde İçeriği.....                         | 69 |
| 3.2.5. | Toplam Flavonoid Madde İçeriği.....                           | 71 |
| 3.2.6. | Toplam Demir İndirgeme Antioksidan Kapasitesi (FRAP) .....    | 73 |
| 3.2.7. | Biyoaktif Özelliklerin PCA Analizi .....                      | 74 |
| 3.3.   | Mineral Analizi.....                                          | 76 |
| 3.4.   | Fenolik Bileşik.....                                          | 77 |
| 4.     | SONUÇ ve ÖNERİLER.....                                        | 81 |
| 5.     | KAYNAKLAR.....                                                | 83 |
| 6.     | EKLER.....                                                    | 90 |
|        | ÖZGEÇMİŞ.....                                                 | 92 |

## ŞEKİLLER DİZİNİ

|                                                                                                   | <u>Sayfa No</u> |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------|
| Şekil 1.1. Karayemiş meyvesi çiçeği.....                                                          | 4               |
| Şekil 1.2. Karayemiş meyvesi .....                                                                | 5               |
| Şekil 2.1. Olgunlaşmamış kiraz karayemiş (soldaki) ve yabani (sağdaki) karayemiş .....            | 13              |
| Şekil 2.2. Sivri karayemiş.....                                                                   | 14              |
| Şekil 2.3. Karışık karayemiş sirke oluşumu .....                                                  | 14              |
| Şekil 2.4. Karayemiş sirkesi fermantasyon süreci.....                                             | 15              |
| Şekil 2.5. Sirke anası oluşumu .....                                                              | 15              |
| Şekil 2.6. Sirke anası çökme aşaması .....                                                        | 16              |
| Şekil 2.7. Sirke anası çökmesi.....                                                               | 16              |
| Şekil 2.8. Süzme işlemine hazır sirkeler.....                                                     | 17              |
| Şekil 2.9. Çekirdek sirkesi.....                                                                  | 17              |
| Şekil 2.10 Çekirdek sirkesi (soldaki) ve kiraz taflanı sirkesine (sağdaki) ait sirke anaları..... | 18              |
| Şekil 2.11. Analize hazır karayemiş sirkesi çeşitleri.....                                        | 18              |
| Şekil 2.12. Etüvde kurutma işlemi başlangıcı .....                                                | 19              |
| Şekil 2.13. Toplam kuru madde analizine ait numune .....                                          | 20              |
| Şekil 2.14. pH analizi .....                                                                      | 21              |
| Şekil 2.15. Ester analizine ait damıtma işlemi .....                                              | 23              |
| Şekil 2.16. Ester analizi geri soğutma işlemi .....                                               | 23              |
| Şekil 2.17. Toplam şeker analizi numuneleri .....                                                 | 26              |
| Şekil 2.18. Toplam şekere ait titrasyon işlemi.....                                               | 27              |
| Şekil 2.19. Toplam asitlik analizi .....                                                          | 29              |
| Şekil 2.20. Toplam antioksidan analizi kalibrasyon eğrisi.....                                    | 30              |
| Şekil 2.21. DPPH Serbest Radikal Temizleme Aktivitesi.....                                        | 32              |
| Şekil 2.22. Toplam demir indirgeme antioksidan kapasitesi.....                                    | 33              |
| Şekil 2.23. Toplam fenolik madde analizi kalibrasyon eğrisi .....                                 | 34              |
| Şekil 2.24. % İnhibisyon kapasite grafiği.....                                                    | 36              |
| Şekil 2.25. Toplam flavonoid analizi kalibrasyon grafiği eğrisi .....                             | 37              |
| Şekil 3.1. % Asitlik (Asetik asit cin.) değerlerine ait bıyık ve kutu kutu grafiği .....          | 45              |
| Şekil 3.2. Uçar asitlik analiz değerlerine ait bıyık ve kutu grafiği .....                        | 47              |
| Şekil 3.3. Uçucu olmayan asitlik (tartarik asit cin.) sonuçları bıyık ve kutu grafiği.....        | 49              |

|             |                                                                                           |    |
|-------------|-------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 3.4.  | pH değerlerine ait bıyık ve kutu grafiği .....                                            | 51 |
| Şekil 3.5.  | Asitli analizlerin korelasyon haritası .....                                              | 52 |
| Şekil 3.6.  | % Alkol analiz değerlerine ait bıyık ve kutu grafiği .....                                | 53 |
| Şekil 3.7.  | Kül analizine ait kül grafiği.....                                                        | 54 |
| Şekil 3.8.  | Toplam Katı Madde miktarı değerine ait bıyık ve kutu grafiği .....                        | 56 |
| Şekil 3.9.  | Tüm analizlerin korelasyon haritası .....                                                 | 57 |
| Şekil 3.10. | Toplam şeker miktarı değerlerine ait bıyık ve kutu grafiği.....                           | 58 |
| Şekil 3.11. | Ester değerlerine ait kutu ve bıyık grafiği .....                                         | 59 |
| Şekil 3.12. | Oksidasyon sayısı analiz sonucuna ait kutu ve bıyık grafiği.....                          | 60 |
| Şekil 3.13. | İyot sayısı analizine ait kutu ve bıyık grafiği .....                                     | 61 |
| Şekil 3.14. | Renk analizinde L* değerlerine ait kutu ve bıyık grafiği .....                            | 62 |
| Şekil 3.15. | Renk analizinde a* değerlerine ait bıyık ve kutu grafiği.....                             | 63 |
| Şekil 3.16. | Renk analizinde b* değerlerine ait kutu ve bıyık grafiği .....                            | 64 |
| Şekil 3.17. | Renk analizinde $\Delta E^*$ değerlerine ait bıyık ve kutu grafiği .....                  | 64 |
| Şekil 3.18. | Toplam fenolik madde miktarına ait kutu ve bıyık grafiği .....                            | 66 |
| Şekil 3.19. | DPPH mg AA/ kg inhibisyona ait bıyık ve kutu grafiği .....                                | 68 |
| Şekil 3.20. | ABTS <sup>•+</sup> Radikal katyonu süpürücü etki tayinine ait kutu ve bıyık grafiği ..... | 69 |
| Şekil 3.21. | Toplam antioksidan madde değerlerine ait kutu ve bıyık grafiği.....                       | 70 |
| Şekil 3.22. | Toplam Flavonoid Madde değerlerine ait kutu ve bıyık grafiği .....                        | 72 |
| Şekil 3.23. | FRAP antioksidan kapasitesi değerlerine ait kutu ve bıyık grafiği .....                   | 73 |
| Şekil 3.24. | Biyoaktif analiz sonuçlarına ait PCA grafiği .....                                        | 75 |

## TABLÖLAR DİZİNİ

### Sayfa No

|                                                                                                          |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tablo 1.1. Karayemiş meyvesinin enerji ve besin ögesi içeriği ( 100g ) ( Ulusal Gıda Kompozisyonu) ..... | 2  |
| Tablo 1.2. Karayemiş meyvesinin farklı özellikleri .....                                                 | 3  |
| Tablo 1.3. Dünyadaki bazı sirke çeşitleri .....                                                          | 8  |
| Tablo 2.1. Karayemiş sirkelerinin kodlaması ve miktarları .....                                          | 12 |
| Tablo 2.2. Sirke numuneleri LC-MS/MS analiz koşulları.....                                               | 38 |
| Tablo 3.1. Sirke örneklerinde fizikokimyasal analizlere ait değerler.....                                | 41 |
| Tablo 3.2. Sirke örneklerinde antioksidan analizlerine ait değerler .....                                | 42 |
| Tablo 3.3. Sirke örneklerinde mineral madde analiz sonuçları (mg/L).....                                 | 43 |
| Tablo 3.4. Sirke örneklerine ait renk analiz sonuçları .....                                             | 44 |
| Tablo 3.5. Biyokaktif özelliklerin ilk beş döndürülmüş ana bileşenin yükleri ve puanları                 | 74 |
| Tablo 3.6. Sirke numunelerinde fenolik madde sonuçları (mg/L) .....                                      | 80 |

## SEMBOLLER ve KISALTMALAR DİZİNİ

|                                 |                                                        |
|---------------------------------|--------------------------------------------------------|
| %                               | : Yüzde                                                |
| ABTS <sup>•+</sup>              | : 2,2'-Azino-bis(3-etilbenzotiyazolin-6-sülfonik asit) |
| AlCl <sub>3</sub>               | : Aliminyumklörtür                                     |
| cm                              | : Santimetre                                           |
| cm <sup>3</sup>                 | : Santimetre Küp                                       |
| dk                              | : Dakika                                               |
| DPPH                            | : 2,2 diphenyl 1- picpylhrazyl                         |
| FDA                             | : Amerikan Gıda ve İlaç Dairesi                        |
| g                               | : Gram                                                 |
| GAE                             | : Gallik asit eşdeğeri                                 |
| GC                              | : Gaz Kromatografisi                                   |
| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>  | : Sülfirik Asit                                        |
| HCl                             | : Hidroklorik Asit                                     |
| HPLC                            | : Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi              |
| kg                              | : Kilogram                                             |
| KMnO <sub>4</sub>               | : Potasyum Permanganat                                 |
| KOH                             | : Potasyum Hidroksit                                   |
| M                               | : Molarite                                             |
| mg                              | : Miligram                                             |
| mg/kg                           | : Milyonda Bir Kısım                                   |
| mm                              | : Milimetre                                            |
| MP/AES                          | : Mikroplazma Atomik Emisyon Spektrofotometresi        |
| N                               | : Normalite                                            |
| Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | : Sodyum Karbonat                                      |
| NaNO <sub>2</sub>               | : Sodyumnitrit                                         |
| NaOH                            | : Sodyum Hidroksit                                     |
| nm                              | : Nanometre                                            |
| °C                              | : Santigrat derece                                     |
| RE                              | : Rutin Eşdeğeri                                       |
| TGK                             | : Türk Gıda Kodeksi                                    |
| TS                              | : Türk Standartları                                    |
| WHO                             | : Dünya Sağlık Örgütü                                  |
| µg                              | : Mikrogram                                            |
| µL                              | : Mikrolitre                                           |

## 1. GENEL BİLGİLER

### 1.1. Giriş

Dünyada önemli bir coğrafik yapıya sahip olan Türkiye meyve yelpazesine geniş bir çeşitlilik sunar (Yavuz, 2018). Ülkemizde gerek coğrafi gerekse ekolojik koşulların oluşturduğu zengin doğal kaynaklar ve çeşitlilik bakımından Karadeniz Bölgesi önemli bir yere sahiptir. Bölgede kendine özgü bitki toplulukları bulunmaktadır. Bunların en önemlilerden biri olan karayemiş insanların meyve, süs ve koruma gibi ihtiyaçlarını karşılamasından dolayı Karadeniz Bölgesinde değerli bir bitkidir (İslam ve Deligöz, 2012). Karadeniz bölgesinde yaygın olmakla birlikte, bazı Balkan ülkelerinde, Batı Avrupa ve Batı Kafkasya, İran, Doğu Marmara ve bazı Akdeniz ülkelerinde yetişmektedir (Vahapoğlu vd., 2018). Türkiye’de karayemişe uygun iklim koşulları Karadeniz’in doğu kıyı bölgeleridir. Özellikle Rize, Trabzon, Giresun, Sinop, Zonguldak ve Kastamonu gibi yerlerde doğal olarak yetişmektedir (Demir, 2014).

Karayemiş ya da karayemiş (*Laurocerasus officinalis* Roem., syn: *Prunus laurocerasus* L.) olarak farklı isimlerde ve farklı türlerde bulunan meyve ; Rosaceae familyası ve Prunoideae alt familyasında olduğu bilinmektedir. Karayemiş yıl boyunca yeşil kalabilen, farklı renk ve şekillere sahip bir ağaç meyvesidir (Talih, 2018). Laz yemişi ya da laz kirazı olarak da adlandırılan karayemiş farklı iklim koşullarında yetişmesine rağmen tüketimi yaygın olmayan bir meyvedir.

Karayemiş meyvesi cinsine göre oval-uzun şekilde, renkleri kırmızı, koyu mor ve siyah renkte olmak üzere farklılık göstermektedir. Karayemiş ağacı mart ve nisan ayları arasında çiçeklenmekte, eylül ayına kadar ise meyve vermektedir (Vahapoğlu vd., 2018). Meyve oluşması için bölgenin nemli, güneşli ve ılıman iklim koşullarını sağlaması gerekmektedir. İklim koşullarının sağlanmadığı durumlarda çiçek açımı erken oluşarak don olaylarından zarar gören ağaçlar meyve vermemektedir (Demir, 2014). Karayemişin tadı cinsine ve olgunlaşmaya bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Karayemiş olgunlaşmamış halde iken buruk tada sahip olup olgunlaşma tamamlanınca burukluk azalmakta, aromatik bir tat oluşmaktadır. Bölgesel bir ürün olduğundan ülke genelinde fazla tüketilmemekle birlikte ticareti de yapılmamaktadır. Bundan dolayı üretim ve tüketim hakkında net veri bulunmamaktadır. Özellikle besin değeri bakımından zengin olan karayemişin, halk arasında mide rahatsızlıkları, sindirim şikâyetleri, şeker hastalığı, bronşit ve egzama gibi hastalıkların tedavisinde kullanılmaktadır (Gül, 201

Yapılan bazı çalışmalarda besin değeri yüksek olan karayemiş meyvesini kimyasal analizleri araştırılmış ve yapısında su, pektin, C vitamini, yüksek protein ve karbonhidrata ilaveten önemli fenolik bileşenler ve mineraller içerdiği saptandığından günlük diyetle dâhil edilmesi gerektiği vurgulanmıştır (Kolaylı vd., 2003).

Karayemiş meyvesinin besin değeri yetiştirildiği bölgeye, mevsimsel farklılıklara ve meyve olgunluk durumuna göre değişmektedir (Karataş ve Uçar, 2018). Buna bağlı olarak karayemişin enerji ve besin ögesi içeriğinin ortalama değerleri Ulusal gıda kompozisyonu veri tabanına göre Tablo 1.1’de yer almaktadır (Elgün, 2011).

Tablo 1.1. Karayemiş meyvesinin enerji ve besin ögesi içeriği ( 100g ) (Ulusal Gıda Kompozisyonu)

| Besin Bileşimi   | Miktar | Besin Bileşimi  | Miktar |
|------------------|--------|-----------------|--------|
| Enerji (kkal)    | 75     | P (mg)          | 21     |
| Su (g)           | 79.85  | Na (mg)         | 3      |
| Protein (g)      | 1.4    | Mg (mg)         | 24     |
| Yağ (g)          | 0.54   | Ca (mg)         | 45     |
| Karbonhidrat (g) | 14.72  | Zn (mg)         | 0,26   |
| Glikoz(g)        | 5.09   | C vitamini (mg) | 2,3    |
| Fruktoz (g)      | 6.36   | A vitamini (RE) | 2      |
| Lif (toplam)     | 2.81   | β karoten (mcg) | 19     |
| Fe (mg)          | 0.55   | Lutein (mcg)    | 29     |
| Laktoz (g)       | 0      | Likopen         | 0      |

Son yıllarda karayemiş meyvesi hakkında araştırmalar hızla artmaktadır. Yapılan çalışmalar doğrultusunda doğal ve yabani kültür (Oxygemmis, Globigemmis ve Angustifolia) formlarına rastlanılmaktadır. Çalışmaların ortak sonucu olarak karayemiş iyi bir besin kaynağı ve antioksidanca zengin bir meyve olduğu açıklanmıştır (Ayaz vd., 1997).

Karayemişin yabani formunda ve bazı kültürlerinde GC-MS ile bazı çalışmalar yapılmış olup; fenolik asit, yağ asidi ve şeker kompozisyonu varlığı tespit edilmiştir (Özbey, 2009). Meyvede fazla miktarda benzoik, klorojenik, vanillik, tannik ve kafeik aside ilaveten, antosiyanin, bazı mineral maddeler, C vitamini bulunmaktadır. Karayemiş bünyesinde barındırdığı fenolik içerikler bakımından antioksidan aktivitesi yüksektir. Bundan dolayı

insan sağlığı olumsuz yönde etkiyen serbest radikallerin oksidasyonunu geciktirir ya da durdurur (Çebi, 2018).

Antioksidanlar, ortamdaki oksijeni bağlayarak oksidasyon reaksiyonlarının başlamasını veya gelişmesini engelleyen bileşiklerdir. Oksidasyon reaksiyonlarının sonucu olarak ortamda serbest radikaller oluşmaktadır. Vücuttaki serbest radikaller kararsız halden kararlı hale geçebilmek için vücuttaki hücrelere hasar vererek insanlarda kanser, kalp ve damar rahatsızlıkları gibi hastalıklara yol açabilmektedir (Okçu ve Keleş, 2009).

Tablo 1.2. Karayemiş meyvesinin farklı özellikleri

| Meyve                           | Yabani karayemiş | Kiraz Ekmek karayemişi | veya Ayran Beyaz karayemişi | veya Orak selvi karayemiş | veya Su veya Acı karayemişi | Fındık karayemişi |
|---------------------------------|------------------|------------------------|-----------------------------|---------------------------|-----------------------------|-------------------|
| Meyveli durumun eksen boyu (cm) | 10 - 20          | 10 - 15                | 6-7                         | 6-7                       | 15-20                       | 8 - 9             |
| Ekseninin tüylü oluşu           | Tüy yok          | Tüy yok                | Tüy yok                     | Tüylü                     | Tüylü                       | -                 |
| Boyutlar                        | 11-14x10x14      | 19-23x19x23            | 21-22x20                    | 23-27x20-23               | 18-20x18-22                 | 16-19x17-18       |
| Kabuğun rengi                   | Koyu kırmızı     | Koyu kırmızı           | Pembe                       | Morumsu siyah             | Morumsu siyah               | Morumsu siyah     |
| Etli kısmın rengi               | Koyu kırmızı     | Açıksarı kırmızı       | Açık pembe                  | Koyu kırmızı              | pembe                       | Yeşilimsi beyaz   |
| Mezokarp kalınlığı(mm)          | 2 - 3            | 4 - 5                  | 6 - 7                       | 5 - 7                     | 5 - 6                       | ?                 |
| Tohum+endokarp boyutları(mm)    | 9-10x9-10        | 11-13x9-10             | 13-15x10                    | 15-16x10-11               | 15x10                       | ?                 |
| Tohum boyutları(mm)             | 7-8x6            | 8-9x7-8                | 10x7                        | 8-9x6-7                   | 9x7                         | ?                 |
| Olgunlaşma zamanı               | Temmuz-ağustos   | Haziran ortası         | Haziran sonu                | Temmuz ortası             | Temmuz ortası               | ?                 |
| Lezzet                          | Buruk            | Mayhoş                 | Tatlımsı                    | Tatlımsı                  | Acımsı buruk                | Tatlı,acı,buruk   |
| Sap uzunluğu (mm)               | 4 - 5            | 2 - 5                  | 7 - 8                       | 7 - 8                     | 7 - 8                       | 3 - 4             |

Karayemiş farklı büyüme şartları ( toprak, güneş vb.), büyüme biçimi, yaprak boyutu ve şekli ile kışa dayanıklılık açısından yaklaşık 20 farklı karayemiş türü vardır. Karayemiş

meyveleri büyüklük, şekil, renk, lezzet ve olgunlaşma süreleri bakımından meyvelerin yöresel isim ve farklı özellikleri Tablo 1.2 'de verilmiştir.

Nisan ve mayıs aylarında karayemiş ağaçları çiçek açarak ürün verimliliği hakkında bilgi almamızı sağlar. Meyveler olgunlaşarak temmuz-ağustos aylarında hasat edilmeye başlanır (Yavru, 1997).



Şekil 1.1. Karayemiş meyvesi çiçeği

Karayemiş halk arasında farklı şekillerde tüketilebilen bir meyvedir (Talih, 2018). Karayemiş meyvesi taze, kurutulmuş veya geleneksel yöntemlerle işlenerek tüketilmektedir. Meyveden pekmez, marmelat ve reçel sıklıkla tüketilenler arasındadır (Aktaş, 2012). Dünyada sağlıklı yaşamı destekleyen fonksiyonel bileşen içeren gıdaların tüketimi hızla artmaktadır. Bu gıdalardan en önemli ve yaygın olarak tüketileni ise sirkedir.



Şekil 1.2. Karayemiş meyvesi

Sirke, şeker ihtiva eden yaş ve/veya kuru meyvelerin farklı işlemler uygulanarak öncelikle etil alkol, devamında ise asetik asit fermantasyonuna tabi tutulması sonucu veya şarapların asetik asit fermantasyonuna uğratılması sonucu ortaya çıkan gıda ürünü olarak tanımlanmaktadır (Gökırmaklı vd., 2019).

Fermentasyon kelimesi Latince ‘de kaynamak anlamına gelmektedir. Fermentasyon işlemi, gıda maddelerinin uzun vadede saklanabilmesi için yapılan ya da kontrollü olarak gerçekleştirilen mikrobiyal süreçte hammaddeden farklı özellikte ürün oluşturmaktır. Oluşan bu yeni ürünün fermentasyon sürecinde bakteriyosin, organik asit, etanol gibi çeşitli antimikrobiyel maddeler oluşarak insan sağlığında gıdanın güvenilirliğini artırdığından önemli bir yere sahiptir (Akdeniz Oktay ve Özbaş, 2020).

Tüketicilerin bilinçlenmesi ile fermente gıda ürünleri günden güne değer kazanmaya devam etmektedir. Fermente gıda üretimi bilinen en eski gıda işleme tekniğidir (Bayram vd., 2018). Sirke, Fransızca Vin aigre ‘Ekşi şarap’ anlamına gelen; pancar, tahıl, elma, armut, üzüm, melas, sorgum, şarap, çilek, kavun, hindistan cevizi, bal, bira, patates, malt, peynir altı suyu ve akçaağaç şurubu gibi karbonhidrat içeren gıdalar kullanılarak elde edilen bir üründür (Öztürk vd., 2009).

Sirke Türk Dil Kurumuna göre “Salatalara, yemeklere ekşilik vermek için kullanılan ekşimiş üzüm, elma, limon vb. suyu” şeklinde tanımlanmıştır. Başka bir ifadeye göre bünyesinde şeker bulunduran yaş ya da kurutulmuş meyvelerin çeşitli işlemler sonrası asetik asit fermentasyonu sonucu oluşan ürün olarak tanımlanmaktadır. İngilizce “vinegar”, Romalılar tarafından “acetum”, Yeni Slavca ve Bulgarca “ocet”, Mezopotamya’da “ekşi bira”, Mısır’da ise “hequa” olarak adlandırılan fermente bir üründür. Sirkenin tarihçesi uygarlığın ilk yıllarına uzanan dünyadaki farklı uygarlıkların tükettiği düşünülen bir gıdadır (Zencir ve Altunbağ, 2018)

Sirke FAO/WHO gıda standartlarına göre sirke; etil alkol ve asetik asit fermentasyonu ile nişasta ve/veya şeker içeren bitkisel kökenli hammaddelerden üretilen insan sağlığı için uygun bir gıdadır (Ünal, 2007).

Sirke, suni sirke ve fermentasyon sirkesi olmak üzere iki farklı yöntemle kullanılmaktadır. Fermentasyon sirkesi, hammadde olarak şekerli meyve veya diğer hammaddelerden önce alkol devamında asetik asit fermentasyonu ile elde edilirken suni sirke ise, ticarete ihtiva eden %50 veya %80’lik asetik aside istenilen ekşilik derecesine göre su ilavesi ile elde edilir (Gülcü,2017).

Sirke farklı yöntemlerle üretilen bir üründür. Yavaş yöntem, çubuk (hızlı) yöntem ve derin kültür (submers) yöntemi olmak üzere üç başlık altında üretilmektedir (Ünal, 2007). Yavaş yöntemde sirke oluşum süreci uzundur. 25-30 °C’ lik bir ortamda fiçı, damacana, sırlı bir kap veya herhangi bir tahta kap içerisinde yarı dolu olacak şekilde oluşturulan hammadde-su karışımı (şarap) 6-8 hafta içerisinde sirkeleşmeyi tamamlamaktadır. Fermentasyonu başlatmak için şaraba 1/3-1/4 oranında herhangi bir ısıtma işlemi uygulanmamış ve süzülmemiş keskin bir sirke ilave edilmektedir (Koby, 2018). 7-10 gün içerisinde sıvının üzerinde ince bir zar tabakası gözlenir ve zar kalınlaşarak “sirke anası” oluşumu gerçekleşir. Sirke oluşumunun tamamlandığı sirke anasının zamanla dibe çökmesi ile anlaşılmaktadır (Özdemir, 2019).

Alman metodu veya jeneratör metodu olarak bilinen çabuk yöntemde, üç kısımdan oluşan ve ağaçtan yapılmış silindirik tanklar kullanılmaktadır. Çubuk yöntemde 29-30°C ortamda en üst kısımda şarap püskürten başlık, orta kısımda sirke bakterisi bulunan odun talaş ve en alt kısımda ise oluşan sirke yer almaktadır. Bu teknikte sirke bakterilerine geniş yüzey alanı sağlanmaktadır (Gülcü, 2012).

Derin kültür yönteminde ise sirke bakterileri aşılınmış şaraba ince moleküler halinde hava verilir. İçerisinde soğutucu borular ve altta hava verici düzeni olan paslanmaz çelik

veya tahta bir tanktan oluşmaktadır. Bu yöntemde kullanılan kaplara da “Asetatör” denir (Koby, 2018).

Sirke üretiminde derin kültür yöntemi daha hızlı ve ekonomik olmasına karşın, kaliteli sirke üretimi için yavaş yöntem (üretim süresinin uzun olması iz elementlerin oluşumuna imkan verdiği için) tercih edilmektedir. Hızlı yöntem ve derin kültür yöntemi, ekonomik açıdan ve üretim süresi açısından ticari sirke üretiminde daha avantajlıdır (Ünal, 2007).

Sirke üretimi iki aşamalı fermantasyon ile oluşur. Sirke üretiminde ilk aşama alkol fermantasyonu olup fermente edilebilir şekerin *Saccharomyces* türlerinden oluşan mayalar tarafından anaerobik ortamda etanol ve karbondioksit dönüştürülmesidir. İkinci aşamada oluşan alkolün *Acetobacter aceti*, *Acetobacter pastorianus* ve *Acetobacter hansenii* gibi asetik asit bakterileri tarafından aerobik ortamda asetik asit ve suya dönüştürüldüğü asetik asit fermantasyonu ile gerçekleştirilmektedir (Plessi vd., 2006).

Sirkenin %80’i su ve kalan %20’lik kısmı ise kimyasal bileşenlerden oluşur. Bu kimyasal bileşenler polifenoller, alkoller, aminoasitler, organik asitler, mineraller, tat ve uçucu maddelerden oluşmaktadır (Casale vd., 2006). Sirkenin sahip olduğu kimyasal, fiziksel ve biyoaktif özellikler elde edildiği hammaddeye, üretim yöntemine, üretimin yapıldığı bölge ve iklim şartlarına göre değişiklik gösterdiği bilinmektedir (Yetiman, 2012).

Sirke içerdiği maddelerin ilgili yasal ve mevzuata uygunluğunun kontrolü açısından önemlidir. Gıda mevzuatı sirkede bazı maddelerin miktarlarını sınırlayarak tüketicilerin sağlığının korunmasını temenni ederken diğer yandan bazı maddelere alt ve üst limit sınırlaması ile tüketicilerin kandırılmasının önüne geçmektedir. Böylece tüketicinin gıda güvenliği sağlanmaktadır (Akbaş ve Cabaroğlu, 2009).

Sirke üretiminde kullanılacak hammaddenin alkol fermentasyonuna uygun olması gerekmektedir. Hammaddenin şeker içeriğinin yüksek olması, eğer düşük içerikli hammadde kullanılacak ise şeker ihtiyacını dışarıdan ilave ederek ortamın şeker oranını ayarlamak önemli bir kriterdir ( Guidici vd., 2017 ).

Günümüzde dünyada üzüm, elma, şeker kamışı, arpa, pirinç, çeşitli meyve ve sebzelerden sirke üretimi yapılmaktadır (Tomar vd., 2020).Meyve sirkesi olarak başta üzüm ve elma olmak üzere incir, Frenk üzümü, ahududu, dut, hurma, hindistan cevizi, vişne, armut, gibi farklı meyvelerden sirke üretimi yapılmaktadır (İlkin, 2013).

Sirke üretiminde kullanılacak hammaddelerin çeşitliliği Avrupa Birliği ile uyumlu tebliğlerle belirlenmiş ve standartta yer alan sirke çeşitleri; şarap sirkesi, meyve sirkesi,

meyve şarabı sirkesi, elma şarabı sirkesi, alkol sirkesi, tahıl sirkesi, malt sirkesi, aromalı sirke ve diğer sirkeler olarak tespit edilmiştir (Aykın, 2013).

Tablo 1.3. Dünyadaki bazı sirke çeşitleri

| Sirke çeşitleri      | Orjinleri            | Asitlik (%) | Kaynaklar                         |
|----------------------|----------------------|-------------|-----------------------------------|
| Elma sirkesi         | Dünya çapında yaygın | 5           | Abe vd., 2007                     |
| Balsamik sirke       | İtalya               | 6-7         | Verzelloni vd., 2010              |
| Damıtılmış sirke     | ABD                  | 5           | Aurand vd., 1966                  |
| Kırmızı şarap        | Dünya çapında yaygın | 5-7.5       | Callejón vd., 2009                |
| Beyaz şarap          | Türkiye, İtalya      | 5-7.5       | Callejón vd., 2010                |
| Şampanya sirkesi     | Fransa, ABD          | 6           | Tan, 2005                         |
| Malt sirkesi         | Almanya              | -           | Horiuchi vd., 1999                |
| Alkol sirkesi        | Almanya              | 5           | Sokollek vd., 1998                |
| Sherry sirkesi       | İspanya              | 8           | Callejón vd., 2012                |
| Tarhun sirkesi       | ABD                  | 5           | Aurand vd., 1966                  |
| Patates sirkesi      | Japonya              | 4.5         | Matsui vd., 2004                  |
| Şeker Kamışı sirkesi | Filipinler           | 4.5         | Tan, 2005                         |
| Kombu sirkesi        | Kombu                | 5           | Malbaşa vd., 2008                 |
| Hindistan cevizi     | Güneydoğu Asya       | 4           | Saeki vd., 1997                   |
| Prinç sirkesi        | Japonya, Çin         | 4.2-4.5     | Shimoji vd., 2004<br>Xu vd., 2007 |

Dünya çapında bilinen ve İtalya'nın Modena ve Reggio Emilia şehirlerinde üretilen Geleneksel Balsamik sirke kaynamış üzüm suyunun iki aşamalı fermentasyonu ile üretilen tarihi 11-12.yüzyıla dayanan önemli sirke çeşitlerinden biridir (Aykın, 2013). Geleneksel ve ticari olarak yapılan sirke çeşitleri gün geçtikçe artmaktadır. Karayemiş sirkesinin yelpazeye eklenmesinin başlıca nedeni ise besin değerinin yüksek oluşundan kaynaklanmaktadır. Literatürde karayemiş sirkesinin fiziksel, kimyasal ve biyoaktif özellikleri ile ilgili herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır.

## 1.2. Önceki Çalışmalar

Morales vd. (1998) çalışmalarında, sirkede önemli organik asitleri (asetik asit, tartarik, sitrik, malik ve laktik) tespit etmek için farklı bir iyon-dışı HPLC metodu geliştirmişlerdir. Metodun diğer çalışmalar için; daha doğru, kolay ve çabuk uygulanabileceğini tespit etmişlerdir.

Casale vd. (2006) yaptıkları bir çalışmada, sirkenin kimyasal bileşiminin %80'inin sudan ve % 20'sinin ise organik asitler, alkoller, polifenoller, aminoasitler vb.'den oluştuğunu tespit etmişlerdir.

Gerbi vd. (1998), farklı ülkelerin marketlerinden toplanan elma, şarap ve alkolden üretilen sirke örneklerinin toplam asit, kuru madde, yoğunluk, kül ve kül alkaliliği, pH gibi kimyasal özelliklerini incelemişlerdir. Yapılan bu çalışmada, sitrik asit ve alkol miktarı dışında elma ve şarap sirkelerinin kimyasal bileşiminde bulunan maddelerin alkol sirkesine göre daha yüksek miktarda olduğunu tespit etmişlerdir. Diğer taraftan kuru madde miktarı bakımından sirke örnekleri karşılaştırıldığında sirkenin elma sirkesi en yüksek değere sahipken, bunu sırasıyla şarap sirkesi ve alkol sirkesi izlemektedir. Ayrıca; organik asitlerin incelenmesi sonucunda şarap sirkesinin tartarik asit bakımından, elma sirkesinin malik asit ve laktik asit bakımından ve alkol sirkesinin ise sitrik asit bakımından zengin olduğu belirlenmiştir. Şarap sirkesinin mineral maddeler bakımından potasyumca zengin olduğunu, elma ve şarap sirkelerinde alkol sirkesine göre yüksek alkollerin miktarının daha fazla bulunduğunu ve elma sirkesinin diğerlerine göre oldukça fazla miktarda sorbitol içerdiğini belirlenmiştir. Elma sirkesi fenolik bileşenler bakımından ise en zengin sirke olarak saptanmıştır.

Budak (2010), iki farklı yöntem ile üretilen sirke çeşitlerinde yaptığı çalışmada; yüzey kültür ile üretilen elma sirkesi örneklerinde toplam kuru madde miktarını %1.96; kül miktarını 2.0 g/ L, titrasyon asitliğini %5.72 ve pH değerini 2.87 olarak tespit etmiştir. Derin kültür yöntemi ile üretilen elma sirkesi örneklerinde ise, toplam kuru madde miktarını %1.80; kül miktarını 4.7 g/L, titrasyon asitliğini % 7.37 ve pH değerini 3.16 olarak saptamıştır.

Mariana Atena vd. (2007), romanya elmalarından yapılmış elma sirkesi ile ilgili yapılan bir çalışmada ise, sirkelerin antioksidan kapasite değeri FRAP metodu ile 0.45 mmol/ L olduğu tespit etmişlerdir.

Marangoz (2016) yapmış olduğu çalışmasında, karadut meyvesinden elde edilen sirkelerin taze meyve ve meyve şarabına göre daha yüksek miktarda antioksidan özellik gösterdiğini tespit etmiştir.

Kırcı (2017), güvem sirkesi ile ilgili çalışmasında meyvenin sirkeleşme prosesi ile ABTS yöntemiyle belirlenen antioksidan aktivitenin arttığını tespit etmiştir.

Öztürk vd. (2015) Türkiye'nin farklı mevkilerinden toplanan 21 geleneksel sirkenin antioksidan, antimikrobiyal, mineral ve uçucu profillerine ilaveten fizikokimyasal ve

antimikrobiyal özellikleri ve mikrobiyal floralarını araştırmışlardır. Bu sirkelerin karakteristik özellikleri beş endüstriyel sirkeyle karşılaştırma yapılmıştır. Endüstriyel sirkeler yüksek miktarda antimikrobiyal etki gösterirken, geleneksel sirkelerden sadece 3 tanesi yüksek antimikrobiyal etki göstermiştir. Bu sonuçlara göre, geleneksel sirkelerde genellikle yüksek mikrobiyal yük gözlemlenmiştir, buna karşın endüstriyel sirkelerde nadiren mikroorganizma tespit etmişlerdir. Tüm sirkelerin fizikokimyasal özelliklerinin son derece değişken olduğunu gözlemlenmiştir. Geleneksel sirkelerde toplam 61 uçucu bileşik saptanmıştır.

### **1.3. Çalışmanın Amacı**

Sirke çok eski yıllardan bu yana çeşitli gıdalarda aroma verici ve koruyucu madde olarak kullanılan özel bir üründür. Tüm dünyada farklı hammadde ve üretim yöntemleri kullanılarak çeşitli sirkeler üretilmektedir. Sirke, içeriğinde bulunan organik asitler, fenolik bileşikler, vitaminler, mineraller ve melanoidinler sayesinde antimikrobiyel, antioksidan, antidiyabetik, antitümör, antikarsinogenik, antienfeksiyon etkiler başta olmak üzere sağlık üzerine birçok olumlu etki göstermektedir. Sağlık açısından bu besin değerlerine sahip olması sirkeyi sofralarda değerli kılar. Bundan dolayı üretildiği hammadde de önem arz eder. Karayemiş ise hammadde olarak kullanılabilen besin değeri yüksek, sağlık açısından önemli bir yere sahiptir. Bu çalışma ile beraber daha önce araştırma yapılmayan karayemiş sirkesinin fiziksel, kimyasal ve biyoaktif özelliklerinin belirlenmesi amaçlanmıştır.

### **1.4. Çalışmanın Kapsamı**

Çalışma geleneksel olarak üretilen karayemiş sirkesinin fiziksel, kimyasal ve biyoaktif özelliklerinin laboratuvar koşullarında gerekli cihazlar kullanılarak analizlerin yapılmasını kapsamaktadır. Karayemiş sirkesinin fiziksel, kimyasal ve biyoaktif özelliklerin incelenmesi sonucunda elde edilen veriler literatüre katkı sağlayacaktır.

Sirke, içeriğinde bulunan organik asitler, fenolik bileşikler, vitaminler, mineraller ve melanoidinler sayesinde antimikrobiyel, antioksidan, antidiyabetik, antitümör, antikarsinogenik, antienfeksiyon etkiler başta olmak üzere sağlık üzerine birçok olumlu etki göstermektedir. Sağlık açısından bu besin değerlerine sahip olması sirkeyi insanlar için güçlü bir besin kaynağı olduğunu kanıtlar. Bundan dolayı üretildiği hammadde de önem arz etmektedir. Sirkede kullanılacak hammadde sirke bileşimi üzerinde önemli faktörlerden biridir. Hammaddenin kalitesi ise iklim, toprağın verimi, yetiştiği ortam koşulları ve hasat

teknikğine göre değişiklik göstermektedir. Farklı hammaddelerden ve farklı üretim teknikleri kullanarak üretilen sirkeler kalite kriterleri bakımından farklılık göstererek sirkelerin kimyasal bileşimleri de analizler sonucu farklı olduğu tespit edilmektedir.

Bu bilgiler doğrultusunda çalışacağımız karayemiş sirkesinde yapılacak analizler ise karayemiş sirkesi üretiminden sonra sirkelerden alınan örneklerle beraber toplam asit, uçucu ve uçucu olmayan asit miktarı tayini, toplam katı miktarı tayini, kül miktarı tayini, alkol miktarı tayini, toplam şeker tayini, oksidasyon sayısı tayini, iyot sayısı tayini, ester tayin, renk analizi, toplam antioksidan madde içeriği, toplam fenolik madde içeriği, toplam flavanoid madde içeriği, DPPH serbest radikal temizleme aktivitesi tayini, ABTS radikal katyonu giderici etki tayini, toplam demir indirgeme antioksidan kapasitesi, pH tayini, mineral madde, fenolik ve flavanoid madde içeriği analizi yapılması çalışma kapsamındadır.

## 2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

### 2.1. Karayemiş Sirke Üretimi

Bu çalışmada sirke hammaddesi olarak karayemiş (*Prunus laurocerasus* L.) meyvesi kullanılmıştır. Hammadde temini için 4 farklı ağaçtan 3 farklı tür karayemiş toplanılmıştır. Toplanan karayemişlerin yıkama, temizleme ve çekirdek çıkarma işlemi yapılmıştır. Herhangi bir bulaşmaya sebebiyet vermemek için içme suyu ile tekrar yıkama yapılarak ön hazırlık tamamlanmıştır. Sirke için önemli bir işlem olan karayemişlerde boyut küçültme işlemi yapılmıştır. 8 litrelik sterilize edilmiş kavanozların 1/3 ini kapsayacak şekilde karayemişler doldurulup 25-28 °C’de fermentasyona bırakılmıştır. Farklı türlerde karayemişlerde yapılan ön denemelerde tatlı, ekşi, acılık gibi duyu analizi yapılarak numune çeşitlenmesine karar verilmiştir. Bu çeşitlendirme ve miktarları tablo 2.1.’de verilmiştir. Karayemiş sirkesinin yanında kontrol örneği için bal sirkesi üretimi yapılmıştır. Sirke oluşum süresince hammaddeleri günde 2 kez karıştırma işlemi ile homojen olması sağlanmıştır. Meyveler dibe çökene kadar karıştırma işlemi devam etmiştir. Meyvelerin parçalanması esnasında sirke sinekleri oluşarak keskin koku oluşumu gözlenmiştir. Çökme işlemi tamamlandıktan sonra sirke anası oluşumu beklenilmiştir. Karayemiş ve bal sirkelerinin karışım miktarı ile piyasadan satın alınan üzüm ve elma sirkesine ait kodlama tablo 2.1’de verilmiştir.

Tablo 2.1. Karayemiş sirkelerinin kodlaması ve miktarları

| Kod | Hammadde miktarı                           | Sirke Çeşidi                          |
|-----|--------------------------------------------|---------------------------------------|
| N1  |                                            | üzüm sirkesi                          |
| N2  |                                            | elma sirkesi                          |
| N3  | 1 kg bal+3L su                             | bal sirkesi                           |
| N4  | 3kg karayemiş+2L su+ 400g bal              | kiraz karayemiş sirkesi               |
| N5  | 3kg karayemiş+2L su+ 400g bal              | sivri karayemiş sirkesi               |
| N6  | 3kg karayemiş+2L su+ 400g bal              | yabani karayemiş sirkesi              |
| N7  | 3kg karayemiş+2L su+ 400g bal              | olgunlaşmamış kiraz karayemiş sirkesi |
| N8  | 3kg karayemiş+2L su+ 400g bal              | kiraz -sivri karayemiş sirkesi        |
| N9  | 3kg karayemiş+2L su+ 400g bal              | karışık karayemiş sirkesi             |
| N10 | 5kg çekirdek (1kg karışık)+2L su+ 400g bal | karayemiş çekirdeği karışık sirke     |

Sirke üretimi Gümüşhane Üniversitesi Gıda Mühendisliği Bölümü Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir. Çalışma için kullanılacak sirkeler iki tekerrür olacak şekilde üretilmiştir. Bu süreç 3.5 ay olarak tespit edilmiştir. Sirke anası zamanla (yaklaşık 1 ay) dibe çökmeye başlamıştır. Sirke anasının dibe çökmesi ile sirkeleşme tamamlanmıştır. Sirkenin oluşum süresince ait asitlikler 7 gün arayla analiz edilip kaydedilmiştir. Sirkeler için asitlik % 4 ü geçince inkübasyonu sonlandırıp süzme işlemi yapılarak cam şişelere alınmıştır. Tablo 2.1.'de karayemiş sirkelerine ait kod isimleri ve karışım miktarları verilmiştir.



Şekil 2.1. Olgunlaşmamış kiraz karayemiş (soldaki) ve yabani (sağdaki) karayemiş



şekil 2.2. Sivri karayemiş

Karayemiş sirkesi oluşum sũrecinde 2.haftada meyve parçalanmaya başlamıştır. Meyve parçalanarak ũst kısımda toplanıp katı ve sıvı kısım ayrılmaya devam etmiştir.



şekil 2.3. Karışık karayemiş sirke oluşumu



Şekil 2.4. Karayemiş sirkesi fermantasyon süreci



Şekil 2.5. Sirke anası oluşumu



Şekil 2.6. Sirke anası çökme aşaması



Şekil 2.7. Sirke anası çökmesi



Şekil 2.8. Süzme işlemine hazır sirkeler



Şekil 2.9. Çekirdek sirkesi

Sirke anası asetik asit bakterilerinin sirke yüzeyinde oluşturduğu kalın ve yumuşak bir tabakadır. İlk olarak zar şeklinde oluşarak katmanlaşmaktadır. Fermentasyon sonuna doğru dibe çökerek fermentasyon hakkında analiz yapmadan fikir sahibi olmamıza yardımcı olmuştur.



Şekil 2.10 Çekirdek sirkesi (soldaki) ve kiraz taflanı sirkesine (sağdaki) ait sirke anaları



Şekil 2.11. Analize hazır karayemiş sirkesi çeşitleri

## 2.2. Genel Analizler

Üretilen 7 adet karayemiş sirkesi ve elma-üzüm-bal sirkelerinden alınan örneklerle aşağıdaki analizler yapılmıştır.

### 2.2.1. Toplam Katı Madde Miktarı Tayini

Darası alınmış porselen kroze içerisine bir pipet yardımı ile 25 ml sirke örneği alınarak  $100\pm 2^{\circ}\text{C}$ 'ye ayarlı bir etüvde 3 defa sulandırılarak sabit tartıma gelinceye kadar (yaklaşık 2.5 saat) kurutuldu. Desikatörde 20 dk soğutuldu ve sabit tartıma getirilerek tartıldı. Sonuçlar kaydedildi (TS 1880). Kalıntı kül tayininde kullanılmak üzere saklandı. Toplam katı madde miktarı (K) litrede gram olarak aşağıda formül ile hesaplandı.

$$K=(M_2-M_1)\times 40 \quad (2.1)$$

Burada;

$M_1$ =Kabın darası, g

$M_2$ =Kurutmadan sonraki (kap + numune) miktarı, g

Toplam katı madde miktarı bulunan şeker miktarından çıkarılarak şekersiz kuru madde miktarı bulundu.



Şekil 2.12. Etüvde kurutma işlemi başlangıcı



Şekil 2.13. Toplam kuru madde analizine ait numune

### 2.2.2. Kül Miktarı Tayini

Katı madde için alınan numunede katı madde tayini yapıldıktan sonra porselen krozedeki örnek kül analizi için kullanıldı. Krozedeki örnekler kül fırınında  $525 \pm 10$  °C’da beyaz veya kül rengi alıp sabit tartıma gelinceye kadar yakılarak, desikatörde 20 dk beklettikten sonra tartım işlemi yapıldı. Kapsülün darası çıkarıldıktan sonra kül miktarı bulundu (TS 1880). Numunenin kül miktarı (K) litrede gram olarak aşağıdaki formülle hesaplandı.

$$K = (M_3 - M_1) \times 40 \quad (2.2)$$

Burada;

$M_1$ =Kabın darası, g

$M_3$ =Yakmadan sonraki (kül+kabın) ağırlığı, g

### 2.2.3. pH Analizi

Analiz edilecek örneğin homojenliği sağlanarak 100 ml’lik behere alınarak okuma işlemi yapıldı. pH metre cihazının kalibrasyonu pH 4:00 ve Ph 7:00 tampon çözeltilerle yapıldı. Cihaz elektrodu saf su ile temizleme işlemi yapıldıktan sonra örnek numuye daldırılarak okuma işlemi yapıldı. Cihazda okuma  $20 \pm 2$  °C’de yapılarak direkt not edildi. (TS 1748 ISO 1842).



Şekil 2.14. pH analizi

#### 2.2.4. Oksidasyon Sayısı Analizi

Analiz için gerekli olan 0.02 N Sodyumtiyosülfat, (1+3) sülfürik asit, 0,1 N Potasyumpermanganat, %10 luk potasyum iyodür çözeltileri hazırlandı. Damıtma balonuna 60 ml sirke örneklerinden alınarak içerisine 15 ml saf su, birkaç tane sünger taşı konulduktan sonra 60 ml destilat toplanıncaya kadar damıtıldı. Bu destilattan 25 ml alınarak 200 ml lik cam kapaklı erlene konuldu. Geri kalan destilattan 25 ml iyot sayısı tayini için saklandı. Alınan destilat üzerine 10ml (1+3) sülfürik asit (dilüe) ve 10 ml 0,1 N Potasyumpermanganat reaktifi katıldı. 18 °C’de 30 dk bırakıldı. Devamında 5 ml %10 luk potasyum iyodür çözeltisi eklendi. İndikatör olarak nişasta çözeltisi ilave edildi. Açığa çıkan iyot 0.02 N Sodyumtiyosülfat ile titre edildi. Titrasyon sonunda A ml Sodyumtiyosülfat sarf edildi. Ayrıca şahit için 25 ml saf su alınarak aynı işlemler yapıldı. Bulunan Sodyumtiyosülfat miktarı B ml olarak formülde kullanıldı (TS 1880). Oksidasyon sayısı (OS) aşağıdaki formül ile hesaplanıldı.

$$OS=8 \times (B-A) \quad (2.3)$$

Burada;

A=Esas deneyde sarf edilen 0.02 N Sodyumtiyosülfat miktarı

B=Şahit deneyde sarf edilen 0.02 N Sodyumtiyosülfat miktarı, ml’ dir.

OS=Oksidasyon sayısı

### 2.2.5. İyot Sayısı Analizi

Analiz için 0.02 N Sodyumtiyosülfat, 0.1 N iyot çözeltisi, 10 N KOH çözeltileri hazırlandı. İyot sayısı tayini için oksidasyon sayısı tayininde ayrılan destilattan 25 ml alınarak 200 ml cam kapaklı erlene konuldu. 10 N KOH ile nötr hale getirilir. 15 dakika karanlıkta bekletildikten sonra 0.02 N Sodyumtiyosülfat ile titrasyon işlemi yapıldı. Şahit olarak numune yerine 25 ml saf su alınarak aynı işlemler tekrarlandı (TS 1880). İyot sayısı (İ), aşağıdaki formülle hesaplandı.

$$\dot{I}=8\times(B-A) \quad (2.4)$$

Burada;

A=esas deneyde sarf edilen 0,02 N Sodyumtiyosülfat miktarı

B=şahit deneyde sarf edilen 0,02 N Sodyumtiyosülfat miktarı,

İ=iyot sayısı

### 2.2.6. Ester Tayini

Analize başlamadan önce gerekli olan 1 N KOH, 0.02 N HCl ve 0.1N KOH çözeltileri hazırlandı. Damıtma balonuna 100 ml sirke alındı, birkaç tane sünger taşı ilave edildi. İşlem 30 ml destilat toplanıncaya kadar damıtıldı. 30 ml destilat üzerine fenolftalein damlatıldı. 1 N KOH ile pembe renk meydana gelinceye kadar nötrleştirildi. Pembe renk kayboluncaya 0.02 N HCl ilave edildi. Üzerine 10 ml 0.1N KOH çözeltisi konularak su banyosu üzerinde 2 saat geri soğutucu yardımı ile sabunlaştırıldı. Numune örneği soğutuldu. Birkaç damla fenolftalein damlatılarak 0.02 N HCl ile titrasyon işlemi yapıldı. Şahit numune için 30 ml destilat yerine saf su kullanılarak aynı aşamalar tekrarlandı (TS 1880). Ester sayısı (E) aşağıdaki formül ile hesaplandı.

$$E=2\times(B-A) \quad (2.5)$$

Burada;

A=esas deneyde sarf edilen 0.02 N HCL mL

B=şahit deneyde sarf edilen 0.02 N HCL mL

E=Ester sayısı



Şekil 2.15. Ester analizine ait damıtma işlemi



Şekil 2.16. Ester analizi geri soğutma işlemi

### 2.2.7. Toplam Şeker Tayini

Toplam şeker tayini için gerekli olan çözeltiler hazırlandı.

- **Fehling A çözeltisi**

34.94 g bakır (II) sülfat pentahidrat ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ), tartıldı. 500 mL lik ölçülü bir balon  
jojede 100 mL kadar saf su ile çözünüp ve 500 mL hacmine itina ile tamamlandı.

- **Fehling B çözeltisi**

173.787 g Sodyum potasyum tartarat tetrahidrat  $\text{KOCOCH(OH)CH(OH)COONa.4H}_2\text{O}$  (Senyet Tuzu) ve 50 g sodyum hidroksit tartıldı. 500 ml'lik balon jojeye 2500 mL kadar saf su ilave edilip çözüldü ve işaret çizgisine kadar (hacmine) tamamlandı.

- **Metilen mavisi çözeltisi (% 0,2'lik)**

0.200 g metilen mavisi ( $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{NaCl}$ ) tartıldı ve 100 ml'lik bir balon jodede saf su ile çözülerek hacmine tamamlandı.

- **Sodyum hidroksit çözeltisi (5 M)**

20 g NaOH tartılıp bir miktar saf su ilave edilip soğutma işlemi yapılarak hacmi 100 ml tamamlandı.

- **Carrez I Çözeltisi (0.25 M Potasyum ferrosiyanür)**

52.630 g Potasyum ferrosiyanür trihidrat [ $\text{K}_4\text{Fe(CN)}_6.3\text{H}_2\text{O}$ ] tartılarak bir miktar saf su ile çözülüp hacmi 500 ml tamamlandı.

- **Carrez II çözeltisi (1 M çinko asetat)**

108.63 g Çinko asetat dihidrat [ $\text{Zn(CH}_3\text{COO)}_2.2\text{H}_2\text{O}$ ] tartıldı ve 15 mL asetik asit ile 250 mL saf su ile çözülüp balon jodede hacmi tamamlandı.

- **Stok invert şeker çözeltisi (10 g/L)**

Yaklaşık olarak  $0.95 \pm 0.01$  g saf sakkaroz ( $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ ) 100 ml balon jojeye hassas bir şekilde tartıldı. 0.5 mL derişik hidroklorik asit ( $\text{HCl}$  1.19 g/mL) ilave edildi. 60 °C su banyosunda karıştırılarak 25 dakika bekletildi ve çözünmesi sağlandı.

- **Standard invert şeker çözeltisi, (2.5 g/L)**

Stok invert şeker çözeltisinden 62.50 ml alınarak 200 ml'lik ölçülü bir balonda (4-5) damla fenolftalein çözeltisi ile karıştırıldı. 5 M NaOH ile nötralleştirilerek hacmi 250 ml tamamlandı.

- **Fehling çözeltisinin ayarlanması**

Tam 5 mL Fehling A çözeltisinin eşdeğeri olan invert şeker miktarını (faktör) bulmak için, elde edilecek metilen mavisi katılmış karışım büretten damlatılan standart invert şeker çözeltisi ile metilen mavisi ilavesinden sonra 3 dakika içerisinde titrasyon sonuna ulaşılacak şekilde, renk maviden kırmızıya dönünceye kadar titre edildi. Titrasyon dönüm noktasını tespit etmek için, karışımın üstteki berrak kısmının rengine bakılarak bu kısmın renginin maviden kırmızıya döndüğü an, eşdeğerlik noktası olarak alındı. Bu sonuca ulaşmak için

250 mL' lik erlene 5 mL Fehling A ve 5 mL Fehling B çözeltisi, 10 mL su ve 15 mL invert şeker çözeltisi ilave edildi. Karışım uygun bir bek alevi düzeneği kurularak düzenek üzerinde içerisine magnetik karıştırıcı ve boncuk eklenerek kaynama gözleninceye kadar ısıtıldı. Kaynatma işlemine başladığı andan itibaren 2 dakika ısıtılıp, ısıtma işleme son verildi. Karışıma, 8-10 damla metilen mavisi çözeltisi eklendi. Metilen mavisi şekerli ortamda mavi olduğu için bu safhada karışım mavi rengi aldı. Böylece ilk eklenen invert şekerin tamamı yükseltgenmiş oldu.

Titrasyonda harcanan standart invert şeker çözeltisi hacminin, baştan eklenen 15 mL ile toplanması sonucunda 5 mL Fehling A' nın eşdeğeri olan invert şeker çözeltisi hacmi (V) tespit edildi. 5 mL Fehling A' nın eşdeğeri olan invert şekerin mg olarak miktarı (F), yani faktör;

$$F = V \times 2.5 \quad (2.6)$$

F = Faktör

V= Hacim

eşitliğinden hesaplandı.

Analiz numunesinden 0.001 g hassasiyette 1.01 g tartıldı ve 100 ml'lik ölçülü bir balon jöjeye aktarıldı. Deney numunesi üzerine, 30-40 mL saf su konularak iyice karıştırıldı. Karışım üzerine, 1 mL Carrez I ve 1 mL Carrez II çözeltileri ilave edilip çalkalandı. Balon jöje 100 mL'ye tamamlandı. Carrez çözeltileri ilave edildiğinde oluşan çökelmeler, kaba gözenekli (siyah bantlı) süzgeç kâğıdından süzülüp ve süzüntüden 25 ml alınarak 100 ml'lik balon jöjeye aktarıldı. 5 ml derişik HCl ilave edildi. 60°C de 30 dk inversiyona bırakıldı. Süre sonunda üzerine 4-5 damla fenolftalein damlatıldı. 5 M NaOH ile hafif pembe renk oluşuncaya kadar eklemeye devam edildi. 150 ml'lik bir erlene, 2.5 mL deney çözeltisi, 5 mL Fehling A çözeltisi, 5 mL Fehling B çözeltisi ve 15 mL saf su eklenerek karıştırıldı. Karışım bir ısıtma tablası üzerinde magnetik karıştırıcı yardımı ile kaynama anına kadar gözlemlendi. Kaynama başlayınca 6-8 damla metilen mavisi çözeltisi ilave edilip karıştırıldı.

Titrasyona başlayarak mavi renkten kiremit kırmızısı rengine dönünceye kadar titre edildi. Sarfiyat not edildi. Toplam şeker, kütlece yüzde olarak invert şeker cinsinden aşağıdaki formül ile hesaplandı.

$$T.Ş. = (50 \times F) / (m \times V_n) \quad (2.7)$$

Burada;

T.Ş. = Numunedeki invert şeker (kütlece %),

F = Fehling A çözeltisinin göre tayin edilen faktör, (mg şeker/5 mL çözelti)

m= numune miktarı (ml),

$V_n$  = Titrasyonda harcanan standart invert şeker çözeltisi hacmi, (mL) dir.



Şekil 2.17. Toplam şeker analizi numuneleri



Şekil 2.18. Toplam şekere ait titrasyon işlemi

#### 2.2.8. Mineral Madde Analizi

550 °C 'de kurutulup, soğutulan ve darası alınan krozelere 25 ml sirke numunesi ilave edildi. Kroze etüvde 105 °C'de 2-3 saat kurutuldu. Kurutulan numune kül fırınına alındı ve 500–550 °C'lerde beyazlaşınca kadar yakma işlemi yapıldı. Kül fırınından alınan kroze üzerine birkaç damla hidrojen peroksit (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) damlatıldı. Krozelerde kalan kalıntı % 20 HNO<sub>3</sub> ile çözülerek hacimleri 250 ml'ye tamamlandı. Fe, Mn, Cu, Zn, Co, Ni, Cd, Pb, Na, K, Ca, Mg 1000 ppm'lik çözeltilerinden istenilen µg/ml çözeltiler hazırlandı. MP/AES okuması yapıldı. Aynı şekilde numuneler 0.45 mikron filtreden geçirilerek okuması yapıldı (NMKL 170 ve NMKL 161).

$$C = (((Alan+b)/a)) * Sulandırma oranı \quad (2.8)$$

C = Konsantrasyon mg / L

b = y kesen

a = eğim

#### 2.2.9. Renk Analizi

Renk analizinde, numunelerde herhangi bir seyreltme işlemi yapılmaksızın doğrudan Konica Minolta CR-300 (Minolta Osaka, Japan) renk ölçüm cihazı kullanılarak belirlenmiş ve parlaklık değeri olan L\* ile renk koordinatları olan a\* ve b\* değerleri tespit edildi. Burdaki “a değeri” gıdanın kırmızılığını veya yeşilliğini, “b değeri” sarı veya maviliğini, “L

değeri” ise 0 ve 100 ( siyah ve beyaz) arasındaki aydınlık derecelerini belirtir. Hunter Kolorimetresinin verdiği değerler tek tek değerlendirmek üzere direkt not edildi (Quek vd., 2007).

#### **2.2.10. Alkol Miktarı Analizi**

Analiz için % 40’lık NaOH çözeltisi hazırlandı. Bir damıtma balonunun içine 100 ml sirke örneği konularak içine ortam nötr oluncaya kadar % 40’lık NaOH çözeltisi ilave edildi. Köpürmeyi önlemek için balona bir parça parafin ilave edildi. Tahmini olarak  $\frac{3}{4}$ ’lük kısmı damıtıldı. Elde edilen destilat saf su ile tekrar 100 ml’ye tamamlandı. Piknometre yöntemi (TS 4889) kullanılarak 20 °C’deki yoğunluğu ve bu yoğunluktan TS 522 ‘deki cetvel yardımı ile hacim olarak yüzde (v/v) alkol miktarı bulundu (TS 522).

#### **2.2.11. Toplam Asit, Uçucu ve Uçucu Olmayan Asit Miktarı Tayini**

Analize başlamadan önce 0.5N Sodyum hidroksit çözeltisi (TS 545’e göre hazırlanıp ve ayarlandı), 0.1N Sodyum hidroksit çözeltisi (TS 545’e göre hazırlandı), Fenolftalein (100 ml %96’lık etil alkole 1 gram fenolftalein katılması) çözeltileri hazırlandı.

##### **2.2.11.1 Toplam Asit Tayini**

Bir erlene 10 ml sirke alınıp üzerine kaynatılarak soğutulmuş damıtık sudan 100 mL ilave edildi. İndikatör olarak 3-5 damla fenolftaleyn damlatıldı. Ayarlı 0.5 N ayarlı NaOH ile titrasyon işlemine tabi tutuldu (TS 522).

##### **2.2.11.2. Uçar Asit Tayini**

Buharlı damıtma düzeneği kuruldu ve su buharı geçirilerek temizleme işlemi yapıldı. Devamında buharlaşma kabına 60 ml sirke numunesi konularak destilasyon işlemi yapılarak örnek erlene alındı. Elde edilen destilat 0.1 N ayarlı NaOH ile fenolftalein damlatılarak titre edildi (TS 522).

##### **2.2.11.3. Uçucu Olmayan Asit Tayini**

Toplam asitlik miktarından toplam uçucu asit miktarının çıkarılmasıyla hesaplandı (TS 522).

$$\text{Toplam asit miktarı} = \text{Sarf edilen 0.5 N ayarlı NaOH miktarı} \times 3 \quad (2.9)$$

Toplam Asit miktarı asetik asit cinsinden g/L dir.

Litrede sirkede uçar asitlik g olarak asetik asit cinsinden toplam asit miktarı aşağıdaki formüle göre hesaplandı.

$$\text{Toplam Asit miktarı} = \text{Sarf edilen } 0.1 \text{ N ayarlı NaOH miktarı} \times 0.12 \quad (2.10)$$

Uçar Asit miktarı asetik asit cinsinden g/L dir.

Litrede sirkede uçucu olmayan asitlik g olarak asetik asit cinsinden toplam asit miktarı aşağıdaki formüle göre hesaplandı.

$$\text{Uçucu Olmayan Asit Miktarı} = \text{Toplam Asitlik} - \text{Uçucu Asitlik} \quad (2.11)$$

Uçucu olmayan asit miktarı asetik asit cinsinden g/L dir.



Şekil 2.19. Toplam asitlik analizi

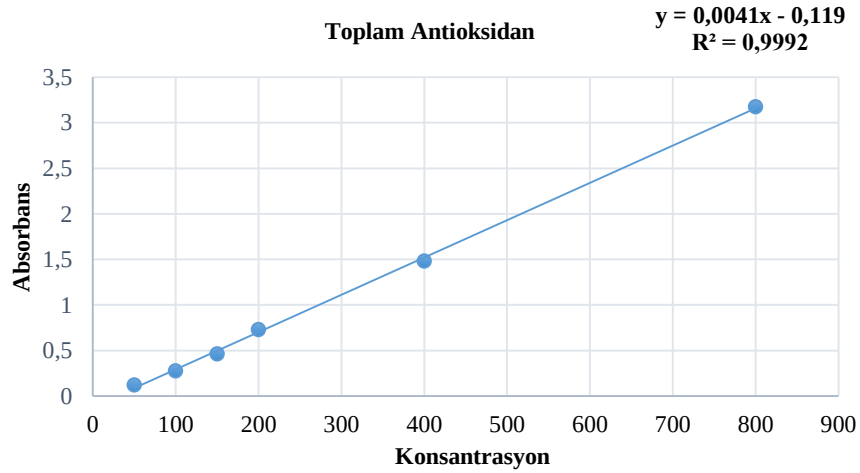
### 2.2.12. Toplam Antioksidan Madde İçeriği

Analiz için öncelikle Monobazik Sodyumfosfat ( $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), Ammonium heptamolybdate tetrahydrate (ammonium molybdate) ( $\text{H}_{24}\text{Mo}_7\text{N}_4\text{O}_{64} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ ), Analitik saflıkta Sülfirik Asit ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), Analitik saflıkta Askorbik asit ( 50, 100, 150, 200, 400 ve 800  $\mu\text{g/mL}$ ) çözeltileri hazırlandı.

Reaktifin hazırlanması ise; 1.6 mL H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> , 28 mM ( 0.2265g ) Monobazik sodyumfosfat, 4 mM ( 0.2472g ) Ammonium heptamolybdate tetrahydrate, 50 mL' lik balon jojeye konuldu ve üzerine 10-15 mL saf su ilave edilip çözündürüldü. Hacmi metanol ile 50 mL'lik balon joje çizgiye kadar tamamlandı.

500 µL sirke örneklerinden alınarak üzerine 2500 µL deiyonize su ilave edildi. Karışıma 1000 µL molybdate ilave ederek vortekslendi. Örnekler üç paralel olacak şekilde yapılması uygun görüldü. 90 dakika 95 °C de tüplerin ağızları kapalı olacak şekilde inkübe işlemi yapıldı. Tamamlanan süre sonunda oda sıcaklığında 20-30 dk beklenildi. Standartlar için de aynı işlemler yapıldı. Elde edilen reaksiyon karışımların absorbsansları 695 nm Spektrofotometre cihazında okunup kaydedildi. Sirke örneklerinin toplam antioksidan madde miktarları; askorbik asidin (25, 50, 100, 150, 200 ve 250 µg/mL ) çözeltisi ile elde edilen kalibrasyon grafiğinin doğru denklemi kullanılarak toplam antioksidan mg AA Eşdeğeri / L olarak tespit edilmiştir (Kasangana vd., 2015).

Toplam antioksidan analizi kalibrasyon eğrisi Şekil 2.20' de gösterilmiştir.



Şekil 2.20. Toplam antioksidan analizi kalibrasyon eğrisi

$$C = (((Abs + 0.119) / 0.0041)) \times 2 \quad (2.12)$$

$$C = \text{Konsantrasyon mg AA Eşdeğeri / L}$$

### 2.2.13. DPPH Serbest Radikal Temizleme Aktivitesi Tayini

Analiz için gerekli olan reaktifler hazırlandı. Bu reaktifler;

- Metanol ( HPLC saflıkta )
- Analitik saflıkta L-Askorbik acid
- Troloks çalışma çözeltisi metanolde 25, 50, 100, 150, 200, 250 µg / ml
- Analitik saflıkta Troloks ( (±)-6 -Hydroxy- 2, 5, 7, 8-tetramethylchromane-2-carboxylic acid).
- Analitik saflıkta DPPH ( 2,2 diphenyl 1- picpylhrazyl )
- Askorbik çalışma çözeltisi metanolde 25, 50, 100, 150, 200 ve 250 µg / ml
- **Ana stok olan DPPH (10mM) Reaktifinin hazırlanması :** 41 mg DPPH 10 mL metanol içinde çözüldü. Elde edilen çözeltiden kalan kısım sonraki deneylerde kullanım için buzdolabında muhafaza edildi.
- **DPPH çalışma çözeltisinin hazırlanması :** Ana stok çözeltisinden 2.5 mL alınıp 250 ml'ye metanol ile tamamlandı. Tamamlanan çözeltinin absorbansı 517 nm de okunduğunda  $0.980 \pm 0.02$  değerini vermelidir. Okuma sonucuna göre seyreltme ya da ana stoktan ilave edilerek absorbans  $0.980 \pm 0.02$  değerine ayarlanır.

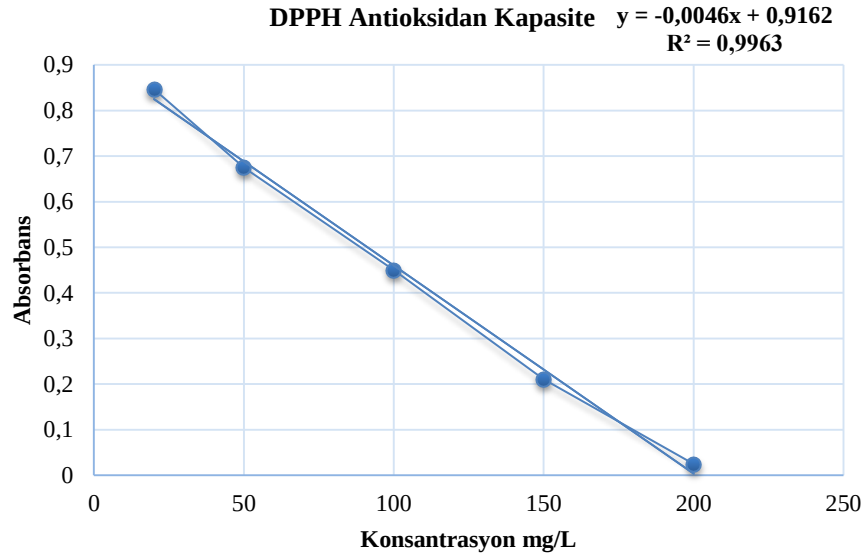
100 µL sirke örneğinden alınarak üzerine 3500 µL DPHH çalışma çözeltisi ilave edildi. Karışım vortekslenerek 30 dk inkübe edildi. Elde edilen karışım 517 nm' de Spektrofotometrede absorbansı okundu. Kör olarak sirke örneği yerine 100 µL metanol konuldu. Standartlar için de ( askorbik asit ve troloks ) 100 µL alınıp aynı aşamalar kaydedildi. Sirke örneklerinde DPPH radikal temizleme miktarları aşağıdaki şekilde hesaplandı (Ahmed vd., 2015).

$$\% \text{ İnhibisyon Kapasite } = (((Ac-As)/Ac)) \times 100 \quad (2.13)$$

Ac = Kör absorbans

As = Örneğin absorbansı

DPPH Antioksidan Kapasite: % inhibisyon kapasite ifade eder. % İnhibisyon kapasite grafiği aşağıda gösterilmiştir.



Şekil 2.21. DPPH Serbest Radikal Temizleme Aktivitesi

#### 2.2.14. FRAP Toplam Demir İndirgeme Antioksidan Kapasitesi

Analiz için gerekli olan reaktiflerin hazırlandı.

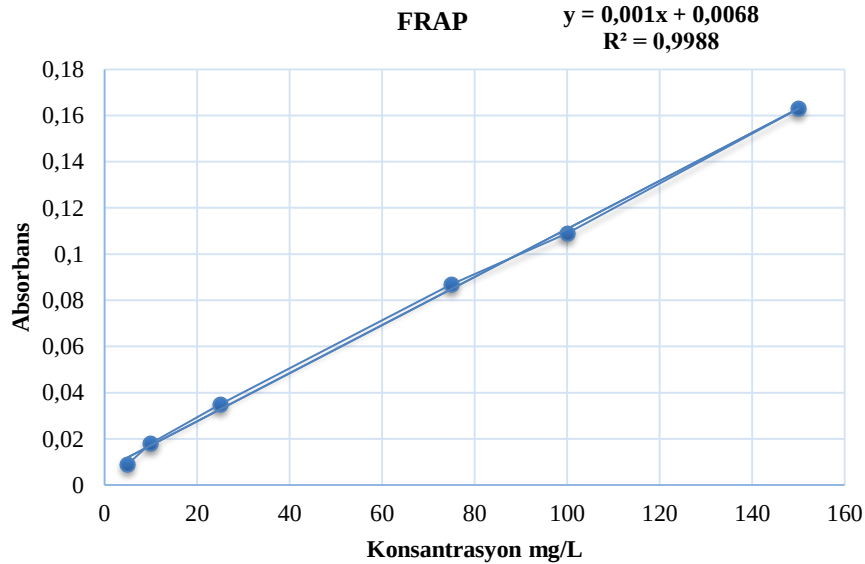
- Analitik saflıkta Glasial asetik asit
- Analitik saflıkta Sodyumasetat trihidrat (  $C_2 H_3 NaO_2 \cdot 3 H_2 O$  )
- Analitik saflıkta 2,4,6-Tri(2-pyridyl)-s-triazine, TPTZ
- Metanol ( HPLC saflıkta) % 30 v/v
- Analitik saflıkta Demir üç klorür heksahidrat (  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  )
- Analitik saflıkta Hidroklorik asit (HCl)
- Analitik saflıkta Demir iki sülfat heptahidrat (  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  )

**300 mM asetat buffer hazırlanışı :** Litrelik balona 3.12 g Sodyumasetat trihidrat tartıldı. Bir miktar saf su ile çözülüp üzerine 16 mL Glasial asetik asit ilave edildi. pH'sı 3.60 a ayarlandı.

- 10 mM TPTZ çözeltisi: 3.2234 g TPTZ 40 mM HCl çözeltisi ile hacmi 1 litreye tamamlandı.
- 40 mM HCl çözeltisi: d 1.19, % 37 'lık derişik HCl'den 3.4 ml alınarak hacmi 1 litreye tamamlandı.
- 20 mM  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  çözeltisi: 5.409 g  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  saf su ile hacmi 1 litreye tamamlandı.

- FRAP çözeltisi: 10:1:1 ( Asetat buffer çözeltisi: 10 mM TPTZ çözeltisi: 20 mM  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ). FRAP çözeltisi kullanılmadan önce 37 °C de 15-20 dk inkübe edildi.
- Ana Stok 1000 mg/L Demir iki sülfat heptahidrat ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) çözeltisi: 0.1730 g  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  tartılarak 1 litreye tamamlandı.
- Çalışma standartları: Ana stok Demir iki sülfat heptahidrat ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) çözeltisinden 6.2, 12.50, 25.00, 62.50 ve 125.00 µl/ml çözeltiler hazırlandı.

250 µL karayemiş sirkesi alınarak üzerine 2750 µL FRAP çözeltisinden ilave edildi. Karışım vortekslenerek 30 dk beklendi. Kör olarak sirke örneği yerine 250 µL saf su kullanılarak hazırlandı. Standartlardan 250 µL alınarak aynı işlemler tekrarlandı.



Şekil 2.22. Toplam demir indirgeme antioksidan kapasitesi

Örneklerdeki FRAP madde miktarları ;  $\text{FeSO}_4$  ( 5, 10, 25, 75, 100 ve 150 µL/ mL ) çözeltisi ile elde edilen kalibrasyon grafiğinin doğru denklemi kullanılarak Toplam demir indirgeme kapasitesi mg  $\text{FeSO}_4$  Eşdeğeri / L olarak tespit edildi (Ahmed vd., 2015). Toplam demir indirgeme antioksidan kapasitesi Şekil 2.22’ de gösterilmiştir.

$$C = (((\text{Abs} + 0.0068) / 0.001)) \times 2 \quad (2.14)$$

C = Konsantrasyon mg AA Eşdeğeri/ L

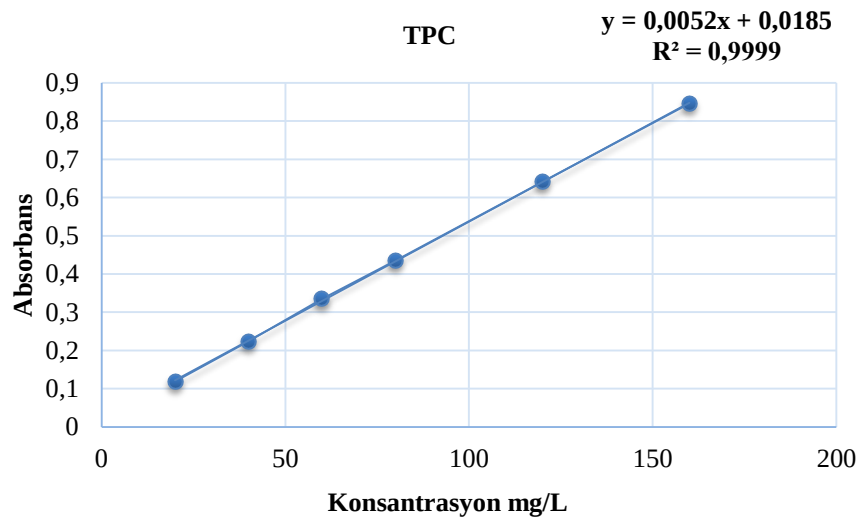
### 2.2.15. Toplam Fenolik Madde İçeriği

Toplam fenolik madde analizi için gerekli olan reaktifler hazırlandı.

- % 10' luk  $\text{Na}_2\text{CO}_3$
- Gallik asit (20, 40, 60, 80, 120 ve 160  $\mu\text{L}$  ) çözeltisi
- Folin ciocalteu's reaktifi

300  $\mu\text{L}$  sirke numunesi alınıp üzerine 3400  $\mu\text{L}$  deiyonize su ilave edildi. Karışıma 5000  $\mu\text{L}$  metanol ve devamında 200  $\mu\text{L}$  folin-ciocalteu's reaktifi ilave edilip vortekslenerek 10 dakika laboratuvar ortamında inkübe edildikten sonra üzerine 600  $\mu\text{L}$  % 10' luk  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  çözeltisi eklendi. Karışım tekrar vortekslenildikten sonra 120 dakika oda şartlarında karanlık bir ortamda inkübasyona bırakıldı. Kör için; 3.7 mL saf su, 500  $\mu\text{L}$  metanol, 100  $\mu\text{L}$  folin-ciocalteu's reaktifi ve 600  $\mu\text{L}$   $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ilavesi ile karışım elde edildi. İnkübasyon sonunda karışım spektrometrede 760 nm deki absorbansta okuma yapıldı. Örneklerdeki fenolik madde miktarı; gallik asidin ( 20, 40, 60, 80, 120 ve 160  $\mu\text{g} / \text{mL}$  ) çözeltisi ilave edilen kalibrasyon grafiğinin doğru denklemi kullanılarak toplam fenolik mg GA Eşdeğeri/L numune olarak ifade edildi (Kasangana vd., 2015).

Toplam fenolik madde analizi kalibrasyon eğrisi aşağıda Şekil 2.23' te verilmiştir.



Şekil 2.23. Toplam fenolik madde analizi kalibrasyon eğrisi

$$C = (((Abs + 0.0185) / 0.0052)) \times 10 \quad (2.15)$$

C = Konsantrasyon mg GA Eşdeğeri/ L

#### 2.2.16. ABTS<sup>•+</sup> Radikal Katyonu Süpürücü Etki Tayini

Analiz için gerekli olan reaktifler hazırlandı.

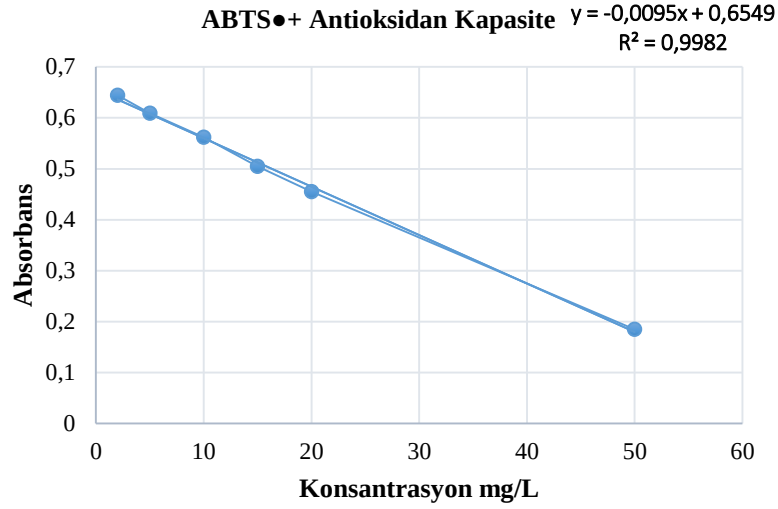
- Analitik saflıkta Potasyumpersulfat (K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>)
- Analitik saflıkta Troloks ((±)-6-Hydroxy-2,5,7,8-tetramethylchromane-2-carboxylic asit).
- Analitik saflıkta ABTS (2,2' - azino- bis (3- etilbenzotiyazolin- 6- sülfonik asit))
- Troloks çalışma çözeltisi metanolde 10, 20, 30, 40 ve 50 µg/ml
- Metanol ( HPLC saflıkta)
- Analitik Saflıkta L-Askorbik asit
- Askorbik çalışma çözeltisi metanolde 2, 5, 10, 15 ve 20 µg/ml

**Ana stok ABTS<sup>•+</sup> Çözeltisi Reaktifinin Hazırlanması:** 0.0267 mg ABTS ve 0.0114 g Potasyumpersulfat 10 ml damıtık saf su içinde çözöldü. Elde edilen çözöltiden 10 ml alınıp 100 ml balon jojeye damıtık saf su ile sulandırıldı (1:9 v/v). Kararlı hale gelmesi için ortalama 10 saat karanlıkta saklandı. Analizden bir gün önce hazırlandı.

**ABTS<sup>•+</sup> Çalışma Çözöltinin Hazırlanması:** Ana stok çözöltisinden 1 ml alınıp 60 ml metanol ile seyreltme işlemi yapıldı. Çözöltinin absoransı 734 nm de okunduğında absoransı 0.706±0.001 gelmesi gerekmektedir. Duruma göre metanol ile seyreltme ya da ana stoktan ilave edilerek absoransı 0.706±0.001 değörine ayarlandı.

150 µL sirke örneğinden alınarak 2850 µL ABTS çalışma çözöltinin ilave edildi. Karışım vortekslenerek 120 dk karanlıkta beklendi. Elde edilen çözölti devamında 734 nm Spektrofotometre absorbansta okuma işlemi yapıldı. Kör olarak 150 µL metanol kullanıldı. Standartlardan (Askorbik asit ve Troloks) 150 µL alınıp aynı işlemler yapıldı. Sirke örneklerinde ABTS katyonu süpürücü etki tayini miktarları aşğıdaki gösterildiği şekilde hesaplandı (Ahmed vd., 2015).

% İnhibisyon kapasite grafiğı aşğıda Şekil 2.24' te verilmiştir.



Şekil 2.24. % İnhibisyon kapasite grafiği

$$\% \text{ İnhibisyon Kapasite} = (((Ac-As)/Ac)) \times 100 \quad (2.16)$$

ABTS●+ Antioksidan Kapasite: %

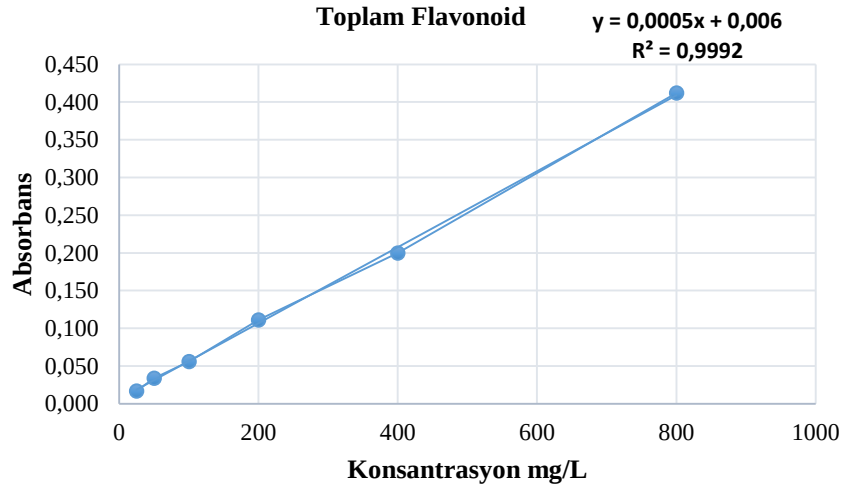
### 2.2.17. Toplam Flavanoid Madde İçeriği

Analize başlamadan önce gerekli olan reaktifler hazırlandı.

- Analitik saflıkta Sodyumnitrit  $\text{NaNO}_2$  (0.5 M)
- Analitik saflıkta Aliminyumklörür  $\text{AlCl}_3$  (0.3 M)
- Analitik saflıkta Sodyumhidroksit  $\text{NaOH}$  (1 M)
- Metanol ( HPLC saflıkta) % 30 v/v

500  $\mu\text{L}$  sirke örneğinden alınarak 3200  $\mu\text{L}$  metanol (% 30 v/v) ilave edildi. Karışım vortekslenerek ve üzerine 0.5 M Sodyumnitrit çözeltisinden 150  $\mu\text{L}$  ilave edildi. Akabinde 150  $\mu\text{L}$  0.3 M Aliminyumklörür eklendi. 5 dk beklendi. 1 ml 1 M  $\text{NaOH}$  çözeltisi ilave edildi. Karışım tekrar vortekslenerek 10 dk beklenildikten sonra 506 nm' de Spektrofotometerde absorbası okunudu. Kör olarak 500  $\mu\text{L}$  saf su kullanıldı. Standartlardan 500  $\mu\text{L}$  alınıp aynı işlemler yapıldı. Sirke örneklerinde toplam flavanoid madde miktarları; Kateşin veya Qercetin ( etanolde çözülecek ) ( 200, 400, 600, 800 ve 1000 mg / mL) çözeltisi ile elde edilen kalibrasyon grafiğinin doğru denklemi kullanılarak toplam flavonoid mg

kateşin Eşdeğeri/L numune olarak tespit edildi (Kasangana vd., 2015). Toplam flavonoid analizi kalibrasyon grafiği eğrisi aşağıdaki Şekil 2.25' te verilmiştir.



Şekil 2.25. Toplam flavonoid analizi kalibrasyon grafiği eğrisi

$$C = (((\text{Abs} - 0,006) / 0,0005)) \times 2 \quad (2.17)$$

C = Konsantrasyon mg Kateşin Eşdeğeri/ L

### 2.2.18. Fenolik Bileşiklerin LC-MS/MS İle Analizleri

Hitit Üniversitesi Bilimsel Teknik Uygulama ve Araştırma Merkezi (HÜBTUAM) laboratuvarına gönderilen sirke örnekleri, Thermo Scientific marka LC-MS/MS (Sıvı Kromatografisi-Tandem Kütle Spektrometresi ) ile analiz edilmiştir. Sirke numunelerinde cihaz ile yapılan analiz koşulları tablo 2.2’de belirtilmiştir.

Tablo 2.2. Sirke numuneleri LC-MS/MS analiz koşulları

| Ürün Adı               | Bitki Ekstraktları                |                              |               |
|------------------------|-----------------------------------|------------------------------|---------------|
| Ürün Malzemesi         | Sıvı                              |                              |               |
| Solvent Programı       | Dakika                            | % A (% 0,1 Formik Asitli Su) | % B (Metanol) |
|                        | 0                                 | 100                          | 0             |
|                        | 1                                 | 100                          | 0             |
|                        | 22                                | 5                            | 95            |
|                        | 25                                | 5                            | 95            |
|                        | 30                                | 0                            | 100           |
| Çözücü Akış Hızı       | 0.7 ml/dk                         |                              |               |
| Kolon Fırını Sıcaklığı | 30 °C                             |                              |               |
| Kolon Özellikleri      | ODS HYPERSİL 4.6*250 mm 5µm kolon |                              |               |
| Enjeksiyon Hacmi       | 20 µL                             |                              |               |
| Analiz Süresi          | 34 dk                             |                              |               |

Fenolik bileşikler analizine ait kalibrasyon eğrisi grafiği Tablo 2.3.’te gösterilmiştir.

Tablo 2.3. Kalibrasyon grafiği verileri

|                    | Denklem                          | R <sup>2</sup> | Linear Range |
|--------------------|----------------------------------|----------------|--------------|
| Gallik Asit        | $Y = 405111 \cdot X$             | 0.9990         |              |
| Prokateuik Asit    | $Y = 312513 \cdot X$             | 0.9985         | 0.25-8 ppm   |
| Prokateuik Aldehit | $Y = 3.88677 \cdot 10^6 \cdot X$ | 0.9965         | 0.25-8 ppm   |
| Kateşin            | $Y = 3.16697 \cdot 10^7 \cdot X$ | 0.9987         | 0.25-8 ppm   |
| Epikateşin         | $Y = 2.98793 \cdot 10^7 \cdot X$ | 0.9991         | 0.25-8 ppm   |
| Kafeik Asit        | $Y = 3.33047 \cdot 10^6 \cdot X$ | 0.9986         | 0.25-8 ppm   |
| Vannilin           | $Y = 2.71915 \cdot 10^6 \cdot X$ | 0.9989         | 0.25-8 ppm   |
| Taxifolin          | $Y = 5.84777 \cdot 10^6 \cdot X$ | 0.9987         | 0.25-8 ppm   |
| P-kumarik Asit     | $Y = 244593 \cdot X$             | 0.9995         | 0.25-8 ppm   |
| Ferulik Asit       | $Y = 311000 \cdot X$             | 0.9991         | 0.25-8 ppm   |
| Rozmarinik Asit    | $Y = 6.14963 \cdot 10^6 \cdot X$ | 0.9973         | 0.25-8 ppm   |
| 4-OH-benzoik Asit  | $Y = 1.05166 \cdot 10^7 \cdot X$ | 0.9972         | 0.25-8 ppm   |
| Oleuropein         | $Y = 7.95971 \cdot 10^6 \cdot X$ | 0.9966         | 0.25-8 ppm   |
| Salisilik Asit     | $Y = 1.1195 \cdot 10^7 \cdot X$  | 0.9966         | 0.25-8 ppm   |
| Rutin              | $Y = 1.14426 \cdot 10^8 \cdot X$ | 0.9952         | 0.25-8 ppm   |
| Rezveratrol        | $Y = 1.90545 \cdot 10^7 \cdot X$ | 0.9976         | 0.25-8 ppm   |
| Ellegic Asit       | $Y = 4.17267 \cdot 10^6 \cdot X$ | 0.9975         | 0.25-8 ppm   |
| Kuersetin          | $Y = 2.50252 \cdot 10^7 \cdot X$ | 0.9986         | 0.25-8 ppm   |
| Kaempferol         | $Y = 7.6191 \cdot 10^7 \cdot X$  | 0.9991         | 0.25-8 ppm   |

### **3. BULGULAR ve TARTIşMA**

#### **3.1. Üretilen Sirkelerin Fizikokimyasal, Mineral Madde, Renk Analizi ve Biyoaktif Analizlere Ait Sonuçların Değerlendirilmesi**

Yapmış olduğum çalışmada; Tablo 3.1’de fizikokimyasal özelliklere ait sonuçlar, tablo 3.2’de antioksidan analiz sonuçları, tablo 3.3.’te mineral madde ve tablo 3.4’te renk analizlerine ait sonuçları verilmiştir. Literatürde sirke yelpazesine karayemiş sirkesi eklenerek analiz sonuçları tespit edilerek değerlendirmeler bu bölümde yapılmıştır. Yapmış olduğum çalışmada 7 çeşit karayemiş sirkesi ve kontrol amacıyla bal sirkesi ve piyasadan satın alınan üzüm ve elma sirkesi kullanıldı.

Tablo 3.1. Sirke örneklerinde fizikokimyasal analizlere ait değerler

| Numune | % Asitlik<br>(Asetik<br>Asit Cin.) | Asitlik<br>g/L<br>(Asetik<br>Asit Cin.) | Uçar<br>Asitlik g/L<br>(Asetik<br>Asit Cin.) | Uçucu<br>Olmayan<br>Asitlik g/L<br>(Asetik<br>Asit Cin.) | Uçucu<br>Olmayan<br>Asitlik g/L<br>(Tartarik<br>asit cins. ) | % Alkol                     | pH                          | Toplam<br>Şeker<br>g/L       | Toplam<br>Katı<br>Madde g/L  | Toplam<br>Şekersiz<br>Katı<br>Madde g/L | Kül<br>g/L                  | Ester                       | Oksidas<br>yon<br>Sayısı     | İyot<br>Sayısı               |
|--------|------------------------------------|-----------------------------------------|----------------------------------------------|----------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|------------------------------|------------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|------------------------------|------------------------------|
| N1     | 4.01 <sup>bc</sup><br>±0.03        | 40.12 <sup>bc</sup><br>±0.30            | 16.75 <sup>bc</sup><br>±0.96                 | 23.37 <sup>de</sup><br>±1.14                             | 29.21 <sup>de</sup><br>±1.43                                 | 0.02 <sup>b</sup><br>±0.01  | 3.11 <sup>e</sup><br>±0.01  | 6.56 <sup>h</sup><br>±0.02   | 22.18 <sup>h</sup><br>±0.17  | 15.62 <sup>f</sup><br>±0.19             | 2.59 <sup>ab</sup><br>±0.21 | 19.71 <sup>g</sup><br>±0.25 | 390.00 <sup>e</sup><br>±0.40 | 62.40 <sup>b</sup><br>±27.20 |
| N2     | 3.89 <sup>e</sup><br>±0.03         | 38.92 <sup>e</sup><br>±0.30             | 18.17 <sup>a</sup><br>±0.10                  | 20.75 <sup>f</sup><br>±0.35                              | 25.94 <sup>f</sup><br>±0.44                                  | 0.02 <sup>b</sup><br>±0.01  | 3.09 <sup>e</sup><br>±0.02  | 16.75 <sup>g</sup><br>±0.49  | 31.63 <sup>g</sup><br>±0.28  | 14.88 <sup>f</sup><br>±0.77             | 2.12 <sup>bc</sup><br>±0.02 | 21.09 <sup>f</sup><br>±0.68 | 391.60 <sup>d</sup><br>±0.40 | 51.20 <sup>b</sup><br>±10.40 |
| N3     | 3.97 <sup>bcd</sup><br>±0.03       | 39.72 <sup>bcd</sup><br>±0.35           | 14.55 <sup>c</sup><br>±0.13                  | 25.17 <sup>b</sup><br>±0.24                              | 31.46 <sup>b</sup><br>±0.31                                  | 0.37 <sup>b</sup><br>±0.13  | 2.28 <sup>h</sup><br>±0.05  | 276.13 <sup>a</sup><br>±7.34 | 478.47 <sup>a</sup><br>±8.09 | 202.34 <sup>a</sup><br>±15.46           | 0.47 <sup>d</sup><br>±0.25  | 21.41 <sup>f</sup><br>±0.27 | 392.74 <sup>c</sup><br>±0.02 | 386.80 <sup>a</sup><br>±0.08 |
| N4     | 3.95 <sup>a</sup><br>±0.03         | 39.52 <sup>a</sup><br>±0.30             | 16.35 <sup>b</sup><br>±0.31                  | 23.17 <sup>e</sup><br>±0.31                              | 28.97 <sup>e</sup><br>±0.38                                  | 0.06 <sup>b</sup><br>±0.00  | 3.39 <sup>c</sup><br>±0.04  | 50.76 <sup>d</sup><br>±1.25  | 116.63 <sup>c</sup><br>±1.34 | 65.88 <sup>c</sup><br>±0.09             | 1.87 <sup>c</sup><br>±0.42  | 27.04 <sup>e</sup><br>±0.60 | 392.71 <sup>c</sup><br>±0.03 | 384.72 <sup>a</sup><br>±0.24 |
| N5     | 3.44 <sup>f</sup><br>±0.03         | 34.43 <sup>f</sup><br>±0.30             | 5.81 <sup>d</sup><br>±0.05                   | 28.63 <sup>a</sup><br>±0.28                              | 35.78 <sup>a</sup><br>±0.35                                  | 0.34 <sup>a</sup><br>±0.13  | 2.98 <sup>f</sup><br>±0.04  | 32.73 <sup>f</sup><br>±0.39  | 100.26 <sup>d</sup><br>±0.50 | 67.53 <sup>c</sup><br>±0.89             | 2.04 <sup>bc</sup><br>±0.38 | 49.21 <sup>b</sup><br>±0.29 | 394.02 <sup>a</sup><br>±0.03 | 385.56 <sup>a</sup><br>±0.12 |
| N6     | 4.10 <sup>a</sup><br>±0.03         | 41.02 <sup>a</sup><br>±0.30             | 16.75 <sup>b</sup><br>±0.71                  | 24.27 <sup>c</sup><br>±0.62                              | 30.34 <sup>c</sup><br>±0.77                                  | 0.34 <sup>a</sup><br>±0.24  | 3.54 <sup>a</sup><br>±0.03  | 31.80 <sup>f</sup><br>±0.10  | 60.53 <sup>f</sup><br>±0.18  | 28.73 <sup>e</sup><br>±0.28             | 3.09 <sup>a</sup><br>±0.11  | 60.87 <sup>a</sup><br>±0.27 | 392.58 <sup>c</sup><br>±0.07 | 384.96 <sup>a</sup><br>±0.00 |
| N7     | 1.75 <sup>h</sup><br>±0.03         | 17.07 <sup>h</sup><br>±0.30             | 14.12 <sup>c</sup><br>±0.25                  | 2.95 <sup>h</sup><br>±0.48                               | 3.69 <sup>h</sup><br>±0.59                                   | 0.17 <sup>ab</sup><br>±0.10 | 3.25 <sup>d</sup><br>±0.02  | 72.38 <sup>b</sup><br>±0.76  | 143.91 <sup>b</sup><br>±0.75 | 71.53 <sup>c</sup><br>±0.01             | 2.74 <sup>a</sup><br>±0.09  | 19.37 <sup>g</sup><br>±0.52 | 392.74 <sup>c</sup><br>±0.02 | 385.80 <sup>a</sup><br>±0.12 |
| N8     | 3.97 <sup>cd</sup><br>±0.02        | 39.72 <sup>cd</sup><br>±0.17            | 16.53 <sup>b</sup><br>±0.06                  | 23.19 <sup>e</sup><br>±0.18                              | 28.99 <sup>e</sup><br>±0.23                                  | 0.17 <sup>ab</sup><br>±0.13 | 3.46 <sup>b</sup><br>±0.02  | 44.90 <sup>e</sup><br>±0.20  | 99.87 <sup>d</sup><br>±1.25  | 54.97 <sup>d</sup><br>±1.06             | 1.55 <sup>c</sup><br>±0.06  | 31.42 <sup>d</sup><br>±0.35 | 393.52 <sup>b</sup><br>±0.05 | 385.40 <sup>a</sup><br>±0.04 |
| N9     | 4.02 <sup>b</sup><br>±0.02         | 40.22 <sup>b</sup><br>±0.17             | 16.04 <sup>b</sup><br>±0.25                  | 24.18 <sup>cd</sup><br>±0.13                             | 30.23 <sup>cd</sup><br>±0.16                                 | 0.14 <sup>ab</sup><br>±0.09 | 2.90 <sup>g</sup><br>±0.03  | 56.33 <sup>c</sup><br>±0.23  | 140.86 <sup>b</sup><br>±0.00 | 84.53 <sup>b</sup><br>±0.23             | 1.75 <sup>c</sup><br>±0.09  | 17.39 <sup>h</sup><br>±0.52 | 392.76 <sup>a</sup><br>±0.01 | 385.52 <sup>a</sup><br>±0.16 |
| N10    | 2.03 <sup>g</sup><br>±0.02         | 20.26 <sup>g</sup><br>±0.17             | 5.73 <sup>d</sup><br>±0.03                   | 14.53 <sup>g</sup><br>±0.20                              | 18.17 <sup>g</sup><br>±0.25                                  | 0.31 <sup>a</sup><br>±0.17  | 3.50 <sup>ab</sup><br>±0.01 | 18.17 <sup>g</sup><br>±0.18  | 87.60 <sup>e</sup><br>±0.40  | 69.43 <sup>c</sup><br>±0.53             | 3.14 <sup>a</sup><br>±0.70  | 37.08 <sup>c</sup><br>±0.64 | 392.76 <sup>a</sup><br>±0.01 | 384.68 <sup>a</sup><br>±0.04 |

Not: Değerler ortalama ± standart sapmalardır (n=3). Aynı sütundaki farklı harfler önemli farklılıkları gösterir (p<0.05)

Tablo 3.2. Sirke örneklerinde antioksidan analizlerine ait değerler

| Numune | TPC<br>mg GAE/kg             | DPPH<br>mg AA/kg            | DPPH<br>%<br>İnhibisyon   | TFC<br>mg QEE/L              | TAC<br>mg AA/L              | ABTS<br>mg AA/L            | ABTS<br>%<br>İnhibisyon  | FRAP<br>mg FeSO <sub>4</sub> /L |
|--------|------------------------------|-----------------------------|---------------------------|------------------------------|-----------------------------|----------------------------|--------------------------|---------------------------------|
| N1     | 218.9 <sup>f</sup> ±12.36    | 108.41 <sup>g</sup> ±9.81   | 10.59 <sup>g</sup> ±0.47  | 326.67 <sup>f</sup> ±46.19   | 1017.07 <sup>i</sup> ±13.58 | 213.74 <sup>e</sup> ±5.9   | 28.65e <sup>a</sup> ±0.5 | 5142 <sup>g</sup> ±43.5         |
| N2     | 244.55 <sup>f</sup> ±4.00    | 36.67 <sup>f</sup> ±3.32    | 7.19 <sup>f</sup> ±0.16   | 200.00 <sup>f</sup> ±20.00   | 1226.83 <sup>j</sup> ±49.33 | 408.82 <sup>g</sup> ±35.5  | 45.71 <sup>g</sup> ±3.1  | 7552 <sup>f</sup> ±323.5        |
| N3     | 479.17 <sup>e</sup> ±14.68   | 192.97 <sup>e</sup> ±18.25  | 14.61 <sup>e</sup> ±0.87  | 240.00 <sup>f</sup> ±20.00   | 1877.24 <sup>h</sup> ±40.62 | 319.21 <sup>f</sup> ±19.1  | 37.87 <sup>f</sup> ±1.6  | 3812 <sup>g</sup> ±95.39        |
| N4     | 1241.35 <sup>c</sup> ±38.41  | 394.64 <sup>d</sup> ±54.58  | 24.19 <sup>e</sup> ±2.59  | 726.67 <sup>c</sup> ±46.19   | 4478.05 <sup>d</sup> ±82.6  | 887.51 <sup>b</sup> ±28.8  | 87.53 <sup>b</sup> ±2.5  | 20272 <sup>d</sup> ±700.5       |
| N5     | 1854.81 <sup>b</sup> ±54.16  | 514.2 <sup>a</sup> ±10.27   | 29.86 <sup>a</sup> ±0.49  | 1240.00 <sup>c</sup> ±121.66 | 5273.98 <sup>c</sup> ±131.6 | 794.06 <sup>c</sup> ±15.6  | 79.37 <sup>c</sup> ±1.3  | 26012 <sup>a</sup> ±450.3       |
| N6     | 1258.65 <sup>c</sup> ±102.61 | 539.56 <sup>a</sup> ±18.58  | 31.06 <sup>a</sup> ±0.88  | 1000.00 <sup>d</sup> ±34.64  | 6956.11 <sup>b</sup> ±84.94 | 996.25 <sup>a</sup> ±3.4   | 97.04 <sup>a</sup> ±0.3  | 24112 <sup>b</sup> ±421.4       |
| N7     | 965.7 <sup>d</sup> ±62.62    | 330.15 <sup>d</sup> ±11.97  | 21.12 <sup>d</sup> ±0.57  | 1673.33 <sup>b</sup> ±166.53 | 3795.93 <sup>f</sup> ±37.33 | 898.44 <sup>b</sup> ±14.7  | 88.49 <sup>b</sup> ±1.3  | 17432 <sup>e</sup> ±182.2       |
| N8     | 1281.73 <sup>c</sup> ±20.08  | 454.78 <sup>b</sup> ±9.96   | 27.04 <sup>b</sup> ±0.47  | 946.67 <sup>d</sup> ±202.32  | 3332.52 <sup>e</sup> ±197.3 | 977.13 <sup>a</sup> ±11.86 | 95.37 <sup>a</sup> ±1.0  | 22492 <sup>f</sup> ±101.7       |
| N9     | 2401.6 <sup>a</sup> ±119.02  | 395.36 <sup>c</sup> ±25.01  | 24.22 <sup>c</sup> ±1.19  | 1853.33 <sup>a</sup> ±147.42 | 7264.23 <sup>a</sup> ±58.45 | 650.91 <sup>d</sup> ±5.7   | 66.86 <sup>d</sup> ±0.5  | 26632 <sup>bc</sup> ±157.7      |
| N10    | 1229.81 <sup>c</sup> ±35.09  | 433.05 <sup>bc</sup> ±14.25 | 26.01 <sup>bc</sup> ±0.68 | 826.67 <sup>de</sup> ±11.55  | 2228.45 <sup>g</sup> ±99.68 | 985.87 <sup>a</sup> ±27.2  | 96.13 <sup>a</sup> ±2.3  | 21452 <sup>cd</sup> ±140.2      |

Not: Değerler ortalama ± standart sapmalardır (n=3). Aynı sütundaki farklı harfler önemli farklılıkları gösterir (p<0.05). Askorbik asit (AA) DPPH inhibisyon % 98.01 ve Trolox DPPH inhibisyon % 98.23. AA ABTS inhibisyon % 98.67

Tablo 3.3. Sirke örneklerinde mineral madde analiz sonuçları (mg/L)

| Numune       | Fe                     | Ca                      | Zn                       | Cd    | Mg                       | Cu                       | Co    | Ni                       | Mn                      | Pb    | Na                       | K                         |
|--------------|------------------------|-------------------------|--------------------------|-------|--------------------------|--------------------------|-------|--------------------------|-------------------------|-------|--------------------------|---------------------------|
| Üzüm Sirkesi | 4.58 <sup>b</sup> ±0.3 | 25.2 <sup>d</sup> ±1.4  | 1.04 <sup>b</sup> ±0.06  | < LOQ | 14.33 <sup>4</sup> ±0.8  | 0.53 <sup>c</sup> ±0.03  | < LOQ | 0.48 <sup>b</sup> ±0.03  | 5.69 <sup>b</sup> ±0.32 | < LOQ | 18.72 <sup>a</sup> ±1.06 | 150.28 <sup>a</sup> ±8.57 |
| Elma Sirkesi | 1.91 <sup>f</sup> ±0.1 | 25.36 <sup>c</sup> ±1.5 | 1.12 <sup>ab</sup> ±0.06 | < LOQ | 14.59 <sup>ab</sup> ±0.8 | 0.19 <sup>fg</sup> ±0.01 | < LOQ | 0.13 <sup>g</sup> ±0.01  | 0.31 <sup>j</sup> ±0.02 | < LOQ | 18.45 <sup>b</sup> ±1.06 | 144.26 <sup>d</sup> ±8.23 |
| N3           | 1.72 <sup>f</sup> ±0.1 | 25.11 <sup>c</sup> ±1.4 | 1.25 <sup>ab</sup> ±0.07 | < LOQ | 15.83 <sup>a</sup> ±0.9  | 0.22 <sup>ef</sup> ±0.02 | < LOQ | 0.43 <sup>c</sup> ±0.02  | 1.12 <sup>g</sup> ±0.06 | < LOQ | 18.17 <sup>c</sup> ±1.03 | 146.26 <sup>c</sup> ±8.34 |
| N4           | 1.86 <sup>f</sup> ±0.1 | 25.72 <sup>b</sup> ±1.5 | 1.25 <sup>ab</sup> ±0.08 | < LOQ | 14.81 <sup>b</sup> ±0.8  | 0.17 <sup>g</sup> ±0.01  | < LOQ | 0.35 <sup>d</sup> ±0.02  | 5.45 <sup>c</sup> ±0.31 | < LOQ | 18.73 <sup>a</sup> ±1.06 | 148.27 <sup>b</sup> ±8.46 |
| N5           | 2.77 <sup>d</sup> ±0.2 | 25.72 <sup>c</sup> ±1.5 | 1.34 <sup>a</sup> ±0.08  | < LOQ | 15.95 <sup>a</sup> ±0.9  | 0.39 <sup>d</sup> ±0.02  | < LOQ | 0.23 <sup>f</sup> ±0.02  | 1.89 <sup>f</sup> ±0.11 | < LOQ | 18.78 <sup>a</sup> ±0.06 | 148.27 <sup>b</sup> ±8.46 |
| N6           | 1.43 <sup>g</sup> ±0.1 | 26.08 <sup>a</sup> ±1.5 | 0.71 <sup>d</sup> ±0.04  | < LOQ | 13.26 <sup>f</sup> ±0.7  | 0.37 <sup>d</sup> ±0.03  | < LOQ | 0.27 <sup>ef</sup> ±0.02 | 0.82 <sup>i</sup> ±0.05 | < LOQ | 17.92 <sup>d</sup> ±1.02 | 146.26 <sup>c</sup> ±8.34 |
| N7           | 1.27 <sup>h</sup> ±0.1 | 25.72 <sup>b</sup> ±1.5 | 0.68 <sup>d</sup> ±0.04  | < LOQ | 14.85 <sup>b</sup> ±0.8  | 0.24 <sup>e</sup> ±0.02  | < LOQ | 0.06 <sup>e</sup> ±0.01  | 0.95 <sup>b</sup> ±0.06 | < LOQ | 18.17 <sup>c</sup> ±1.03 | 148.27 <sup>b</sup> ±8.46 |
| N8           | 2.49 <sup>e</sup> ±0.1 | 25.36 <sup>c</sup> ±1.5 | 0.63 <sup>d</sup> ±0.04  | < LOQ | 13.39 <sup>ef</sup> ±0.7 | 0.59 <sup>c</sup> ±0.04  | < LOQ | 0.34 <sup>d</sup> ±0.02  | 2.56 <sup>e</sup> ±0.15 | < LOQ | 17.94 <sup>d</sup> ±1.02 | 146.26 <sup>c</sup> ±8.34 |
| N9           | 5.08 <sup>a</sup> ±0.3 | 25.00 <sup>d</sup> ±1.4 | 0.86 <sup>c</sup> ±0.05  | < LOQ | 13.36 <sup>e</sup> ±0.7  | 1.00 <sup>a</sup> ±0.06  | < LOQ | 0.93 <sup>a</sup> ±0.05  | 3.93 <sup>d</sup> ±0.23 | < LOQ | 18.45 <sup>a</sup> ±1.06 | 148.27 <sup>b</sup> ±8.46 |
| N10          | 4.04 <sup>c</sup> ±0.2 | 25.72 <sup>a</sup> ±1.5 | 0.89 <sup>c</sup> ±0.05  | < LOQ | 13.29 <sup>f</sup> ±0.7  | 0.65 <sup>b</sup> ±0.04  | < LOQ | 0.29 <sup>e</sup> ±0.02  | 6.23 <sup>a</sup> ±0.36 | < LOQ | 18.74 <sup>a</sup> ±1.06 | 150.28 <sup>a</sup> ±8.57 |

Not: Değerler ortalama ± standart sapmalardır (n=3). Aynı sütundaki farklı harfler önemli farklılıkları gösterir (p<0.05)

Tablo 3.4. Sirke örneklerine ait renk analiz sonuçları

| Numune       | L*                       | a*                       | b*                       | $\Delta E^*$            |
|--------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|-------------------------|
| Üzüm Sirkesi | 10.98 <sup>h</sup> ±0.06 | 9.26 <sup>de</sup> ±0.15 | -4.65 <sup>i</sup> ±0.18 | 1.33 <sup>d</sup> ±0.41 |
| Elma Sirkesi | 21.25 <sup>b</sup> ±0.24 | 5.26 <sup>h</sup> ±0.11  | -4.32 <sup>a</sup> ±0.21 | 1,29 <sup>d</sup> ±0.44 |
| N3           | 15.66 <sup>c</sup> ±0.14 | 9.91 <sup>c</sup> ±0.07  | -0.35 <sup>c</sup> ±0.17 | 0.00 <sup>f</sup> ±0.00 |
| N4           | 15.26 <sup>d</sup> ±0.05 | 9.15 <sup>e</sup> ±0.12  | -1.28 <sup>d</sup> ±0.07 | 0,72 <sup>e</sup> ±0.09 |
| N5           | 14.92 <sup>e</sup> ±0.02 | 9.34 <sup>d</sup> ±0.08  | -1.58 <sup>e</sup> ±0.06 | 2.43 <sup>c</sup> ±0.26 |
| N6           | 15.69 <sup>c</sup> ±0.07 | 8.56 <sup>f</sup> ±0.03  | -1.29 <sup>d</sup> ±0.03 | 1.05 <sup>d</sup> ±0.17 |
| N7           | 13.29 <sup>g</sup> ±0.09 | 11.29 <sup>b</sup> ±0.09 | -2.55 <sup>b</sup> ±0.07 | 6.51 <sup>a</sup> ±0.79 |
| N8           | 25.78 <sup>a</sup> ±0.02 | 15.06 <sup>a</sup> ±0.02 | -2.46 <sup>b</sup> ±0.05 | 5.81 <sup>a</sup> ±1.31 |
| N9           | 14.19 <sup>f</sup> ±0.01 | 8.67 <sup>f</sup> ±0.10  | -1.85 <sup>f</sup> ±0.00 | 2.01 <sup>b</sup> ±0.95 |
| N10          | 15.01 <sup>e</sup> ±0.09 | 8.10 <sup>g</sup> ±0.04  | -2.13 <sup>g</sup> ±0.08 | 2.06 <sup>b</sup> ±0.37 |

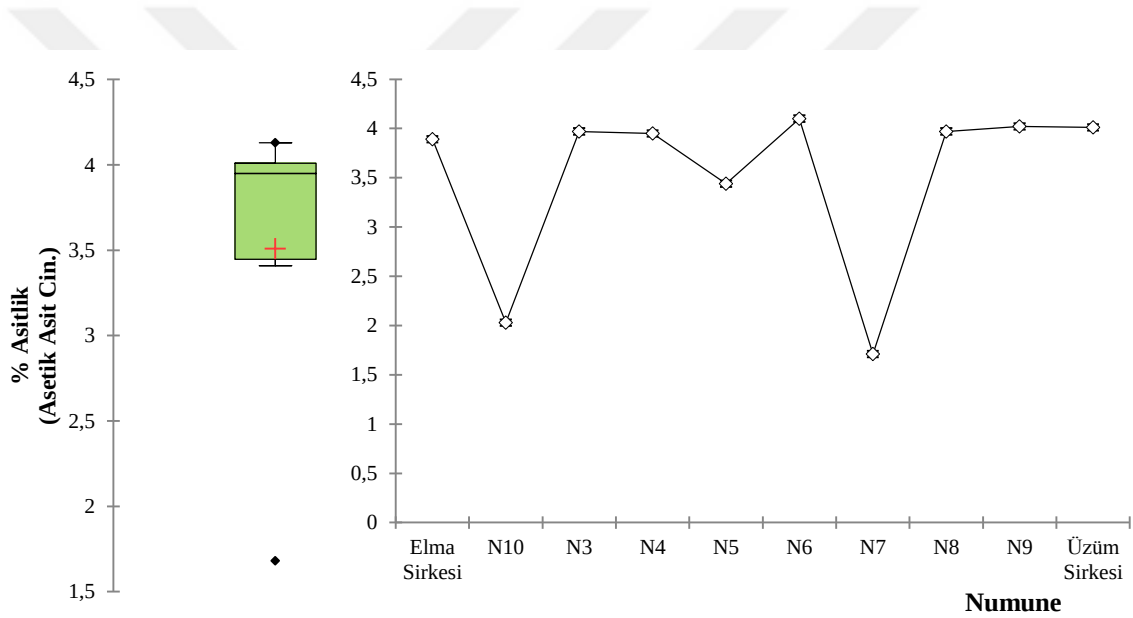
Not: Değerler ortalama  $\pm$  standart sapmalardır (n=3). Aynı sütundaki farklı harfler önemli farklılıkları gösterir (p<0.05)

### 3.1.1. Asitlik Analizi

Sirke numunelerinde yapılan % asitlik analiz sonuçlarına göre en düşük asitlik miktarı olgunlaşmamış kiraz taflanı (N7) ve çekirdek sirkesi (N10) örneklerinde tespit edildi. N5 (sivri karayemiş) nolu örnekte % 3.5 civarında tespit edildi. Sirkleşme süresi boyunca N7 (olgunlaşmamış kiraz karayemişi), N10 (çekirdek sirkesi) ve N5 (sivri karayemiş) nolu örneklerin asitlik gelişimi düşük olmuştur. Buda kullanılan karayemiş türüne bağlı olduğu düşünülmektedir. N3 (bal sirkesi), N4 (kiraz karayemişi sirkesi), N6 (yabani karayemiş sirkesi), N8 (kiraz-sivri karayemiş sirkesi) ve N9 (karışık karayemiş sirkesi) nolu örnekler asit bakımında standarta uygun çıkmıştır. Toplam asitliğin düşük olması organik asitlerin düşüklüğünü ifade etmektedir. Asitlikler N10 ve N7 diğer örneklerden farklı bulunmuştur (p<0.05).

Asetik asit fermentasyonu, asetobakterilerin sıkı bir aerobiyoz koşulları altında etil alkolü asetik aside oksitlediği biyokimyasal bir süreçtir. Sirkelerin kimyasal ve organoleptik özellikleri, başlangıç malzemesinin ve fermentasyon yönteminin bir fonksiyonudur. Ürünü sirke olarak tanımlayan uçucu organik asit olan asetik asit, aromasından ve sirkelerin keskin, ısırıcı kokusundan sorumludur. Bununla birlikte, asetik asit sirke ile eşanlamlı olarak düşünülmemelidir. Sirkenin diğer bileşenleri arasında vitaminler, mineral tuzlar, amino asitler, polifenolik bileşikler (örneğin, gallik asit, kateşin, kafeik asit, ferulik asit) ve uçucu olmayan organik asitler (örneğin, tartarik, sitrik, malik, laktik) bulunmaktadır.

Asitlik analizi sirke için önemli kalite kriterlerinden birisi olarak görülür. Asitlik aslında sirkenin içerisinde serbest halde bulunan mineral ve organik asitlerin (asetik asit, tartarik asit, malik asit, süksinik asit vb.) miktarını verir. TSE 1880 EN 13188 sirke standardına göre toplam asit miktarları şarap (üzüm) sirkesinde (suda serbest asetik asit cinsinden) 60 g/L den (6 g/100 mL), diğer sirkelerde ise bu değer litrede 50 g’ dan az olmamalıdır biçimde verilmiştir. Ancak aynı standarda ek olarak çıkarılan Nisan 2004 tarihli değişikliğe göre ülkemizde üretilen sirkelerin toplam asit içeriği (suda serbest asetik asit cinsinden) “Türk Gıda Kodeksi Sirke Tebliği yayımlanıncaya kadar; toplam asit içeriği 1000 mL’de 40 g’ dan az olmamalıdır” yer almaktadır (Akbaş, 2008).



Şekil 3.1. % Asitlik (Asetik asit cin.) değerlerine ait bıyık ve kutu kutu grafiği

Sirke numunelerinde yapılan % asitlik analizi kutu ve bıyık grafiğine (Şekil 3.1.) bakıldığında en düşük ve en yüksek değerler sırası ile % 1.68-4.13 olarak tespit edildi. Elma sirkesinde % 3.89, üzüm sirkesinde % 4.01 ve kontrol örneğinde % 3.97 olarak bulunmuştur. Sonuçlar aynı zamanda g/L olarak verilmiştir. Analiz sonucunda ortaya çıkan grafik şekil 3.1.’deki gibidir. Yapmış olduğum çalışmada N10 ve N7 nolu örneklerle ait sirkelerde sonuçlar düşük çıkmıştır. Bu kullanılan karayemişin türüne bağlı olduğu düşünülmektedir. Ayrıca N10 nolu örneğe çekirdek vs katılmıştır. Katılan çekirdekten kaynakladığı düşünülmektedir. Sirke örneklerinin toplam asitlik seviyeleri genellikle pH değerleri ile negatif yönde bir korelasyon göstermiştir (Şekil 3.5.). Diğer asit verileri ile güçlü pozitif

korelasyon göstermiştir. Üretmiş olduğum sirkelerden N10 ve N7 sirke örnekleri sirke için minimum asitlik değerini 40 g/L olarak TSE 1880 EN 13188 sirke standartına uygun değildir. Diğer örnekler söz konusu standartta uygun bulunmuştur.

Sirke ile ilgili mevzuat göz önüne alındığında, asitlik ve kalıntı etanol her şeyi kapsayan bir sirke sınıflandırması oluşturmak için kullanılan iki ana parametre olduğu açıktır. Asetik asit ve etanol içeriği, kullanılan hammaddeler, fermantasyon işleminde yer alan mikroorganizmalar, kullanılan teknoloji, ancak esas olarak kültür ve sirkeleşme temelinde değişir. Yapmış olduğu çalışmada tüm sirkelerin alkol içerikleri % 0.50 altında tespit edilmiştir.

Avrupa ülkelerinde üretilen veya satılan sirkeler için bölgesel alanlarda kendine özgü standartlar vardır ABD'den farklı olarak, AB hem asitlik hem de alkol için eşikler belirlemiştir. Örneğin; en az % 5.0 (w/v) asitlik ve en fazla % 0.5 (v/v) etanol. Şarap sirkesi sadece şarabın asetik asit fermantasyonu ile elde edildiğinde en az % 6.0 asitliğe (w/v) ve en fazla % 1.5 (v/v) etanole sahip olmalıdır biçimde tanımlanmıştır (EC No. 1493/1999). ABD'de, Gıda ve İlaç İdaresi (FDA), sirke ürünlerinin en az % 4.0 asitliğe sahip olmasını gerektiğini tanımlamıştır. Bu limit, perakende pazarında satılan tüm sirkelerin minimum olması gereken asitlik miktarını ifade etmektedir.

Farklı kaynaklardan elde edilen sirkeler farklı kalite özelliklerine sahip olabilir. Kimyasal bileşim ve fizikokimyasal parametreler bu faktörlerden etkilenirken, asitlendirme sistemi (fermantasyon koşulları) sirkenin nihai kalitesi üzerinde de etkilidir (Teskaya vd., 2002).

Ülkemizde geleneksel olarak ev yapımı biçiminde üretilen çok farklı sirke türlerinde toplam asitlik değerleri % 1.04 - % 7.20 aralığında bulunmuştur ( Öztürk vd., 2015).

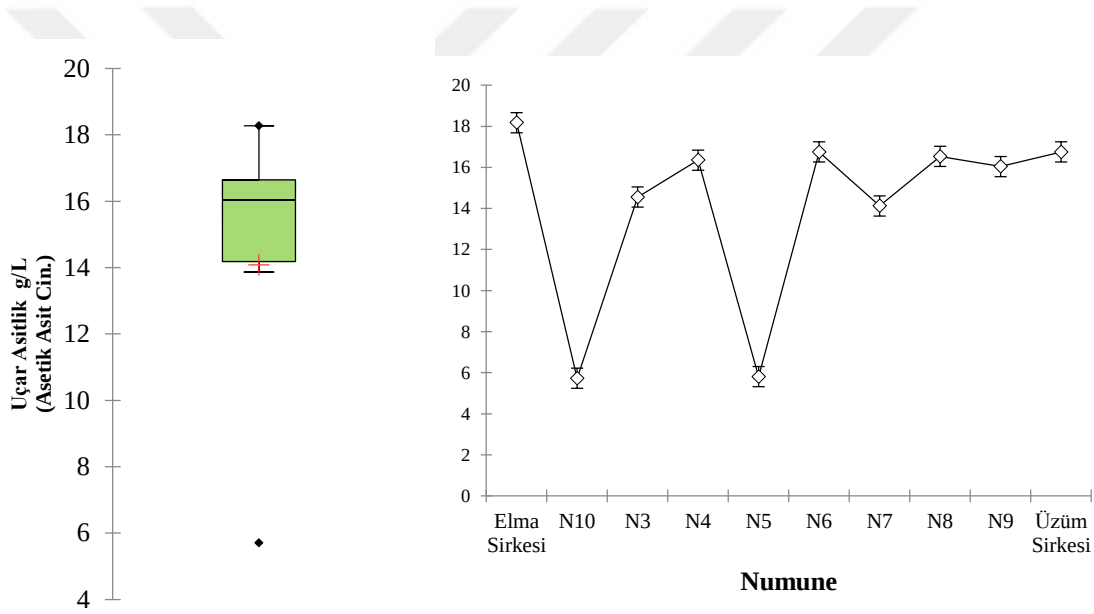
### **3.1.2. Uçar Asitlik**

Sirke numunelerinde yapılan uçar asitlik (g/L) değerleri en düşük sivri karayemiş (N5)ve karayemiş çekirdeği sirkesinde (N10) tespit edildi. N5 ve N10 nolu örneklerde sırasıyla 5.81 ve 5.73 g/L olarak tespit edildi ( $p<0.05$ ).

Sirkelerindeki uçucu organik asitler asetik, propiyonik gibi organik asitlerdir. Uçucu olmayanlar tartarik, sitrik, malik, süksinik, vb. bileşiklerdir. Sirkeyi tanımlayan asit, miktarı kullanılan karbonhidrat substratına bağlı olarak değişebilen asetik asittir. Uçucu asitlik seviyesi asetik fermantasyonun bir fonksiyonudur. Asetik asit, saf alkolden elde edilen sirkelerde bulunan tek organik asittir (Castro vd., 2002).

Asetik asit gibi uçar asitler şaraplarda yıllandıkça oranı artarak keskin bir tat oluşturmaktadır. Sirke numunelerindeki uçar asitlik değerleri elma sirkesinde fazla miktarda oluşum gösterirken, sivri karayemiş sirkesinde düşük miktarda olduğu tespit edilmiştir. Karayemiş meyvesinin farklı türleri üretilen sirke çeşitlerinde uçar asitlik bakımından farklı değerler tespit edilmiştir.

Literatürde sirke numunelerinde yapılan analizler sonucu uçucu asit oranı 39.30 g/L ile 54.90 g/L aralığında tespit edilmiştir (Ünal, 2007). Şahin ve Kılıç (1981), yapmış oldukları araştırmada, şarap sirkesindeki uçucu asit oranını 32.30-64.50 g/L aralığındaki sonuçlara ulaştıklarını bildirmişlerdir.



Şekil 3.2. Uçar asitlik analiz değerlerine ait bıyık ve kutu grafiği

Sirke numunelerinde yapılan uçar asitlik (g/L) analizi kutu ve bıyık grafiğine (Şekil 3.2.) bakıldığında en düşük ve en yüksek değerler sırası ile 5.70 - 18.27 g/L olarak bulunmuştur. Elma sirkesinde uçar asitlik 18.17 g/L, üzüm sirkesinde 16.75 g/L ve kontrol örneğinde 14.55 g/L olarak bulunmuştur.

2013 yılında yapılan başka bir çalışmada sirke örneklerinde uçar asit miktarları 19.70 - 64.60 g/L aralığında bulunmuştur (Sengun, 2013). Yapmış olduğum bu çalışmada uçar asit miktarları literatüre yakın çıkmıştır. TS 1880 EN 13188 sirkenin uçar asit içeriği ile alakalı bir kriter verilmemiştir. Elde etmiş olduğum uçar asit sonuçları literatür ile uyumludur.

Sirkenin fermente edilip edilmediğini belirlemek için uçucu asitlik/kuru ekstrakt oranı kullanılabilir. Şarap sirkeleri için genellikle 8'in altında düşük bir oran kaydedilirken, sentetik, alkol bazlı sirkeler yüksek bir oran gösterir (10-100) (De la Haba vd., 2014).

### **3.1.3. Uçucu Olmayan Asitlik Analizi ( Tartarik ve Asetik asit cinsinden )**

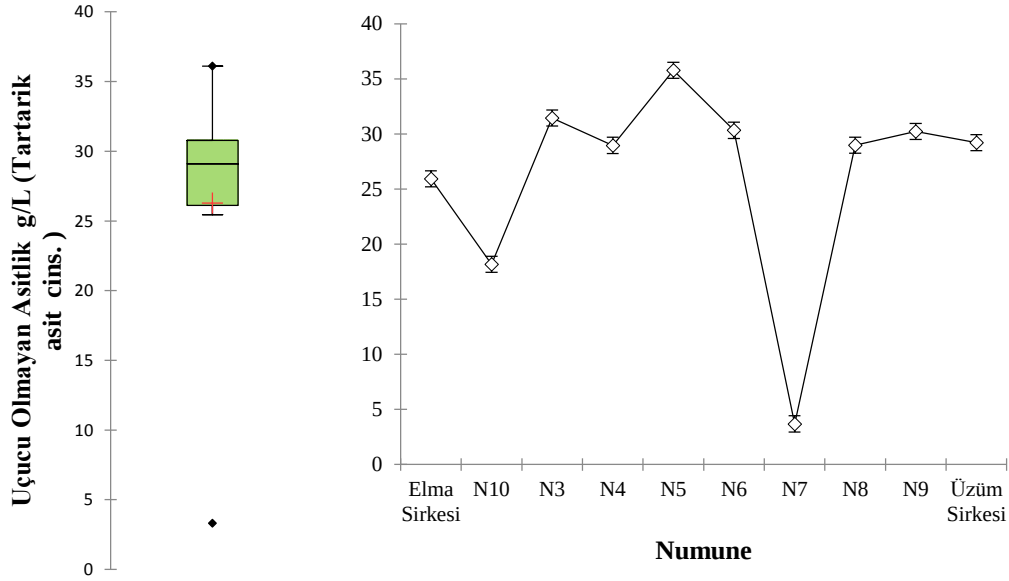
Sirke numunelerinde yapılan uçucu olmayan asitlik tartarik ve asetik asit cinsinden en düşük uçar asitlik miktarı N5 (sivri karayemiş sirkesi) ve N10 (çekirdek sirkesi) nolu örneklerde tespit edildi. N7 ve N10 nolu örneklerde sırasıyla 3.69 ve 18.17 g/L olarak tespit edildi ( $p < 0.05$ ).

Üretilen sirke numunelerinde yapılan uçucu olmayan analiz sonuçlarına göre en düşük N7(olgunlaşmamış kiraz karayemişi) nolu örnekte olduğu tespit edilmiştir. Olgunlaşmamış karayemiş sirkesinde düşük olmasının yanı sıra çekirdek sirkesinde de düşük olduğu (Şekil 3.3) görülmektedir. Uçucu olmayan asitlik g/L (tartarik asit cinsinden), % asitlik ve asitlik g/L (asetik asit cinsinden) ile pozitif korelasyon göstermiştir.

Uçucu olmayan organik asitlerin türü ve içeriği, analiz edilen sirke türüne bağlıdır. Elma sirkelerinde malik asit en bol olan organik asittir. Malt sirkelerinde ise laktik ve malik asitler en bol miktarda bulunur. Şarap sirkeleri, tartarik asit içeriği ile karakterize edilir, ancak miktarı şarabın kökenine ve maruz kaldığı enolojik tekniklere bağlı olan nispeten az miktarda malik asit içerir. Bu asit, malolaktik fermantasyon sırasında laktik aside dönüştürüldüğünden, bu iki asidin sirke içindeki miktarlarının oranı, bu temel fermentatif işlemin belirli bir baz şarapta ne ölçüde geliştiğini gösterebilir. Laktik asit içeriği, asetik fermantasyon sırasında azaltılabilir (Morales vd., 2001). Alkolik fermantasyon sırasında oluşan sitrik ve süksinik asitlerin miktarları, bazen bu bileşikler asetik aside dönüştürebilen mikroorganizmaların varlığı ile azalır.

Sirke fermantasyonunun izlenmesi ve fermantasyon işlemi sırasında uçucu asitliğin kontrol edilmesi ve şarap sirkelerinin doğrulanması için, şarap sirkesindeki ana sabit asitlere (tartarik, malik ve süksinik) atfedilebilen uçucu olmayan asitliğin ölçülmesi, bunların alkol sirkelerinden ayırt edilmesini sağlar.

Yapılan bir çalışmada Zhenjiang aromatik sirke uçucu olmayan asitlerin içeriği 17.69 ila 23.80 g/L arasında değişmiştir (Zhang vd., 2019). TS 1880 EN 13188 uçucu olmayan asit miktarı ile ilgili bir kriter verilmemiştir. Elde edilen sonuçlar literatür ile uyum göstermektedir.



Şekil 3.3. Uçucu olmayan asitlik (tartarik asit cin.) sonuçları bıyık ve kutu grafiği

Sirke numunelerinde yapılan uçucu olmayan asitlik tartarik ve asetik asit cinsinden analizlerine ait bıyık ve kutu grafiğine (Şekil 3.3) bakıldığında en düşük ve en yüksek değerler sırası ile 3.31-36.10 g/L olarak bulunmuştur. Elma sirkesinde uçucu olmayan asitlik 25.94 g/L, üzüm sirkesinde 29.21 g/L ve kontrol örneğinde 31.46 g/L olarak bulunmuştur.

Sirke fermantasyonunun izlenmesi ve fermantasyon işlemi sırasında uçucu asitliğin kontrol edilmesi ve şarap sirkelerinin doğrulanması için, şarap sirkesindeki ana sabit asitlere (tartarik, malik ve süksinik) atfedilebilen uçucu olmayan asitliğin ölçülmesi, bunların alkol sirkelerinden ayırt edilmesini sağlar (De la Haba vd., 2014). *Lactobacillus* cinsine ait olan laktik asit bakterileri, sirkeadaki laktik asit içeriği bakımından çok önemlidir, bu da tahriş edici ekşi kokuyu hafifletebilir ve sirkenin yumuşak tadını teşvik edebilir. Wu (2004), bazı Çin geleneksel sirkelerinde uçucu olmayan asitlerin %70-90' ının laktik asit olduğunu bildirmiştir.

Laktik asit konsantrasyonundaki artış ve karışık sıvı fermantasyonu ile üretilen sirkeadaki uçucu asit konsantrasyonundaki azalma lezzetini etkilediği tespit edilmiştir. Çünkü uçucu asitlerin (esas olarak asetik asit) keskinliği uçucu olmayan asitlerin (esas olarak laktik asit) varlığı ile dengelenebilir. Söz konusu bu çalışmada uçucu olmayan organik asit 8.09–13.92 g/L ve Laktik asit 4.14 g/L olarak bulunmuştur (Jiang vd., 2010). TS 1880 EN 13188

sirkenin uçar asit içeriği ile alakalı bir kriter verilmemiştir. Elde edilen sonuçlar literatür ile uyumludur.

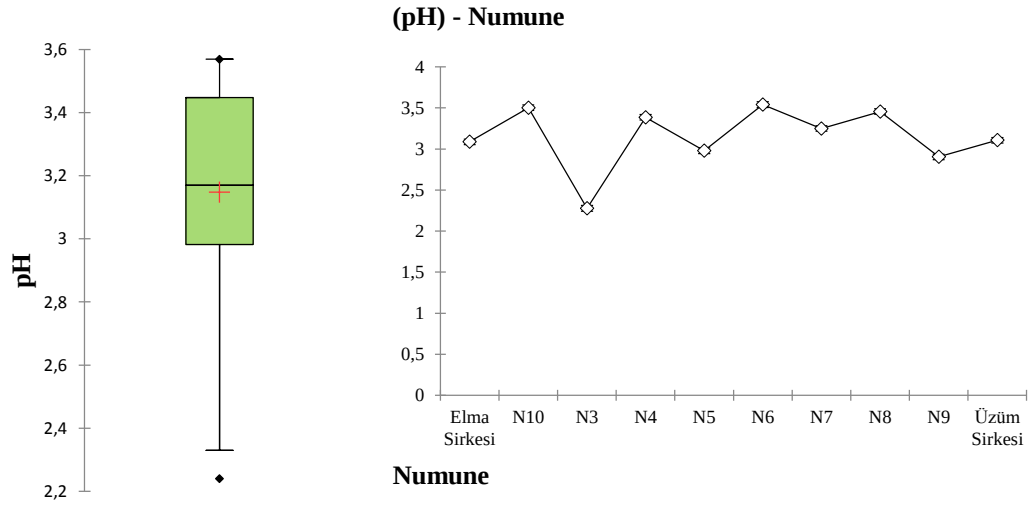
#### **3.1.4. pH Analizi**

Karayemiş sirkelerinde yapılan analizlerde pH 2.24–3.57 aralığında tespit edilmiş olup literatürde yapılan bu çalışma sonuçlara benzerlik göstermektedir (Tablo 3.1) karayemiş sirke numunelerinde yapılan pH değerlerine göre en düşük N5 (sivri karayemiş sirkesi) ve N10 (çekirdek sirkesi) nolu örnekte olup sırasıyla 2.98-2.90 olarak tespit edildi.

Sirke numunelerinde yapılan pH değerlerine kutu grafiğine (Şekil 3.4) bakıldığında en düşük ve en yüksek değerler sırası ile 2.24-3.57 ve ortalama değer 3.15 olarak bulunmuştur ( $p<0.05$ ). Elma sirkesinde pH 3.09, üzüm sirkesinde 3.11 ve kontrol örneğinde 2.28 olarak bulunmuştur. Yaptığım çalışmada pH değeri en düşük olan N3 örneği yaklaşık olarak 2.28 olup bal sirkesidir.

İlk aşama, bakteriler tarafından organik asitlerin üretimini içerirken, ikinci aşama pH 6.8'de tetiklenir ve pH 3-4 civarlarında sona erer ve bu periyotta alkol ve organik asit üretimini gerçekleştirir. pH gibi diğer çalışma parametrelerinin, birkaç yazar tarafından bildirildiği gibi etanol üretimi üzerinde bir etkisi vardır (Kargi ve Ozmihei, 2006). En iyi sonuçlar, başlangıç pH'ı 5 ila 6 arasında olan peynir altı suyu kullanılarak elde edilir. Laktik asit bakterileri tarafından bozulma riski nedeniyle daha yüksek pH değerleri önerilmemektedir. Bu risk, fermentasyonun ilk aşamalarında ortamın pH'ındaki hızlı düşüş nedeniyle azalır ve 3-4 civarında bir nihai pH değerine ulaşır.

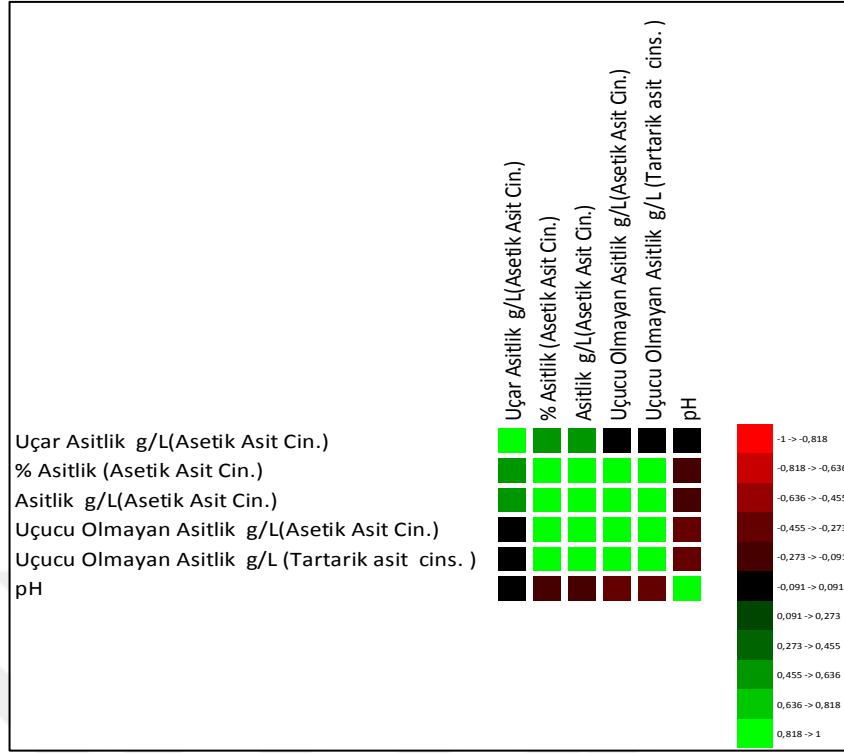
Şarap sirkelerinde yapılan analizlerde pH 2.68-2.85 arasında değiştiği tespit edilmiştir (Ünal, 2007). Öztürk vd. (2015) geleneksel olarak üretimi yapılan sirkeler üzerine yapmış oldukları çalışmalarında; pH değerlerinin 2.70-3.90 aralığında olduğunu tespit etmişlerdir. Üzüm sirkesinde pH değerini 2.70-3.90 aralığında, elma sirkesinde ise bu değer 2.71-3.50 aralığında olduğunu tespit edilmiştir. Alak (2015) ülkemizin çeşitli illerinden (İstanbul, Muğla) ve yurtdışından (İtalya) aldığı bal sirkelerine renk, kuru madde, kül, serbest asitlik, pH, alkol, yoğunluk, antioksidant içeriği, toplam fenol içeriği ve organik asit analizleri yaparak fiziksel ve kimyasal özelliklerini karşılaştırmıştır. Bu çalışma sonucunda pH değerleri 2.19-3.35 arasında olup diğer sirkelerdeki çalışmalarla uygunluk göstermiştir.



Şekil 3.4. pH değerlerine ait bıyık ve kutu grafiği

Sonuçlara ait değerlendirme yapıldığında pH değeri düştükçe asitlik artmaktadır. TS 1880 EN 13188 sirkenin uçar asit içeriği ile alakalı bir kriter verilmemiştir. Elde edilen pH sonuçları literatür ile uyumludur.

Tüm asitlik verilerine ait korelasyon haritası şekil 3.5.' da verilmiştir. Haritaya baktığımızda pH değeri diğer ifade edilen asit ifadeleri ile negatif korelasyon göstermektedir. Uçar asitlik haricinde diğer asitlik ifadeleri güçlü pozitif korelasyon göstermektedir.



Şekil 3.5. Asitli analizlerin korelasyon haritası

### 3.1.5. Alkol analizi

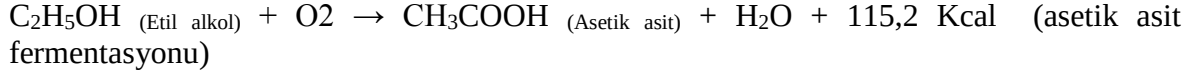
Yapılan çalışmada alkol oranı en düşük karayemiş sirkesi N4 örneğinde yaklaşık olarak % 0.06'lerde olduğu, üzüm ve elma sirkelerinin % 0.02 civarında olduğu tespit edilmiştir.

Alkol miktarı sirkede kalite ve verimlilik açısından önemli bir parametredir. Asetik asit fermentasyonunda alkolün sirke asidine dönüşmesi sirkenin konsantrasyon olarak % 95 -98 oranında verimli olduğunu gösterir. TS 1880 EN 13188'e göre kalıntı alkol oranı şarap sirkeleri dışındaki sirkelerde hacimce % 0.50' den, şarap sirkelerinde ise hacimce % 1.50' den fazla olmaması gerektiği ifade edilmiştir ( Aktan ve Kalkan, 1998 ).

Budak (2010), yapmış olduğu çalışmada “Uluğbey karası” üzümünden elde edilen sirkedeki alkol içeriği, ülkemizdeki diğer üzüm çeşitlerine göre daha yüksek olduğunu saptamıştır. Sirke, farklı hammaddelerden farklı yöntemlerle elde edilen, alkol ve asetik asit fermentasyonu olmak üzere iki aşamalı fermentasyon sürecini içeren biyokimyasal reaksiyonun sonucunda oluşan bir üründür.

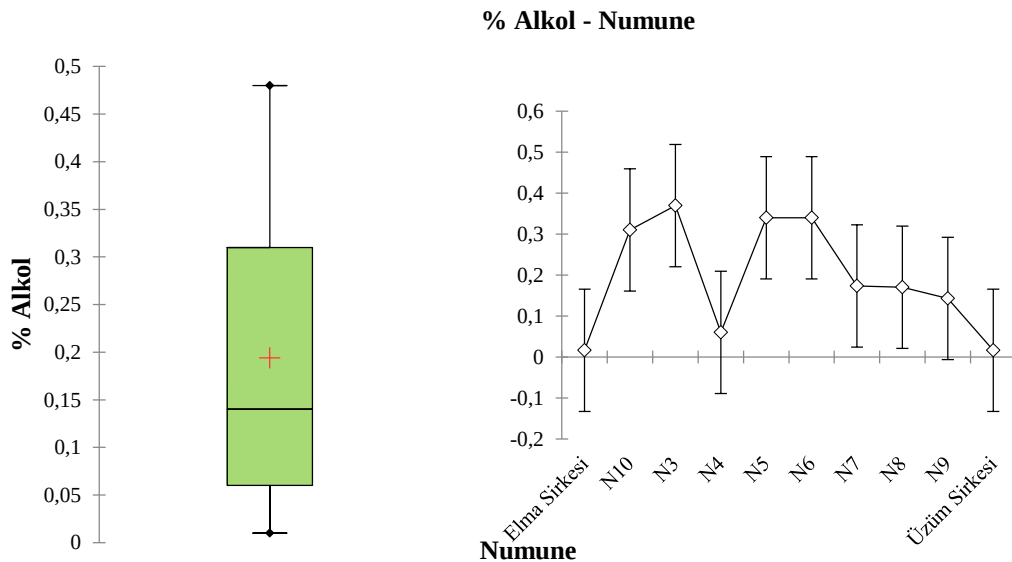
Asetik asit fermentasyonunda pH, sıcaklık, asit konsantrasyonu, etanol konsantrasyonu, oksijen, kükürt dioksit, diğer besin elementleri ve inhibitörler gibi

faktörlerin etkisi vardır. Bu faktörler dikkate alınıp istenilen koşullar sağlandığında 100 kısım şekerden 50-55 kısım asetik asit veya 1 g etil alkolden 1.26 g asetik asit elde edilebilir.



Ancak şekerin etil alkole fermentasyonu ve etil alkolün asetik asite oksidasyonu esnasında asetik asitin uçması, şekerin bir kısmının maya tarafından kullanılması, istenilen sıcaklığın uygun olmaması gibi bazı kayıplardan dolayı kapalı sirke kaplarında verim % 90, açık kaplarda ise % 65-70 civarında olabilmektedir (Bilginer, 2018).

Alkol miktarı üretilen sirkelerde kalite ve verimliliği ifade etmektedir. Üretiminde uygulanan teknik, hammadde, ortam koşulları ne kadar mükemmel uygulanırsa asetik asit fermentasyonunda alkolün tamamı sirke asidine okside olmaktadır. Yapılan bazı çalışmalarda fermentasyon sonucunda ise verim % 95-98 arasında olduğu saptanılmıştır. Yapılan karayemiş sirkesi alkol analizlerinin tamamında alkol miktarı hacimce % 0.5'in altında tespit edilmiştir (Tablo 3.2).



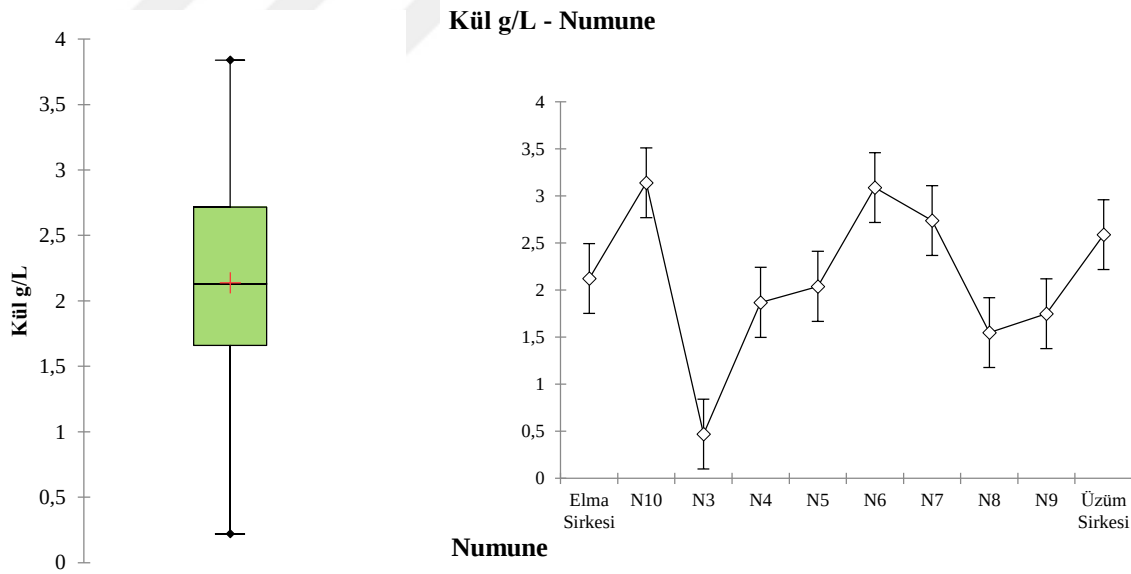
Şekil 3.6. % Alkol analiz değerlerine ait bıyık ve kutu grafiği

Sirke numunelerinde yapılan alkol analizi bıyık ve kutu grafiğine (Şekil 3.6.) bakıldığında en düşük ve en yüksek değerler sırası ile % 0.01-0.48 ve ortalama değer 0.19 olarak bulunmuştur ( $p<0.05$ ). Kalıntı alkol oranı TS 1880 EN 13188'e göre uygun çıkmıştır.

### 3.1.6. Kül analizi

Kül tayini 500-525°C de kül fırınında yakma işlemi ile yapılmaktadır. Yakma işlemi sonucunda kalan maddeler kül analizi olarak tanımlanmaktadır. Bu maddeler inorganik yapıda anyonik ve katyonik iyonlardır. Kül içerisinde potasyum, sodyum, kalsiyum, magnezyum, alüminyum, demir, bakır, kurşun, çinko, arsenik; katyonik iyonlar ve fosfatlar, sülfatlar, karbonat ve klorürler; anyonik iyonlar olarak ifade edilmektedir (Akbaş, 2008). Lea (1988) tarafında yapılan bir çalışmada elma sirkelerinde toplam kül miktarı 0.20-0.50 g/L aralığında değişmiştir.

TS 1880 EN 13188 standardında kül miktarı ile ilgili herhangi bir limit belirtilmemiştir. Sirke numunelerinde yapılan kül analizi sonuçları 0.22-3.84 g/L arasında olup literatür ile uyumludur.



Şekil 3.7. Kül analizine ait kül grafiği

Sirke numunelerinde yapılan kül analizine ait kutu grafiğine (Şekil 3.7) bakıldığında en düşük ve en yüksek değerler sırası ile 0.22-3.84 g/L ve ortalama değer 2.14 g/L olarak bulunmuştur ( $p<0.05$ ). Kül miktarı en yüksek N10 yani bal sirkesinde mevcut olduğu (Şekil 3.7) bıyık grafiğinde belirtilmiştir. Üretilen sirkelerde karayemiş çekirdeği sirkesinde (N10)

kül miktarı en fazla çıkmıştır. Çekirdek ve pulp birlikte olduğu için kül miktarı fazla olarak tespit edilmiştir.

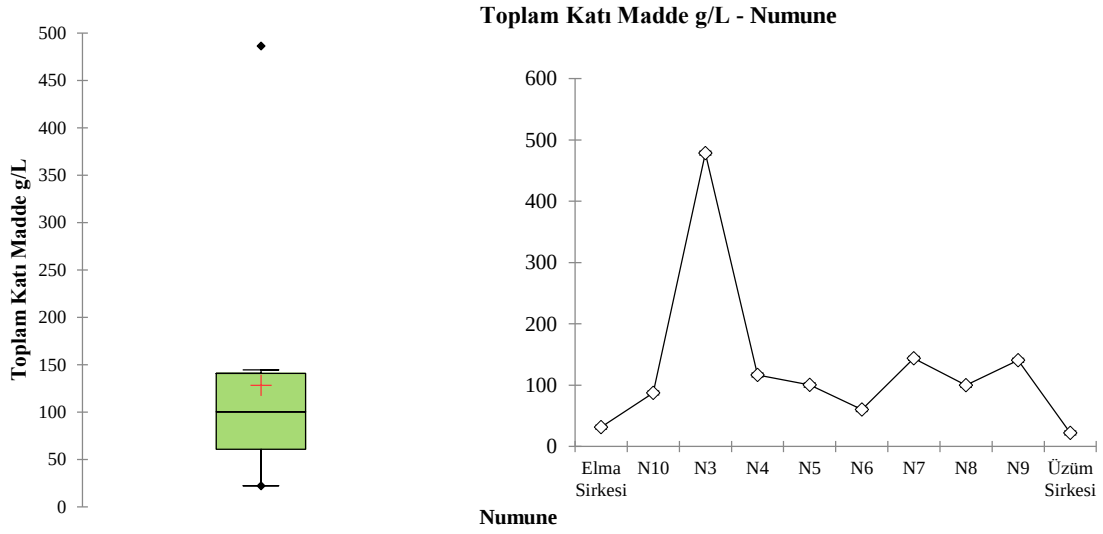
Bazı ülkeler toplam kül ile ilgili limitler vermişlerdir. Örneğin; Hindistan gıda güvenliği ve standartları kurumu (2012), sirkelerin karamel ve baharat ilavesi olsun veya olmasın, meyve, malt veya pekmez gibi uygun herhangi bir ortamın alkolik ve asetik asit fermentasyonu ile elde edilen ürünler. Asetik asit ile takviye edilmeyeceklerdir. Toplam kül içeriği % 0.18'den az olmamalıdır biçiminde bir kriter vermiştir.

### **3.1.7. Toplam Katı Madde Analizi**

Çalışmada kullanılan karayemiş sirke örneklerinin toplam katı madde miktarı 60.53 - 478.47 g/L arasında tespit edilmiştir.

Anlı vd. (1997), bal şarabı sirkesi üzerine çalışma yapmışlar ve sonucunda sirkelerin katı madde miktarlarını; 27.60-28.20 g/L aralığında olduğunu belirlemişlerdir. Şahin ve Kılıç (1981) yaptıkları çalışmalarda sirke örneklerde katı madde oranını 54.30-176.10 g/L olarak ifade etmişlerdir. Yapılan bir çalışmada yalancı iğde hamurundan üretilen (*Hippophae rhamnoides* L.) sirkenin toplam katı maddesi  $77.90 \pm 1.10$  g/L olarak bulunmuştur (Abid vd., 2010).

Aybek (2019) yapmış olduğu ticari nar sirkesi ve zivzik nar sirkesinin toplam kuru madde miktarı-suda çözünen kuru madde miktarı bakımından kıyaslandığında ticari nar sirkesinin suda çözünen kuru madde ve toplam kuru madde miktarı fazla çıkmıştır. Bunun sebebi ise üretim sırasında katılan katkı maddelerden kaynaklandığını bildirmiştir.



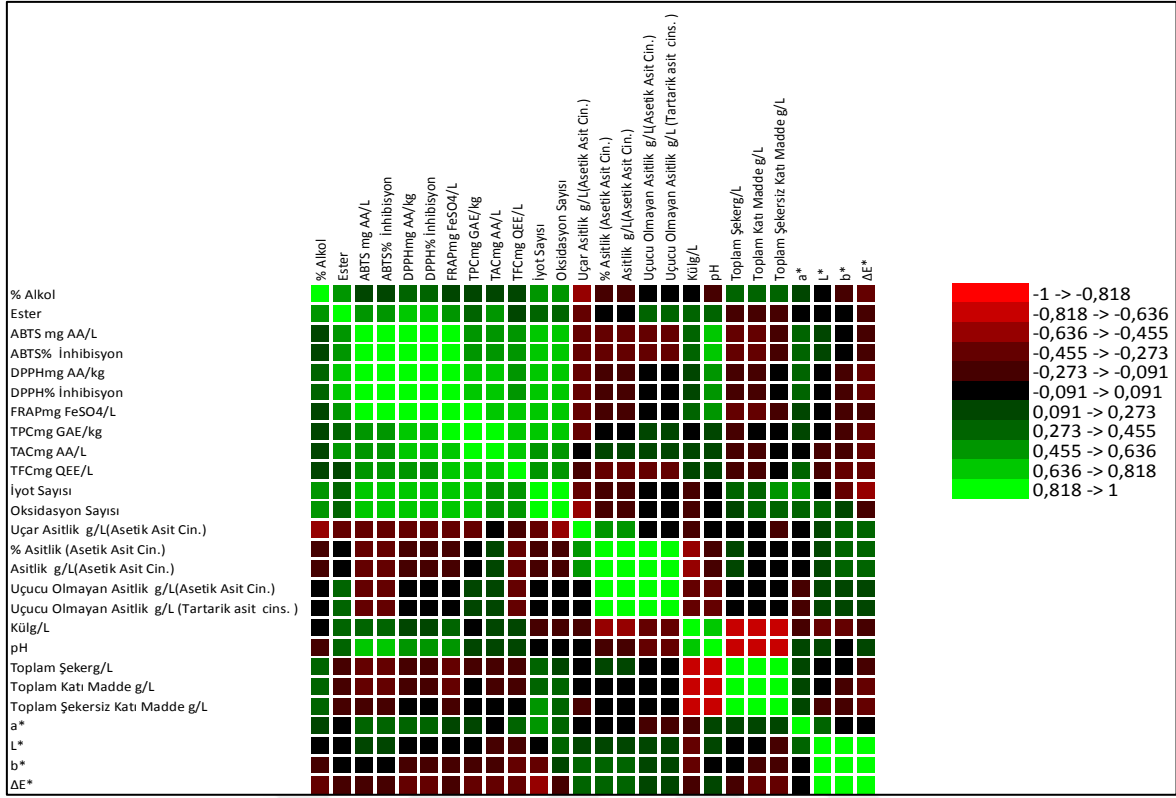
Şekil 3.8. Toplam Katı Madde miktarı değerine ait bıyık ve kutu grafiği

Kül ve pH analizleri ile güçlü negatif korelasyon göstermiştir. Diğer analizlerle nispeten zayıf ve pozitif korelasyon göstermiştir.

Sirke numunelerinde yapılan katı madde miktarı analizine ait bıyık ve kutu grafiğine (Şekil 3.7) bakıldığında en düşük ve en yüksek değerler sırası ile 22.01-486.56 g/L ve ortalama değer 128.11 g/L olarak bulunmuştur. Elma sirkesinde 31.63 g/L, üzüm sirkesinde 22.18 ve kontrol örneğinde 478.47 g/L olarak bulunmuştur ( $p < 0.05$ ).

Değerlendirmeler sonucunda toplam katı madde miktarı, toplam şeker miktarı ile pozitif korelasyon gösterdiği tespit edilmiştir. Toplam katı madde miktarı bal sirkesinde (N3) en yüksek seviyede tespit edilmiştir. Bal miktarı fazla olduğundan toplam katı madde seviyesi yüksek çıktığı sonucuna varılabilir.

Tüm analizlere ( mineral ve fenolik bileşikler hariç) ait korelasyon haritasının verildiği şekil 3.9.' da toplama katı madde; toplam şeker ve toplam şekersiz katı ile güçlü pozitif korelasyon göstermiştir.



Şekil 3.9. Tüm analizlerin korelasyon haritası

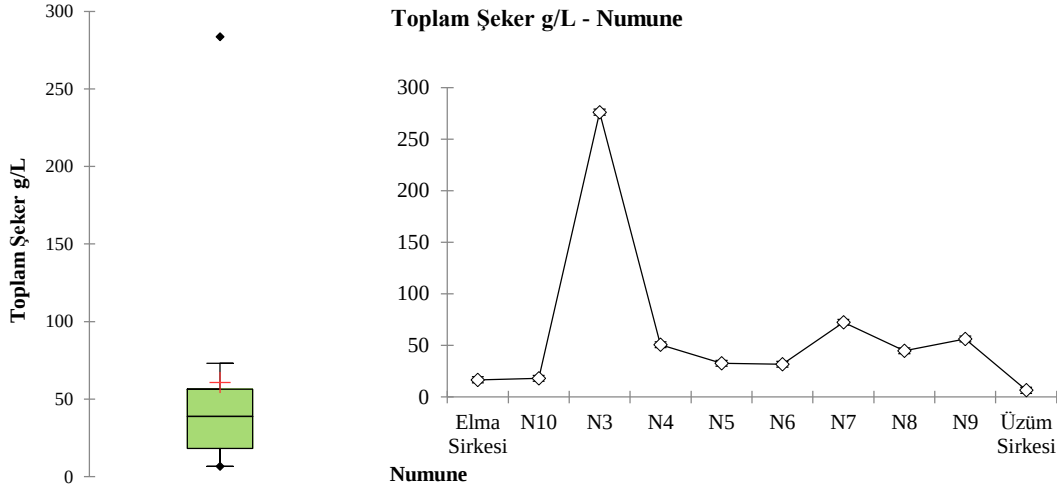
TS 1880 EN 13188 standardında toplam katı madde miktarı ile ilgili herhangi bir limit belirtilmemiştir. Elde edilen sonuçlar literatür ile uyumludur.

### 3.1.8. Toplam Şeker Analizi

Sirke numunelerinde yapılan toplam şeker miktarı analizine ait bıyık ve kutu grafiğine (Şekil 3.10) bakıldığında en düşük ve en yüksek değerler sırası ile 6.54-276.13 g/L ve ortalama değer 60.65 g/L olarak tespit edilmiştir. Elma sirkesinde 16.75 g/L, üzüm sirkesinde % 6.56 ve kontrol örneğinde 276.30 g/L olarak bulunmuştur ( $p < 0.05$ ). Analiz sonucunda bulunan şeker, karayemiş sirkesi üretimine başlarken sirke fermantasyonun gerçekleşmesi için ortama ilave edilen baldan gelmektedir. Fermentasyon sonunda şeker miktarı başlangıca göre parçalandığı için düşmektedir.

Üretilen sirkelerde yapılan analiz sonucunda kontrol örneği olan bal sirkesinde (N3) şeker miktarı en yüksek seviyede tespit edilmiştir. Karayemiş sirkelerinde ise hammadden kaynaklı olarak çekirdek sirkesinde en düşük miktar tespit edilmiştir.

Karayemiş şeker miktarı düşük bir meyvedir. Sirkede hammadde olarak kullanılması şeker miktarı düşük olduğundan fermentasyon gelişimi için bal ilavesinden dolayı bazı örneklerde şeker miktarı üzüm ve elma sirkesine göre fazla miktarda tespit edilmiştir.



Şekil 3.10. Toplam şeker miktarı değerlerine ait bıyık ve kutu grafiği

Üzüm sirkesi numunelerinde invert şeker oranı 1.33-2.83 g/L aralığında olduğunu saptanıldı (Ünal, 2007). Şahin ve Kılıç (1981), yapmış oldukları araştırmada şaraptan yapılan sirkelerindeki invert şeker oranı 1.90-3.20 g/L ve 0.81-1.97 g/L aralığında olduğunu çalışmalarında belirtmişlerdir. TSE 1880 EN 13188 sirke standardında toplam şeker miktarı ile ilgili bir kriter yoktur.

Tüm analizlere ( mineral ve fenolik bileşikler hariç) ait korelasyon haritasının verildiği şekil 3.9.' de toplama şeker; toplam katı ve toplam şekersiz katı ile güçlü pozitif korelasyon göstermiştir. Kül ve pH analileri ile güçlü negatif korelasyon göstermiştir. Diğer analizlerle nispeten zayıf ve pozitif korelasyon göstermiştir.

### 3.1.9. Ester analizi

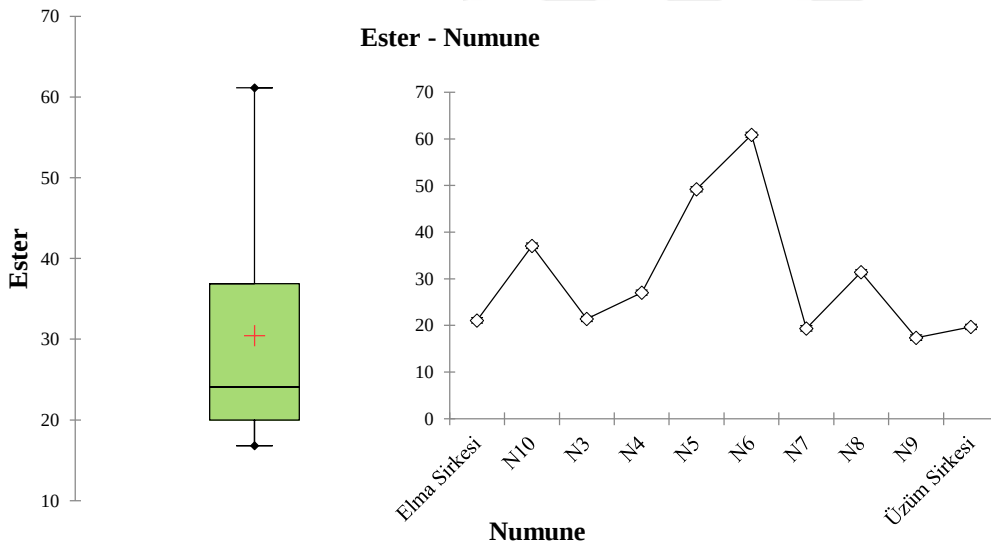
Karayemiş sirkelerinde yapılan ester analiz sonuçları 16.80-61.14 arasında değişiklik göstermektedir ( Tablo 3.1 ).

Ester sirkede lezzet aroma maddeleri oluşturmaya yardımcı olmaktadır. Ester Değeri, 100 mL sirke örneğinde esterlerin sabunlaşması için gereken 0.01 M KOH'ın mililitre sayısını ifade eder. Elde edilen ester miktarı analiz esnasında oluşan alkolün ortamdaki karboksilik asit ile ne kadar etkileşime girdiğinin göstergesidir (Koby, 2018).

Yapılan çalışmada ester miktarları; üzüm sirkesinde 19.71, elmas sirkesinde 21.09, bal sirkesinde 21.41, kiraz karayemişi sirkesinde 27.04, sivri karayemiş sirkesinde 49.21, yabani karayemiş sirkesinde 60.87, olgunlaşmamış kiraz karayemiş sirkesinde 19.37, kiraz ve sivri karışımı karayemiş sirkesinde 31.42, karışık karayemiş sirkesinde 17.39, çekirdek karışımı karayemiş sirkesinde 37.08 olarak tespit edilmiştir. Karayemiş sirkesi örneklerinden en yüksek ester sayısı yabani karayemiş sirkesinde, en düşük ise karışık karayemiş sirkesidir (Tablo 3.1).

Sirke numunelerinde yapılan ester analizine ait kutu grafiğine (Şekil 3.11) bakıldığında en düşük ve en yüksek değerler sırası ile 16.8-61.14 ve ortalama değer 30.46 olarak saptanmıştır Elma sirkesinde 21.09 g/L, üzüm sirkesinde 19.71 ve kontrol örneğinde 21.41 olarak bulunmuştur ( $p<0.05$ ). Ester analizinin diğer analizlerle ilgili korelasyonu şekil 3.9.' da verilmiştir.

TSE 1880 EN 13188 sirke standardında toplam şeker miktarı ile ilgili bir kriter yoktur.



Şekil 3.11. Ester değerlerine ait kutu ve bıyık grafiği

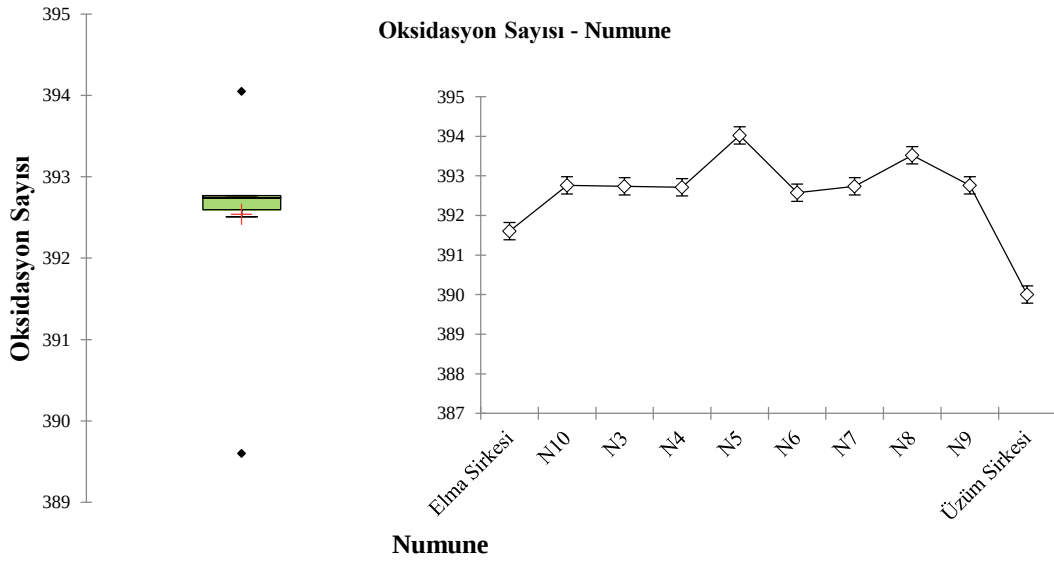
Ester değeri en yüksek N6 yani yabani karayemiş sirkesinde tespit edilmiştir. Sirkedeki lezzet bileşenleri esterler, asitler ve toplam indirgeyici şekerler gibi tadı ve kaliteyi etkilerler. Yapılan bir çalışmada yalancı iğde hamurundan üretilen (*Hippophae rhamnoides* L.) sirkenin ester değeri  $60.00 \pm 0.13$  olarak bulunmuştur (Abid vd., 2010).

### 3.1.10. Oksidasyon Sayısı ve İyot Sayısı Analizi

Karayemiş sirkesi örneklerinde yapılan oksidasyon analizi sonuçları 392.71 – 394.02 arasındadır. TSE 1880 EN 13188 sirke standardında oksidasyon ile ilgili bir kriter yoktur.

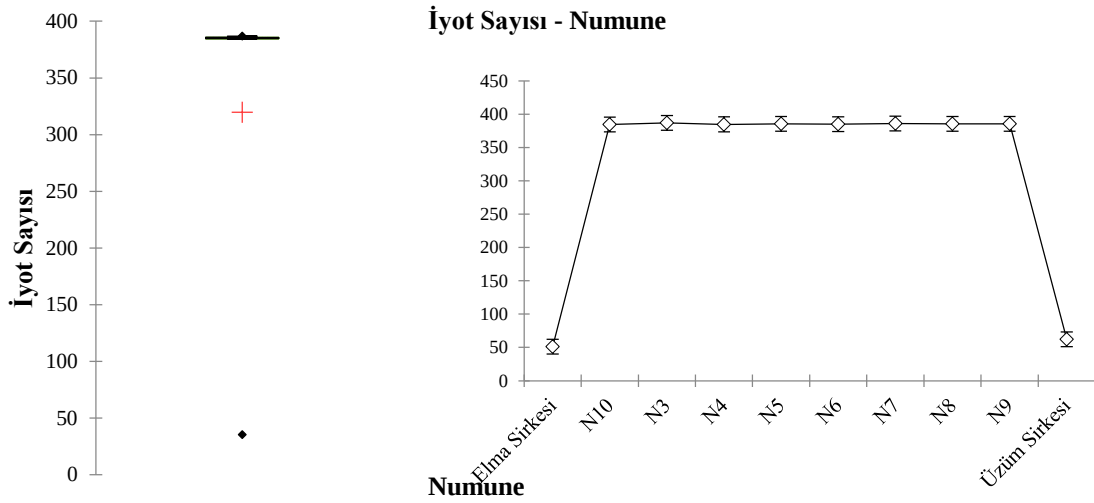
Sirke numunelerinde yapılan oksidasyon sayısı analizine ait kutu grafiğine (Şekil 3.12) bakıldığında en düşük ve en yüksek değerler sırası ile 389.6-394.05 ve ortalama değer 392.54 olarak saptanmıştır. Elma ve üzüm sirkelerinde sırası ile 391.60 ve 390.00 olarak bulunmuştur ( $p < 0.05$ ).

Yapılan bir çalışmada yalancı iğde sirkesinin oksidasyon değeri, alkali oksidasyon değeri, asidik değer, sabunlaşma değeri, iyot değeri ve ester değeri sırasıyla ( $340.2 \pm 0.3$ ), ( $10.4 \pm 0.1$ ), ( $22.35 \pm 0.14$  KOH/kg), ( $25.45 \pm 0.1$ ), ( $40 \pm 0.3$ ) ve ( $60 \pm 0.13$ ) bulunmuştur (Abid vd., 2010). Cline (2006), oksijen tarafından tetiklenen oksidasyon işlemlerinin, polifenolik bileşiklerdeki kimyasal değişikliklerin bir sonucu olarak sirke meydana geldiğini bildirmiştir.



Şekil 3.12. Oksidasyon sayısı analiz sonucuna ait kutu ve bıyık grafiği

Yapılan karayemiş sirkesinde iyot analiz sonuçları 384.00 civarındadır. TSE 1880 EN 13188 sirke standardında iyot sayısı ile ilgili bir kriter yoktur.



Şekil 3.13. İyot sayısı analizine ait kutu ve büyük grafiği

Sirke numunelerinde yapılan iyot sayısı analizine ait kutu grafiğine (Şekil 3.13) bakıldığında en düşük ve en yüksek değerler sırası ile 35.20-386.88 ve ortalama değer 319.70 olarak saptanmıştır. Elma ve üzüm sirkelerinin iyot sayısı değeri sırasıyla 51.20 ve 62.40 olarak tespit edilmiş. Karayemiş sirkelerinde 385 civarlarında tespit edilmiştir. Karayemiş sirkelerinin kendi aralarında iyot sayısı ile ilgili anlamlı bir fark yoktur ( $p>0.05$ ). Ama kontrol amacıyla kullanılan üzüm ve elma sirkeleri ile değerlendirildiğinde  $p<0.05$  olarak tespit edilmiştir.

Hem malt hem de alkol sirkelerinin alkol içermesine rağmen, asetil metil karbinolün malt sirkesinde alkol sirkesinden çok daha fazla oranda bulunduğunu ve bu iki bileşiğin esas olarak oksidasyon ve iyot değerlerinden sorumludur. İyot değeri, bir yağdaki yağ asitlerinin doymamışlık derecesini ölçer. Sirkedeki iyot değeri çoğunlukla asetilmetilkarbinol ve diasetilden etkilenir (Macrae vd., 1993).

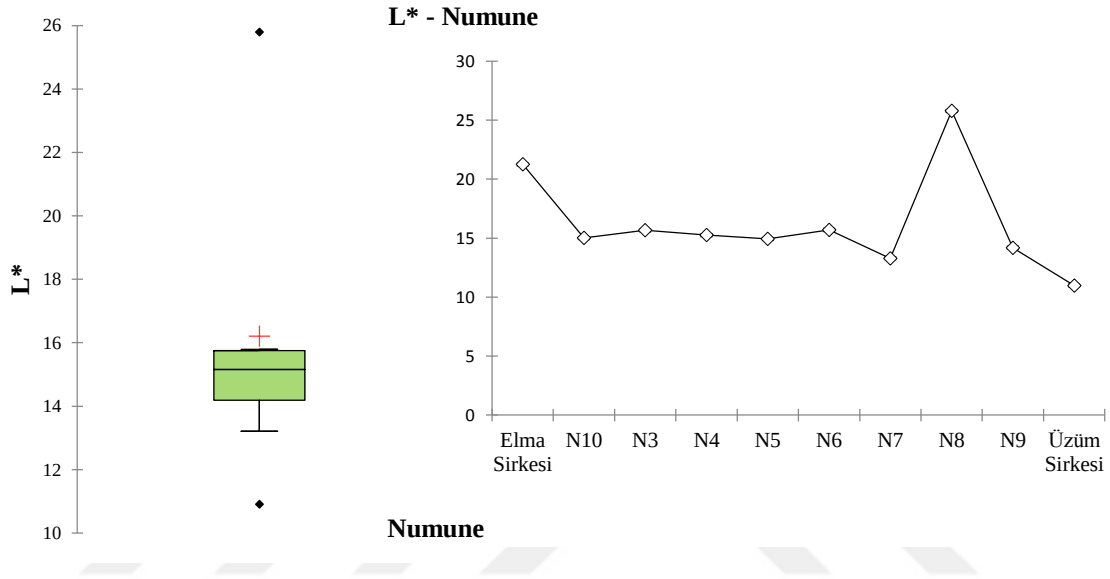
### 3.1.11. Renk Analizi Sonuçlar

Renk ölçümü, kolorimetre (Konica-Minolta CM-5) cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiş; sirkelere ait renk sonuçları CSI sisteminde  $L^*$  (100: Tam Beyaz, 0: siyah),  $a^*$  ( (+): kırmızı, (-): yeşil) ve  $b^*$  ( (+): sarı, (-): mavi) değerleri tespit edilmiştir ( Kırıcı, 2017).

Sirke numunelerinde yapılan renk analizi sonucu elde edilen  $L$  değeri büyük ve kutu grafiği (Şekil 3.14.) verilmiştir. Kutu grafiğine göre  $L$  değerinin en yüksek ve en düşük olduğu değerler sırası ile 13.21-25.79 ve ortalama değer ise 16.20 tespit edilmiştir. Elma

sirkesinde 21.25, üzüm sirkesinde 10.98 ve kontrol örneğinde 15.66 olarak bulunmuştur ( $p<0.05$ ).

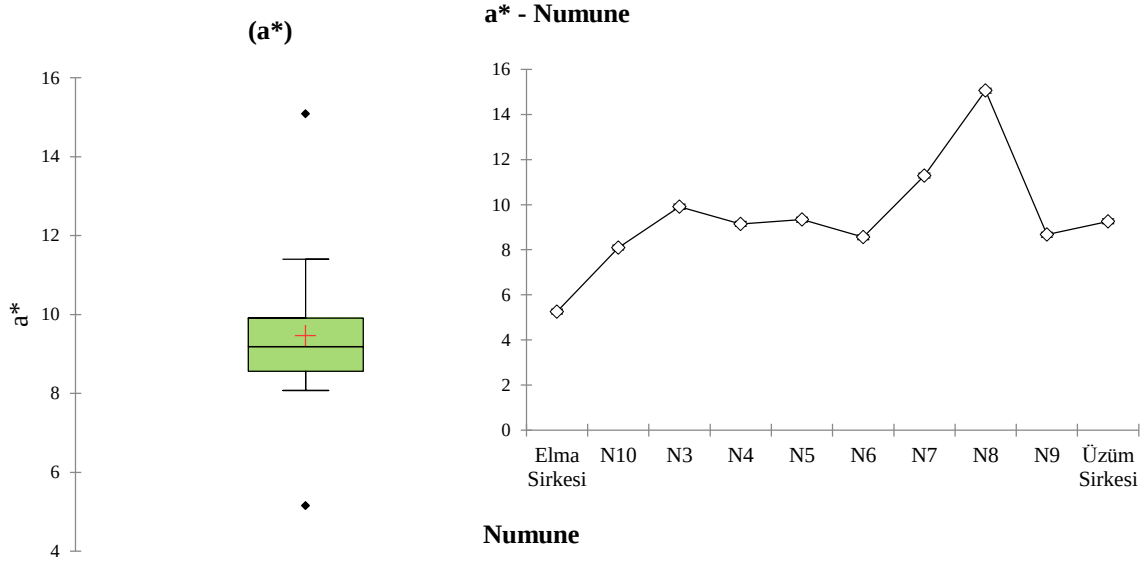
L\* değeri en yüksek karışık karayemiş (N9) sirkesinde tespit edilmiştir. L\* değeri karışık karayemiş sirkesinin gözlemlenebilen en göze hoş gelen görünüme sahip olduğunun ispatıdır. L\* değeri b\* ve  $\Delta E^*$  değerleri ile güçlü bir pozitif korelasyon göstermektedir.



Şekil 3.14. Renk analizinde L\* değerlerine ait kutu ve bıyık grafiği

Sirke numunelerinde renk analizi sonucu elde edilen a değerinin kutu grafiği (Şekil 3.14) verilmiştir.

Öztürk vd. (2015) geleneksel olarak yapılan sirkeler üzerindeki araştırmada; L\* değerini 0.28-18.67; a\* değerini 0.09-14.88; b\* değerini ise 0.43-14.11 arasında olduğunu ifade etmişlerdir.

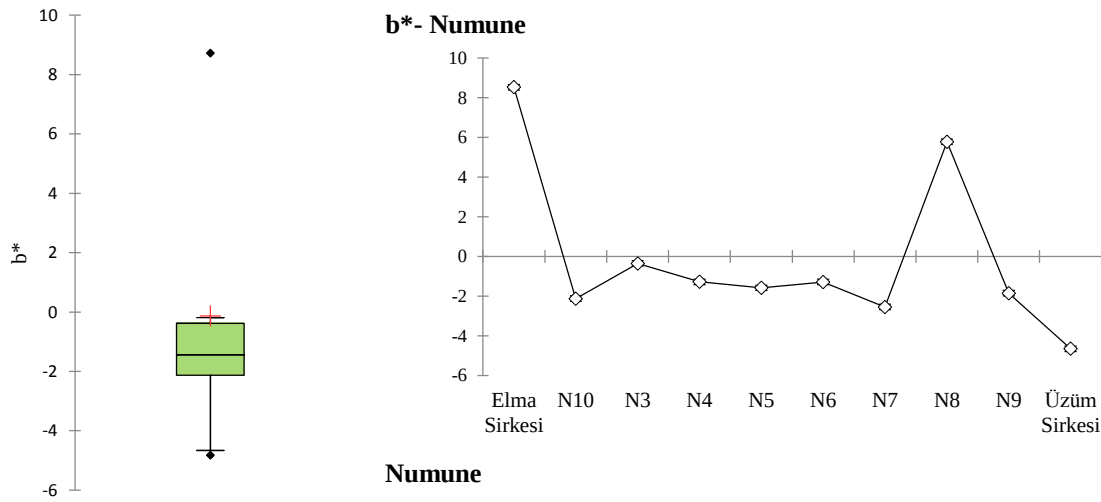


Şekil 3.15. Renk analizinde a\* değerlerine ait bıyık ve kutu grafiği

Kutu grafiğine göre a değerinin en düşük ve yüksek değerleri sırası ile 8.07-11.40 ve ortalama değeri ise 9.46 olarak gösterilmektedir. Elma sirkesinde a\* değeri 5.26, üzüm sirkesinde 9.26 ve kontrol örneğinde 9.91 olarak bulunmuştur ( $p < 0.05$ ).

Bıyık grafiğinde a\* değerlerine bakıldığında en yüksek değer karışık karayemiş sirkesinde saptanmıştır. a\*; kırmızı rengi, -a\*; yeşil rengi ifade etmesi N8 örneğinin gözlemlenebilir rengi ile sonuçların birbiri ile örtüştüğünü ifade etmektedir. a\* değeri, L\* değeri ile zayıf pozitif korelasyon göstermektedir.

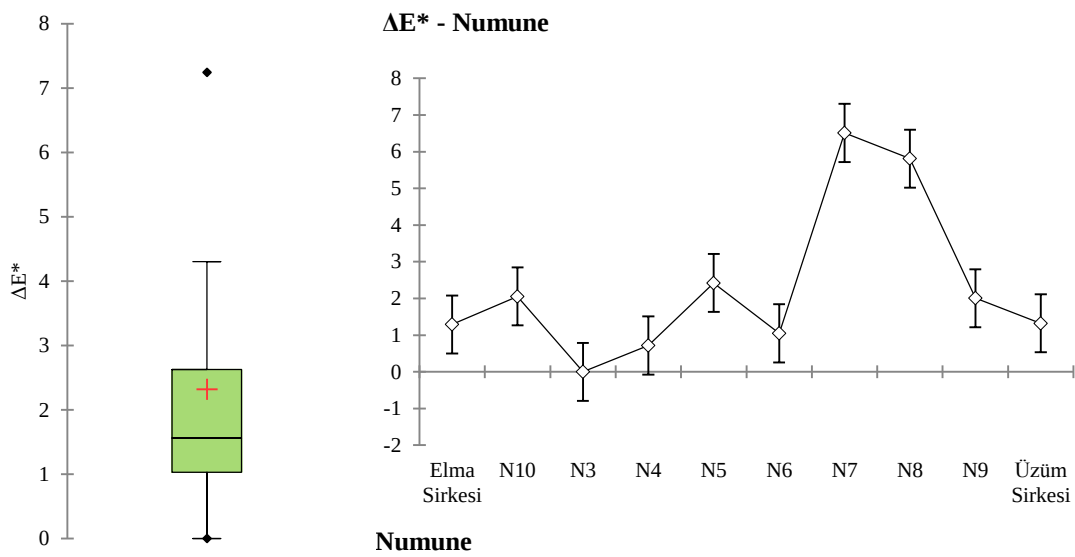
Sirke numunelerinde yapılan renk analizi sonucu elde edilen b\* değeri kutu grafiği (Şekil 3.15) verilmiştir. Kutu grafiğine göre b\* değerinin en düşük ve en yüksek olduğu değerler sırası ile -4.66- 8.72 ve ortalama değeri ise -0.14 olarak ifade edilmektedir. Elma sirkesinde b\* değeri 8.53, üzüm sirkesinde -4.65 ve kontrol örneğinde -0.35 olarak bulunmuştur ( $p < 0.05$ ). b\* değerlerinde -b; sarı, +b ise mavi rengi ifade etmektedir.



Şekil 3.16. Renk analizinde  $b^*$  değerlerine ait kutu ve bıyık grafiği

Sirke numunelerinde yapılan renk analizi sonucu elde edilen  $\Delta E^*$  değeri kutu grafiği (Şekil 3.16) verilmiştir. Kutu grafiğine göre  $\Delta E^*$  değerinin en yüksek ve en düşük değerleri sırası ile 0-7.24 ve ortalama değer ise 2.31 tespit edilmiştir. Elma sirkesinde  $\Delta E^*$  değeri 2.90, üzüm sirkesinde 1.23 ve kontrol örneğinde 0 olarak bulunmuştur ( $p < 0.05$ ).

Çalışmada renk analizleriyle ilgili  $\Delta E^*$  sonuçlarının istatistiksel analizine göre  $L^*$ ,  $a^*$  ve  $b^*$  değerleri birbirleri ile pozitif korelasyon göstermiştir. Çalışmadaki sirke örneklerinde renkler laboratuvar şartlarında gözlemlenebilirdi.



Şekil 3.17. Renk analizinde  $\Delta E^*$  değerlerine ait bıyık ve kutu grafiği

Değerlendirme yaparsak hammaddenin cinsine göre renk farklılık göstermiştir. Bu sonuçlardan karışık karayemiş sirkesinin renk değeri yüksek çıkması üç farklı türün kullanılmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Sadece renk değil aynı zamanda üretim aşamasında oluşan sirke analarının renkleri de farklı olduğu gözlemlenmiştir.

Standart bir gözlemci renk farkını aşağıdaki gibi görür (Mokrzycki ve Tatol, 2011).

- $0 < \Delta E < 1$  -gözlemci farkı fark etmez,
- $1 < \Delta E < 2$  -sadece deneyimli gözlemci farkı fark edebilirsiniz
- $2 < \Delta E < 3.5$  -deneyimsiz gözlemci de farkı fark eder,
- $3.5 < \Delta E < 5$  -net renk farkı fark edilir,
- $5 < \text{observer } \Delta E$  - gözlemci iki farklı renk fark eder.

Elde edilen ürünlerin  $\Delta E$  değerleri kontrol numunesine göre hesaplamıştır. N3' nolu numune hariç diğerleri 1' den farklıdır ( $p < 0.05$ ).

### **3.2. Üretilen Sirkelerin Biyoaktif Özellikleri**

#### **3.2.1. Toplam Fenolik Madde İçeriği**

Sirke örnekleri toplam fenolik madde açısından değerlendirildiğinde (Tablo 3.2) karayemiş sirkelerinin üzüm, elma ve bal sirkesinden daha yüksek fenolik madde içerdiği ve bu durumun istatistiksel açıdan anlamlı olduğu görülmüştür ( $p < 0.05$ ). Karayemiş sirke çeşitleri içerisinde en yüksek fenolik madde karışık karayemiş sirkesinde ( $2401 \pm 119.02$ ), en düşük ise olgunlaşmamış kiraz karayemiş sirkesinde ( $965.7 \pm 62.62$ ) belirlenmiştir. Karayemiş sirkeleri içerisinde fenolik madde bakımından N4, N6, N8 ve N10 örnekleri arasında istatistiksel açıdan farklılık yoktur ( $p < 0.05$ ).

Çalışılan sirke analizlerinde fenolik madde miktarı 204.81-2497.12 mg GAE/L arasında olduğu tespit edilmiştir. Yapılan çalışmada toplam fenolik madde miktarları; üzüm sirkesinde 218.91 mg GAE/L, elma sirkesinde 244.55 mg GAE/L, bal sirkesinde 479.17 mg GAE/L olarak tespit edildi.

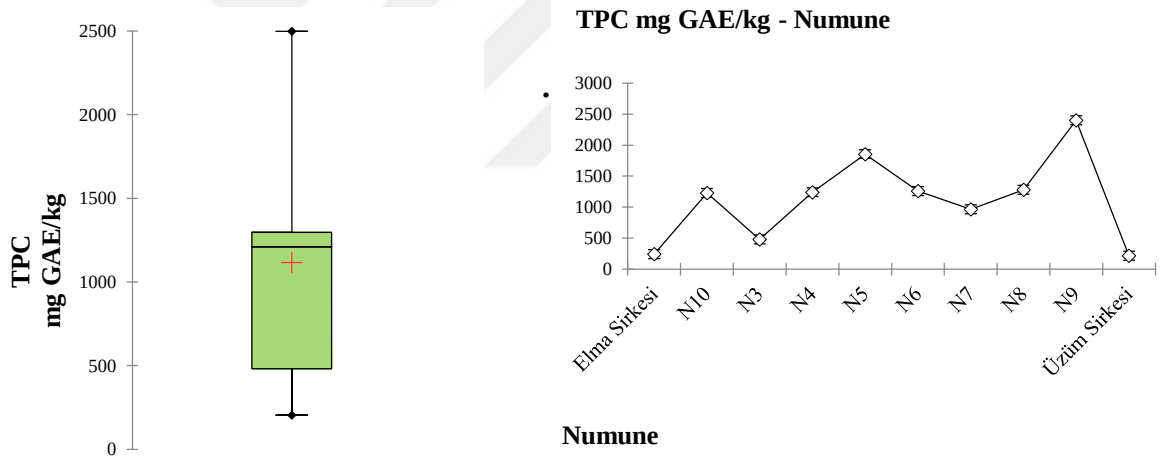
Türkiye’de üretilen geleneksel ve ticari sirkelerde en yüksek toplam fenolik madde miktarı 2228.79 mg GAE/L olarak tespit edilmiştir (Yücel Şengün ve Kılıç, 2019). Ünverir vd. (2011), nar sirkesi örneklerinde toplam fenolik madde içeriğini 1218.60- 1754.10 mg GAE/L aralığında belirlemişlerdir.

Toplam fenolik madde şarap sirkesinde 306-867 mg GAE/L (Davalos vd., 2005), Sherry sirkesinde 200.00-1000.00 mg GAE/L (Alonso vd., 2004) arasında, Trabzon hurması

sirkesinde 324.00 mg gallik asit/kg (Ubeda vd., 2011), geleneksel üzüm sirkesi örneklerinde 2690.00 mg/L ve endüstriyel üzüm sirkesi örneklerinde 2461.00 mg/L (Budak ve Guzel-Seydim, 2010) değerleri tespit edilmiştir.

Sirke numunelerinde yapılan toplam fenolik madde tayini sonucu elde edilen kutu grafiğine (Şekil 3.18) göre, en düşük ve en yüksek değerler sırası ile 204.81-2497.12mg GAE/kg olduğu görülmektedir. Grafiğe göre birinci kuartil değeri 480.77 mg GAE/kg, üçüncü kuartil değeri ise 1297.12 mg GAE/kg, medyan değeri 1209.62 mg GAE/kg ve ortalama değer ise 1117.63 mg GAE/kg olarak saptanmıştır.

Elma ve üzüm sirkesinde fenolik madde miktarı diğer sirke örneklerin arasında düşük miktarda tespit edilmiştir. Karayemiş sirkesinde fenolik madde miktarının zengin olması hammaddenin kimyasal bileşimi fenolik madde içeriği bakımından yüksek olmasından kaynaklanmaktadır.



Şekil 3.18. Toplam fenolik madde miktarına ait kutu ve bıyık grafiği

Toplam fenolik madde miktarı DPPH mg AA/kg, TFC mg QEE/L, TAC mg AA/L, FRAP mg FeSO<sub>4</sub>/L ve ABTS % inhibisyon ile pozitif korelasyon göstermiştir. Olgunlaşmamış karayemiş sirkesinde fenolik madde miktarı diğerlerine göre daha düşük olduğu tablo 3.2' de görülmektedir. Bunun nedeni ise olgunlaşma tam olarak gerçekleşmediği için fenolik madde miktarı da düşük olduğu varsayılmaktadır.

Toplam fenolik madde analizinde fenolik bileşiklerin bazik ortamda Folin-Ciocalteu bileşiğini indirgeyip kendisinin oksitlenmiş forma dönüştüğü bir reaksiyona dayanmaktadır.

Bu analiz esnasında mavi renk değişiklikleri gözlemlenmiştir. Oluşan renk farklılıkları fenolik maddelerin konsantrasyonu ile doğru orantılı olacak şekilde sonuç vermiştir.

### **3.2.2. DPPH Serbest Radikal Temizleme Aktivitesi Tayini**

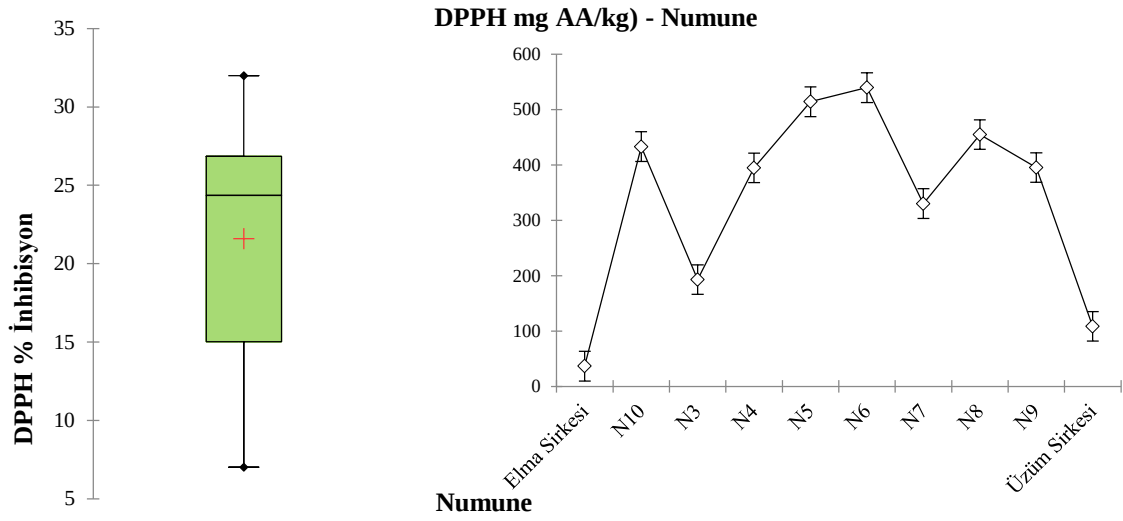
Karayemiş sirkesi örneklerinde DPPH• açısından değerlendirildiğinde örnekler 33.04-559.13 mg AA/L arasında olup en yüksek yabancı karayemiş sirkesinde olduğu tespit edildi.

DPPH• yöntemi antioksidan aktivite ölçümünde en çok kullanılan spektrofotometrik yöntemlerden biridir. DPPH• testi, radikal bileşiğın sabit olması ve kolay ulaşılabilir olması nedeniyle, antioksidanların aktivitesini değerlendirmek için geçerli, ucuz, hızlı, doğru ve ekonomik bir yöntem olarak kabul görmüştür (Ayaz Seyhan, 2019).

Bu yöntem analiz başlangıcında mor renkte olan DPPH• radikalının antioksidan madde etkileşimi DPPH-H formuna indirgenmesiyle meydana gelen renk değişiminin 517 nm’de ölçülmesi ve böylece süpürülen radikal miktarının hesaplanması prensibine dayanmaktadır (Çetin vd., 2020). Bakır (2014), çalışmasında elma sirkesinde DPPH miktarını % 13.31, üzüm sirkesinde DPPH miktarını % 28.40 olarak tespit etmiştir. Üzüm sirkesinde DPPH inhibisyonu 10.59, elma sirkesinde % 7.19, bal sirkesinde ise 14.61 tespit edilmiştir.

Sirke numunelerinde DPPH serbest radikal temizleme aktivitesi tayini sonuçlarından elde edilen kutu grafiğine (Şekil 3.19) göre en yüksek ve en düşük değerler sırası ile 31.99-7.02 mg AA/L olduğu görülmektedir ve ortalama değer ise 21.59 mg AA/L olarak tespit edilmiştir. Elma sirkesinde DPHH 36.67 mg AA/L, üzüm sirkesinde 108.41 mg AA/L ve kontrol örneğinde 192.96 mg AA/L olarak bulunmuştur ( $p<0.05$ ). Diğer örneklerde köre göre oldukça yüksek çıkmıştır.

DPHH serbest radikal temizleme aktivitesi tayini TPC mg GAE/kg, TFC mg QEE/L, TAC mg AA/L, FRAP mg FeSO<sub>4</sub>/L ve ABTS % inhibisyon ile pozitif korelasyon göstermiştir. DPPH serbest radikal temizleme aktivitesi en yüksek yabancı karayemiş (N6) karayemiş sirkesinde olduğu tespit edilmiştir. Yabancı karayemişın rengi daha koyu morumsu, çekirdeği küçük ve kültüre alınmışların aksine daha acımsı tat özelliği göstermektedir.



Şekil 3.19. DPPH mg AA/ kg inhibisyona ait bıyık ve kutu grafiği

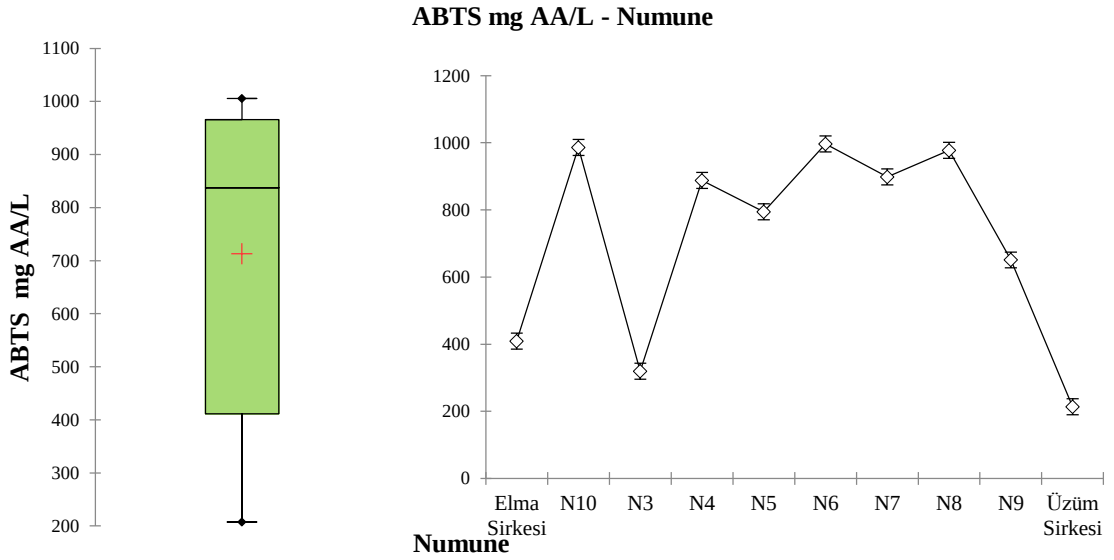
### 3.2.3. ABTS<sup>•+</sup> Radikal Katyonu Süpürücü Etki Tayini

Örnekler ait % inhibisyon oranları AA ve Troloksa göre değerlendirildiğinde yaklaşık üç kat daha düşük çıkmıştır (Tablo 3.2).

Budak (2010) Üzüm suyu, üzüm cibre fermantasyonu sonu, üzüm şarabı, yüzey kültürüzüm sirkesi, derin kültür üzüm sirkesi örneklerinin ABTS+ değerleri sırasıyla 5.71; 11.26; 12.07; 11.82; 10.44 mM ve ORAC değerleri sırasıyla 7.75; 16.64; 69.10; 10.50; 7.63  $\mu\text{mol TE/mL}$  olarak bulmuştur.

Aybek (2019), zivzik nar sirkesi ve ticari nar sirkesinin ABTS yöntemiyle antioksidan aktivitesi troloks standardına göre belirleyerek aynı hacimde ticari nar sirkesi %59.37 inhibisyon yaparken zivzik nar sirkesi %32.75 inhibisyon yaptığını tespit etmiştir. Güvem sirkelerinin oranlarına (%0, %20 ve %40 güvem) ve şeker kaynağına (Bal ve üzüm) göre ABTS yöntemiyle antioksidan aktivitesi bakılmış, bal şerbeti ile yapılan güvem sirkesi yüzdelik oranlarına göre sırasıyla 2.3, 7.4 ve 11.3 ( $\mu\text{mol troloks/mL}$ ) olarak tespit edilirken, üzüm şarabı ile yapılan güvem sirkeleri sırasıyla 7.9, 12.0 ve 12.7 ( $\mu\text{mol troloks/mL}$ ) olarak tespit edildiği belirtilmiştir (Kırcı, 2017)

Konsantrasyon  $\mu\text{g/mL}$  2, 5, 10, 15, 20, 40 ve 100 askorbik asit konsantrasyonunda % inhibasyon olarak analiz sonuçları tablo 3.2’de gösterilmiştir.



Şekil 3.20. ABTS<sup>•+</sup> Radikal katyonu süpürücü etki tayinine ait kutu ve bıyık grafiği

Sirke numunelerinde yapılan ABTS analiz değerleri ile oluşturulan kutu grafiği Şekil 3.20’de verilmiştir. Grafiğe göre en yüksek ve düşük değerler sırasıyla 1005.54-207.18 mg AA/kg olarak tespit edilmiştir ve ortalama değer 713.19 mg AA/kg olarak saptanmıştır. Elma sirkesinde ABTS 408.82 mg AA/L, üzüm sirkesinde 213.74 mg AA/L ve kontrol örneğinde 319.20 mg AA/L olarak bulunmuştur ( $p<0.05$ ). Diğer örneklerde köre göre oldukça yüksek çıkmıştır.

ABTS<sup>•+</sup> Radikal Katyonu Süpürücü Etki Tayininde en yüksek yabani karayemiş sirke (N6) örneğinde tespit edilmiştir. En düşük ise üzüm sirkesinde devamında bal sirkesinde saptanılmıştır. ABTS<sup>•+</sup> pH ile güçlü pozitif korelasyon gösterirken kül,oksidasyon, iyot ve ester analiz sonuçları ile pozitif korelasyon göstermiştir. ABTS<sup>•+</sup> analiz sonucuna göre FRAP ile güçlü pozitif korelasyon olduğu tespit edilmiştir.

#### 3.2.4. Toplam Antioksidan Madde İçeriği

Sirke örneklerinde toplam antioksidan madde açısından değerlendirildiğinde (Tablo 3.2) karayemiş sirkelerinin üzüm, elma ve bal sirkesinden daha yüksek antioksidan madde içerdiği ve bu durumun istatistiksel olarak anlamlı olduğu görülmüştür ( $p<0.05$ ).

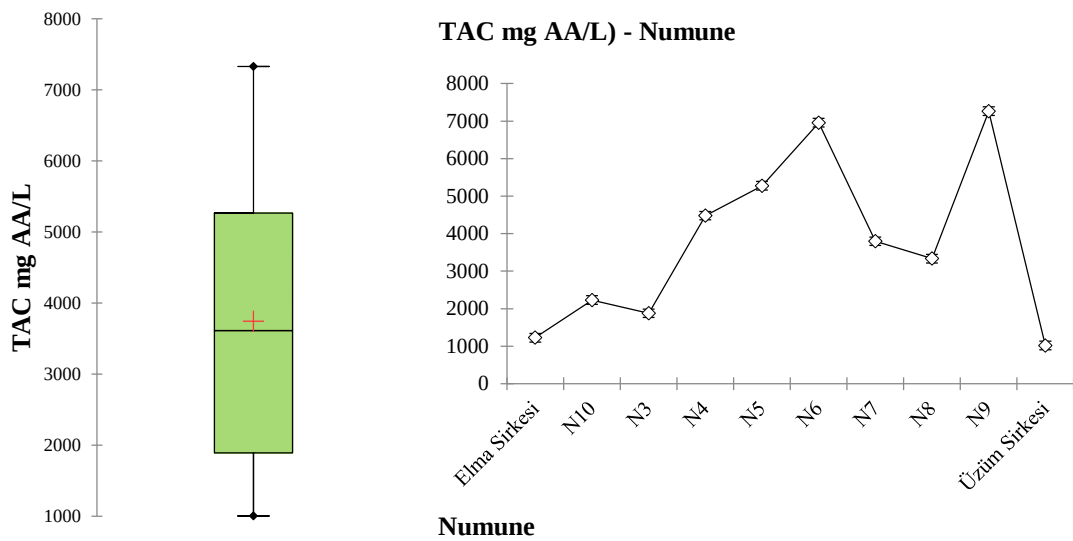
Toplam antioksidan madde miktarları üzüm, elma ve bal sirkesinde sırasıyla 1017.07 mg AAE/L, 1226.83 mg AAE/L, 1877.24 mg AAE/L olduğu tespit edilmiştir. Karayemiş sirkelerinde ise, kiraz karayemiş sirkesinde 4478.05 mg AAE/L, sivri karayemiş sirkesinde 5273.98 mg AAE/L, yabani karayemiş sirkesinde 6956.10 mg AAE/L, olgunlaşmamış kiraz

karayemiş sirkesinde 3795.93 mg AAE/L, kiraz ve sivri karışımı karayemiş sirkesinde 3332.52 mg AAE/L, karışık karayemiş sirkesinde 7264.23 mg AAE/L, çekirdek karışımı karayemiş sirkesinde 2228.45 mg AAE/L olduğu saptanmıştır ( Tablo 3.2 ).

Özen (2018), yaptığı bir çalışmada hem taze vişneden hem de vişne konsantresinden yüzey kültür yöntemi ile sirke elde edip, antioksidan kapasite ve biyoaktif bileşenleri tespit edilmiştir. Çalışmanın sonucuna göre; hem vişne konsantresinden hem de taze vişneden yapılan sirkede antioksidan kapasitesinin arttığı, vişne konsantresinden elde edilen sirke taze vişne sirkesinden daha yüksek sonuç verdiğini bildirmiştir.

Japonya’da Cennet (Trabzon) hurması üzerine yapılan bir çalışmada 5 farklı sirkenin (2 çeşit Cennet hurması sirkesi, cıralı ve cilasız pirinç sirkesi ve elma sirkesi ) hem antioksidan değerleri hem de fenolik değerlerini karşılaştırıp, ton balığında kullanmışlardır. Analizler sonucunda cilasız pirinç sirkesi ve Saijyo çeşidi hurmadan yapılan sirkelerin fenolik madde ve antioksidan (DPPH) değeri yüksek çıkmıştır. Ton balığında kullanıldığında ise ton balığında oluşan lipid oksidasyonunu etkili bir şekilde inhibe ettiği tespit edilmiştir (Aybek, 2019).

Gıdalarda antioksidan aktivite saptama yöntemlerinden ABTS/TEAC (2,2'-azino-bis(3-etilbenzotiyazolin-6-sülfonik asit) / Troloks eşdeğer antioksidan aktivite), DPPH (2,2'-difenil-1-pikrilhidrazil serbest radikal yakalama yöntemi) ve FRAP (demir(III) indirgeyici antioksidan kapasite) yaygın olarak kullanılan yöntemlerdir (Özmert Ergin, 2019).



Şekil 3.21. Toplam antioksidan madde değerlerine ait kutu ve bıyık grafiği

Sirke numenerinde yapılan toplam antioksidan madde içeriği analizi sonucu elde edilen kutu grafiği Şekil 3.21’de verilmektedir. Kutu grafiğine göre toplam antioksidan madde içeriği analizi sonucu en yüksek ve en düşük değerler sırasıyla 7331.71-1004.88mg AA/kg olduğu tespit edilmiştir ve ortalama değer ise 3745.04 mg AA/kg olarak tespit edilmiştir. Antioksidan madde miktarı en fazla karışık karayemiş sirkesinde (N9) yüksek çıkmıştır. Bunun nedeni ise karayemişda antioksidan miktarının yüksek oluşuyla beraber üçünün karışımında da yüksek oluşunu korumuş olmasıdır.

Karayemiş iyi bir besin kaynağı ve zengin antioksidan maddeye sahip bir meyvedir. Zengin antioksidan içeriği ile birçok hastalığın gelişmesinde ve önlenmesine yardımcı olmaktadır. Halk arasında tıbbi bir meyve olduğuna inanılan karayemiş içerdiği antioksidanlar sayesinde serbest radikallere karşı vücudu korur ve vucutta meydana gelen oksidatif hasarı azaltarak yaşlanmayı geciktirir, alzheimer, diyabet, doku ve cilt hastalıklarına karşı etkili olarak hayatımızda önemli bir yere sahiptir. Meyve fermentasyona tabi tutulup sirke oluşumunda da bu yüksek antioksidan seviyesini korumaktadır.

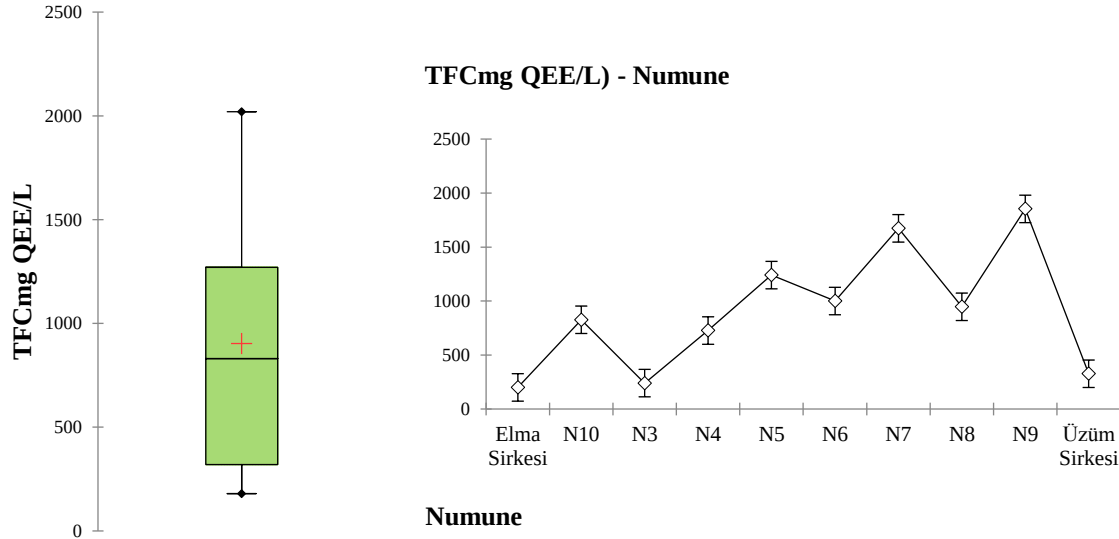
### **3.2.5. Toplam Flavonoid Madde İçeriği**

Karayemiş sirkeleri arasında en yüksek toplam flavonoid madde içeriği karışık karayemişlerden elde edilen sirkede tespit edilmiştir. Elma ve üzüm sirkesinde düşük miktarlarda flavonoid madde tespit edilmiştir. Aslında üzüm sirkesinde yüksek miktarda antioksidan sonucu beklenilmiştir. Bal sirkesinde ise flavonoid içeriği elma sirkesine kıyasla miktarı fazladır. Karayemiş sirke örnekleri arasında ise kiraz karayemiş sirkesinde (N4) flavonoid madde içeriği düşüktür. Çekirdek sirkesinde (N10) ise flavonoid içeriği elma, üzüm, bal ve kiraz karayemiş sirkesinden yüksek çıkmıştır. Yapılan bazı çalışmalarda karayemiş çekirdeğinde şeker oranının yok denilecek kadar az miktarda olduğu tespit edilmiştir. Ancak karayemiş çekirdeği antioksidan içeriği bakımından yüksek olduğu düşünülmektedir.

Aydın ve Demir Gökışık (2019), Isabella üzümü (*Vitis labrusca L.*) sirkesinin toplam fenolik ve flavonoid içerikleri ve antioksidan kapasitesi çalışmasında; toplam fenolik içeriği  $160.23 \pm 0.007 \mu\text{g GAE/ml}$ , toplam flavonoid içeriği  $298 \pm 0.069 \mu\text{g CE/ml}$ , toplam antioksidan kapasitesi  $113.12 \pm 0.011 \mu\text{g AAE/ml}$  olarak tespit etmişlerdir.

Yapılan çalışmada üzüm, elma ve bal sirkesinde toplam flavonoid madde içeriği sırasıyla 326.67 mg GAE / L, 200 mg GAE / L, 240 mg GAE / L olarak saptanmıştır. Farklı

karayemiş sirkesi örneklerinde ise bu değer 726.67-1853.33 mg GAE/L arasında değişmektedir (Tablo 3.2).



Şekil 3.22. Toplam Flavonoid Madde değerlerine ait kutu ve bıyık grafiği

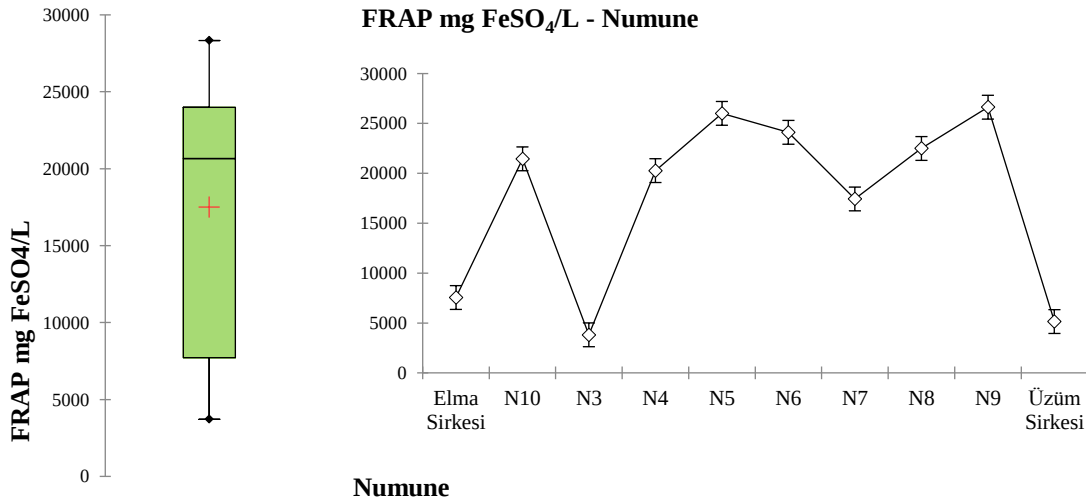
Sirke TFC analizi sonuçları kutu grafiği Şekil 3.25’de verilmektedir. Kutu grafiğine göre en yüksek TFC değeri 2020 mg QEE/L, en düşük TFC değeri ise 180 mg QEE/kg olduğu görülmektedir ve ortalama değer 903.33 mg QEE/kg olduğu saptanmıştır. Elma sirkesinde TFC 200.00 QEE/L, üzüm sirkesinde 326.67 mg QEE/L ve kontrol örneğinde 240.00 QEE/L olarak bulunmuştur ( $p<0.05$ ). Diğer örneklerde köre göre oldukça yüksek çıkmıştır.

Yapılan çalışma sonucunda genel olarak karayemiş sirke numulerinden fenolik madde miktarı hammaddenin fenolik içeriği yüksek olduğundan yüksek miktarda sonuçlar elde edilmiştir. Toplam fenolik madde içeriği yapılan çalışmada TAC, DPPH, ABTS, TPC ve FRAP analiz sonuçları ile pozitif korelasyon gösterirken, %asitlik, uçar asit ve uçucu olamayan asit ile negatif korelasyon göstermiştir. Sirkedeki en önemli asit asetik asittir. Asitliğin artması fenolik maddenin kimyasal yapısını olumsuz etkilediği kanısına varılmaktadır. Flavonoidler içerdikleri hidroksil gruplarından dolayı güçlü antioksidan olarak kabul edilmektedir. Düşük molekül ağırlıklı flavonoidler, aromatik, heterosiklik ve çoklu doymamış bağlardan oluşan yapılarıyla dayanıklı bir kimyasal yapı oluştururlar.

### 3.2.6. Toplam Demir İndirgeme Antioksidan Kapasitesi (FRAP)

Bakır (2014) yaptığı çalışmada elma sirkesinde FRAP değerini 29.57, üzüm sirkesinde FRAP değerini 41.82 olarak saptamıştır. Karadut suyunun FRAP değeri, Tomas vd. (2015), 1836 mg TE/100 g, Budak (2015) 12.26-14.11  $\mu\text{mol/g}$  sonuçlarına ulaştıklarını bildirmişlerdir. Karadut şarabının FRAP değeri Tsai vd. (2004) yaptığı araştırmada 5717.20  $\mu\text{mol/L}$  olarak belirlenmiş olmasına rağmen karadut sirkesinin FRAP değeri ile ilgili herhangi bir çalışma yapılmadığı bilgisine ulaşılmıştır.

Koby (2018), yüksek lisans çalışmasında ürettiği organik bal sirkesi örneklerinden FRAP değerlerini 75.19-277.13 mg AAE /L arasında tespit etmiştir. Aybek (2019), zivzik nar sirkesi ve ticari nar sirkesi ile ilgili çalışmasında FRAP yöntemiyle antioksidan aktivitesi BHT ve troloks standartlarına göre antioksidan aktiviteyi belirlemiştir. Yapılan bu çalışmada üzüm, elma ve bal sirkesinde sırasıyla 5142 mg  $\text{FeSO}_4$  / L, 7552 mg  $\text{FeSO}_4$ , 3812 mg  $\text{FeSO}_4$  olduğu tespit edilmiştir. Karayemiş sirkesi analizlerinde ise bu değer 17432-28332 mg  $\text{FeSO}_4$  arasında değişmektedir.



Şekil 3.23. FRAP antioksidan kapasitesi değerlerine ait kutu ve bıyık grafiği

Elma sirkesinde FRAP 7552.00 mg  $\text{FeSO}_4$  /L , üzüm sirkesinde 5142.00 mg  $\text{FeSO}_4$  /L ve kontrol örneğinde 3812.00 mg  $\text{FeSO}_4$  /L olarak bulunmuştur ( $p < 0.05$ ). Diğer örneklerde köre göre oldukça yüksek çıkmıştır.

Sirke numunlerinde yapılan FRAP analizi sonuçlarına göre elde edilen kutu grafiği Şekil 3.23'te verilmektedir. Kutu grafiğine göre en yüksek değer 28332 mg  $\text{FeSO}_4$ /L, en

düşük değer 3712 mg FeSO<sub>4</sub>/L olduğu görülmektedir ve ortalama değer ise 17491 mg FeSO<sub>4</sub>/L olduğu verilmiştir.

FRAP analizinde Fe<sup>+3</sup>'ün Fe<sup>+2</sup>'ye indirgenmesi ile reaksiyon ortamında antioksidan özelliğe sahip maddeler ortamın renginin değişmesine neden olmaktadır. Bu işlem düşük pH'larda gerçekleşmektedir. Bu analiz sonucunda bal sirkesinde Frap değeri düşük çıkmıştır. Bal sirkesinde mineral analiz sonucunda da Fe miktarı 1.72±0.10 tespit edilmiştir.

Toplam demir indirgeme antioksidan kapasitesi TAC, DPPH, ABTS, TPC ve TFC ile pozitif korelasyon gösterirken, uçar asitlik g/L (asetik asit cinsinden) ile negatif korelasyon göstermektedir.

### 3.2.7. Biyoaktif Özelliklerin PCA Analizi

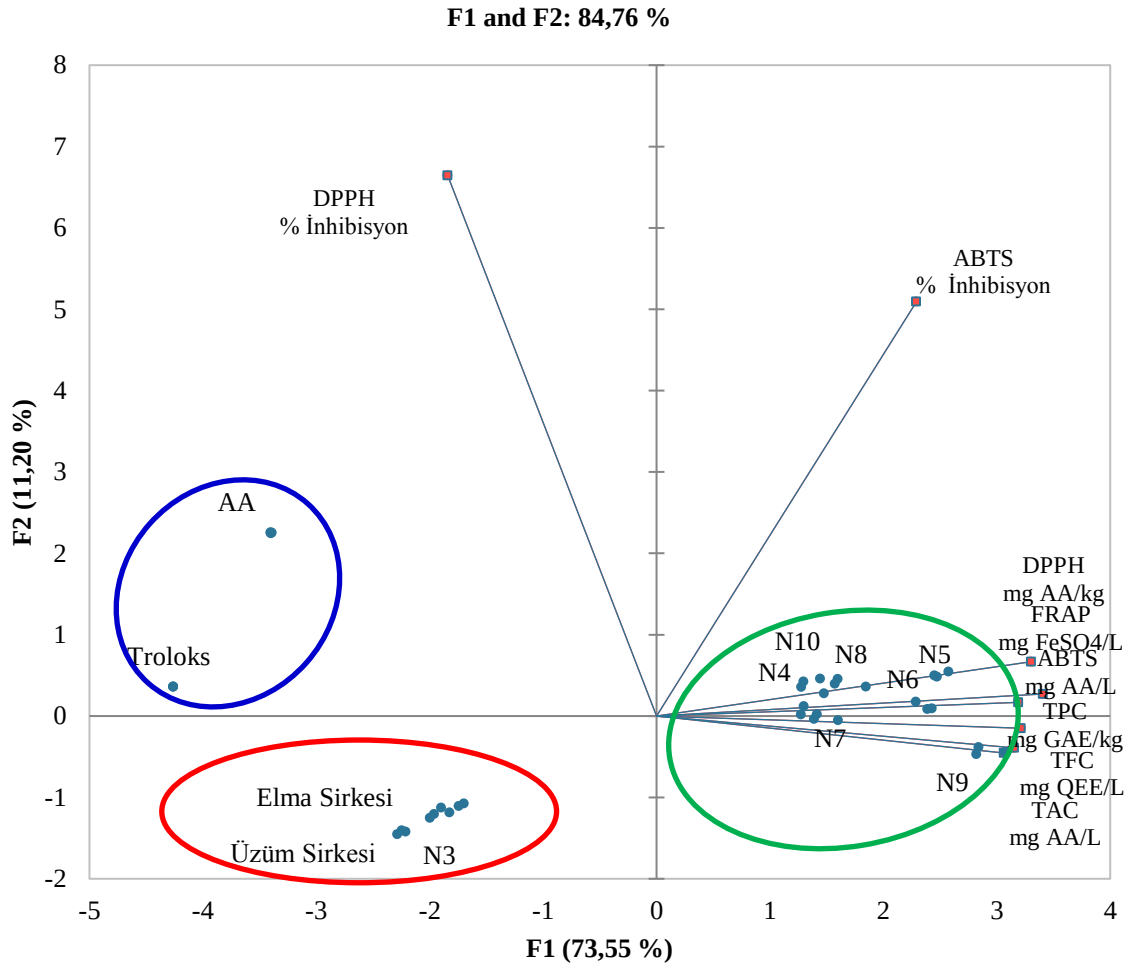
Yapmış olduğum çalışmada üretmiş olduğum sirkelerin biyoaktif özellikleri değerlendirmek için temel bileşen analizi (TBA, İngilizce kısaltması PCA) uygulandı. Elde edilen verilerle yapılan temel bileşen analizleri “F” ile ifade edilmiştir. F1, F2, F3, F4 ve F5 bileşenlerinin varyans açıklama yüzdeleri sırasıyla % 73.55, % 84.76, % 92.96, % 96.05 ve % 97.99 olarak tespit edilmiştir.

Tablo 3.5. Biyokaktif özelliklerin ilk beş döndürülmüş ana bileşenin yükleri ve puanları

|                         | F1     | F2     | F3     | F4     | F5     | Örnekler   | F1     | F2     | F3     | F4     | F5     |
|-------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| TPC                     | 0,925  | -0,017 | -0,298 | -0,006 | 0,048  | Üzüm Sirk. | -2,247 | -1,426 | 0,218  | 0,137  | 0,065  |
| mg GAE/kg               |        |        |        |        |        |            |        |        |        |        |        |
| DPPH                    | 0,951  | 0,075  | 0,061  | -0,251 | -0,025 | Elma Sirk. | -1,951 | -1,194 | 0,735  | 0,249  | 0,180  |
| mg AA/kg                |        |        |        |        |        |            |        |        |        |        |        |
| DPPH                    | -0,530 | 0,746  | -0,376 | -0,106 | -0,086 | N3         | -1,756 | -1,122 | 0,245  | -0,162 | 0,325  |
| % İnhibisyon            |        |        |        |        |        |            |        |        |        |        |        |
| TFC                     | 0,882  | -0,051 | -0,270 | 0,324  | -0,186 | N4         | 1,351  | 0,139  | 0,442  | -0,339 | 0,235  |
| mg QEE/L                |        |        |        |        |        |            |        |        |        |        |        |
| TAC                     | 0,908  | -0,044 | -0,280 | -0,034 | 0,247  | N5         | 2,369  | 0,119  | -0,571 | -0,307 | 0,024  |
| mg AA/L                 |        |        |        |        |        |            |        |        |        |        |        |
| ABTS                    | 0,919  | 0,019  | 0,302  | -0,128 | -0,178 | N6         | 2,500  | 0,509  | 0,117  | -0,553 | 0,491  |
| mg AA/L                 |        |        |        |        |        |            |        |        |        |        |        |
| ABTS                    | 0,660  | 0,572  | 0,421  | 0,206  | 0,128  | N7         | 1,469  | -0,023 | 0,223  | 0,954  | -0,653 |
| % İnhibisyon            |        |        |        |        |        |            |        |        |        |        |        |
| FRAP                    | 0,981  | 0,031  | -0,046 | -0,087 | -0,048 | N8         | 1,674  | 0,403  | 0,651  | -0,242 | -0,325 |
| mg FeSO <sub>4</sub> /L |        |        |        |        |        |            |        |        |        |        |        |
|                         |        |        |        |        |        | N9         | 2,911  | -0,432 | -1,784 | 0,563  | 0,274  |
|                         |        |        |        |        |        | N10        | 1,339  | 0,412  | 0,938  | -0,255 | -0,503 |
|                         |        |        |        |        |        | AA         | -3,398 | 2,252  | 0,218  | 0,633  | 0,457  |
|                         |        |        |        |        |        | Troloks    | -4,261 | 0,362  | -1,433 | -0,679 | -0,571 |

PCA grafiğini yorumladığımızda ilk 5 özdeğer verilerin % 97.99 açıklamaktadır. PCA sonuçları (yükleme ve skor grafiği Şekil 3.27’de gösterilmiştir. Karayemiş sirkelerinin PCA grafiği, 8 adet biyoaktif özelliklerin değerlendirmesinde kontrol örnekleri ve üretilen karayemiş sirke örnekleri aralarındaki benzerlikleri ve farklılıkları tespit etmek amacıyla gerçekleştirilmiştir.

İlk iki PC'nin korelasyon yükleri, incelenen tüm parametrelerin yüksek korelasyonlarını göstermiştir. Skor grafiği (Şekil 3.27.), ilk iki PC'nin çok değişkenli alanındaki örneklerin biyoaktif özelliklerine ait örneklerinin konumunu göstermektedir. Puanlar dört alanda yayılım göstermiştir.



Şekil 3.24. Biyoaktif analiz sonuçlarına ait PCA grafiği

Örneklerin biyoaktif özellikleri arasındaki net ayrım, parametrelerdeki farklılıkların sonuçlarına işaret ederek konumlanmıştır. Skor grafiği ayrıca, araştırılan her örneklerin

arasında net bir ayrım göstermiştir. Mavi, kırmızı ve yeşil kümelenme şekli 3.24.' te görülmektedir.

Grafikte ortaya çıkan üç grup net bir biçimde PC1 eksen boyunca karayemiş sirkeleri yerleştirilirken, PC2 eksen boyunca dağılım kontrol örnekleri ve standartlar olmuştur. PCA'nın sonuçları, elde edilen t-test sonuçlarına uygun olarak, % 95.0 güven seviyesinde biyoaktif özelliklere ait analizleri arasında istatistiksel olarak anlamlı bir fark olduğunu göstermiştir.

Yükler, birinci bileşen üzerinde TPC, DPPH, TFC, TAC, ABTS, ABTS % İnhibisyon ve FRAP, ikinci bileşen üzerinde DPPH % inhibisyon biçiminde olmuştur. Tablo 3.6. ayrıca her biyoaktif özellik analizi için her ana bileşen için puan değerleri vermektedir.

Tablo 3.5'te ilk ana bileşen üzerindeki puanlardan, ilk ana bileşen yüklerindeki TPC, DPPH, TFC, TAC, ABTS, ABTS % İnhibisyon ve FRAP konsantrasyonlarının N4, N5, N6, N7, N8, N9 ve N10 nolu örnekler için diğer kontrol örneklerine göre çok daha yüksek olduğu, Üzüm sirkesi, elma sirkesi ve N3 örneklerinde daha düşük olduğu görülmektedir.

İkinci ana bileşen yorumlandığında, DPPH % inhibisyon oranı N6, AA ve Troloks için daha yüksektir. Üzüm sirkesi, elma sirkesi, N4, N5, N7, N8, N9 ve N10 için daha düşük çıkmıştır.

Yapmış olduğumuz PCA analizi sonucunda karayemiş sirkesinden üretmiş olduğum sirkelerin biyoaktif özelliklerinin çok yüksek olduğunu söyleyebiliriz. DPPH % inhibisyon oranları düşük çıkmıştır. Ancak ABTS % İnhibisyon oranları söz konusu sirkeler için AA standartına yakın bir değerde çıkmıştır.

### 3.3. Mineral Analizi

Yaptığım çalışmadaki karayemiş sirke örneklerinde Na (sodyum), K (potasyum) ve Ca (kalsiyum) fazla miktarda bulunan minerallerdir. Sirke örnekleri arasında Fe miktarı en fazla karışık karayemiş sirkesinde, Ca miktarları birbirine yakın, K ise en fazla çekirdek karayemiş sirkesinde ve elma sirkesinde tespit edilmiştir. Mg miktarı en fazla sıvı karayemiş sirkesinde  $15.95 \pm 0.91$  mg/L olarak saptanmıştır.

TS 1880 Türk standardında sirkelerde toplam bakır(Cu) ve demir(Fe) miktarı en çok 30 mg/L, çinko (Zn) miktarı en çok 0.6 mg/L, toplam kurşun (Pb) ve arsenik (As) miktarı en çok 0.2 mg/L olmalıdır şeklinde belirtilmiştir. Bu standarda göre yaptığımız çalışmadaki mineral sonuçları çinko hariç uygun olduğunu ifade etmektedir.

Alıç sirkesi üzerine yapılan bir araştırmada mineral değerleri K için  $6638.7 \pm 452.7$  mg/L, Ca için  $521.4 \pm 39.5$ , Mg için  $241.9 \pm 43.7$  mg/L, Fe için  $240.0 \pm 28.3$  mg/L,  $123.1 \pm 21.3$  ppm olarak saptanmıştır (Tomar vd., 2020).

Aykın (2013), yaptığı çalışmada elma sirkesindeki Mg miktarını 546.70 mg/L ve Ca miktarını 27.34 mg / L olarak tespit etmiştir.

Akbaş (2008), piyasadan topladığı 12 farklı firmanın üzüm sirkelerini mineral madde bakımından incelemiş ve Fe (demir) miktarı 1.95-10.50 mg/L, Cu (bakır) miktarı 0.00-0.35 mg/L, As (arsenik) miktarı 0.0001-0.0157 mg/L, Pb (kurşun) miktarı 0.013-0.265 mg/L ve Zn (çinko) miktarı 0.05-0.67 mg/L aralığında tespit etmiştir.

Aybek (2019), çalışmasında en yüksek K ( $2382.55 \pm 58.050$  mg/L), sonrasında sırasıyla P miktarı  $94.7460 \pm 4.0080$  mg/L, Mg miktarı  $60.7500 \pm 2.0160$  mg/L, Na miktarı  $50.8960 \pm 8.4870$  mg/L, Ca miktarı  $15.8720 \pm 6.6990$  mg/L, Ni miktarı  $5.7703 \pm 0.2516$  mg/L, ve Fe miktarı  $0.2384 \pm 0.0446$  mg/L olarak tespit etmiştir.

Aykın (2013), yaptığı çalışmada elma ve nar sirkelerinde oluşan sirke anası örneklerinde Na miktarını 740.03 mg/L, K miktarını 25814.17 mg/L, Ca miktarını 425,85 mg/L, Mg miktarını 546.70 mg/L olarak tespit etmiştir.

Mineraller, vitaminlerle beraber vücudumuzun elzem fonksiyonlarında görev alan önemli maddelerdir. Düzenleyici ve yapısal görevleri mevcuttur. Gıdalarda birlikte vücuda alımı sağlanır.

Sirkelerde mineral madde içeriği hammadde, üretim tekniği ve depolama koşullarına göre farklılık göstermektedir. Sirkede mikroorganizmaların gelişmesi için ortamda bazı minerallerin bulunması sirke kalitesi için önem arz etmektedir.

Yapılan bazı çalışmalar sonucunda karayemiş meyvesinde P (fosfor), K (potasyum), Mg (magnezyum) ve Ca (kalsiyum) miktarları çok yüksek seviyede diğer minerallerin ( Fe, Na, Zn, Mn) varlığı da yüksek seviyede tespit edilmiştir.

Karayemiş meyvesinden yapılan sirkede mineral madde varlığı yüksek sonuç verdiği için tüketimi insan sağlığı açısından önemli metabolik faaliyetlere yardımcı olması açısından değer kazanmaktadır.

### **3.4. Fenolik Bileşik**

Fenolik bileşikler meyve ve sebze gibi bitkisel kaynaklı ürünlerde doğaol olarak bulunan gıdaların renk ve tat gibi karakteristik özelliklerinden sorumlu olan bir veya birden fazla hidroksil (-OH) grubu ile bağlanmış aromatik benzen halkası içeren maddelerdir.

Beslenme fizyolojisinde olumu etkilerinden dolayı insan sağlığı açısından önemli bileşiklerdir. Fenolik bileşikler hastalıkların tedavisinden ziyade hastalık riskini azaltmasından dolayı hayatımızda önemli bir yere sahiptir. En önemli fenolik bileşikler flavonoidler, fenolik asitler, taninler ve lignanlardır.

Biyoaktif bileşikler gıdalarda besin değeri dışındaki bileşiklerdir. Gıdalarda raf ömrü, renk ve tat üzerine olumlu etkileri vardır. Fenolik bileşikleri temsil eden aslında fenolik asitlerdir. Bunlar gallik asit, kateşin, 4-OH-Benzoik asit gibi asitler olan tablo 3.6'da sunulmuştur. Sirkenin antioksidan aktiviteleri karotenoidlerin yanı sıra fenolik bileşiklerden kaynaklanmaktadır. Toplam fenolik bileşiğin yüksek konsantrasyonlu oluşu ABTS ve DPPH analizleri ile doğru orantılı şekilde sonuç vermektedir.

Son yıllarda fenolik bileşiklerin faydalı etkilerinden dolayı gıdalarda fenolik bileşik miktarı tespiti üzerine çalışmalar giderek artmaktadır.

Polifenolik bileşikler şarap sirkelerinde önemli bir yere sahiptir. şarap sirkelerinde gallik asit, p-OH-benzoaldehit, kafeik asit, vanilik asit, p-kumarik asit ve epikateşin tespit edilmiştir. Sirke yapım aşamasında üzümlerin katı kısımlarının inkübasyon süresi arttığında fenolik asit miktarı da yüksek olduğu belirlenmiştir (Giudici, 2009).

Fenolik bileşikler arasında en yüksek antioksidan etkiye sahip bileşik gallik asittir (Kolaç vd, 2017).

Zhuang (2011), yaptıkları araştırmada inde yetiştirilen 3 tür nar meyvesinin suyundan elde edilen şaraplarda toplam antosiyanin, antioksidan ve fenolik madde miktarının nar suyu ile kıyaslandığında miktarın azaldığını belirlemişlerdir.

Mena vd. (2012), 2 farklı tür nardan elde ettikleri nar şarabı çalışmalarında fenolik madde miktarının birinde % 7, diğerinde % 30 oranında azaldığını bildirmişlerdir.

Samanidou vd. (2001), sirke çeşitlerinin terapötik etkileri üzerine çalışmalarında; sirkede bulunan fenolik maddelerin antioksidan, antitümör, antimutajenik ve antikarsinogenik ajanlarla sağlığımıza olumlu yönde etki olduğunu tespit etmişler. Fenolik maddelerden salisilik asidin enfeksiyon nleme gibi özelliklerinin yanı sıra antibakteriyel aktivitelerinin de olduğunu belirtmişlerdir. Ayrıca, kafeik, ferulik ve vanilik asit gibi fenoliklerin antibakteriyel, antiromatizmal, antivirüs ve ateş düşürücü etkiye sahip olduğunu da açıklamışlardır.

Tez alışması için ürettiğim karayemiş sirkelerinde ve kontrol için kullanılan elma, üzüm ve bal sirkelerinde fenolik sonuçları tablo 3.6'da mg/L olarak gösterilmiştir. Sonuçlara bakıldığında fenolik bileşik standartlara göre en yüksek miktarda fenolik bileşikler kafeik

asit ve prokateuik asit olduğu belirlenmiştir. Kafeik asit en yüksek karışık karayemiş sirkesinde (N9), en düşük ise karayemiş çekirdeği sirkesinde (N10) tespit edilirken yabani karayemiş sirkesinde tespit edilememiştir. Prokateuik asit ise en yüksek olgunlaşmamış karayemiş sirkesinde (N7), en düşük karayemiş çekirdeği sirkesinde (N10) tespit edilirken karışık karayemiş sirkesinde tespit edilememiştir. Kontrol grubu olarak kullanılan elma, üzüm ve bal sirkelerinde karayemiş sirkelerine göre fenolik bileşik konsantrasyonları düşük miktarlarda tespit edilmiştir.

Sonuç olarak, Prokateuik Asit, Prokateuik Aldehit, Prokateuik Aldehit, Kateşin, Kafeik Asit, Taxifolin, p-kumarik Asit, Ferulik Asit, 4-OH-Benzoik Asit, Salisilik Asit, Ellagic Asit ve Kuersetin, sirkelerde toplam fenolik içeriğin en yüksek oranını oluşturmuştur (tablo 3.5.). Prokateuik Asit Kafeik Asit, ana fenolik bileşikler olarak bulundu. Bu çalışmada elde ettiğimiz sonuçlar, karayemiş meyvesinden elde edilen sirkelerin bileşimi hakkındaki bilgilerimizi genişletmekte ve tüketicinin sirke markalarını faydalı bileşiklerin en yüksek içeriği ile karşılaştırmasını sağlamaktadır. İncelenen örneklerdeki fenolik asit içeriği, Cerezo vd., (2008) daha önce bildirildiği gibi, sirkelerdeki ana fenolik asit gallik asit (10-64 mg/L), kafeik asit (2– 5 mg/L), protocatechuic asit (7-15 mg/L), ferulik asit (0.5-6 mg/L) ve siringik asit (2-5 mg/L) daha düşük konsantrasyonlarda bulunmuştur.

Fenolik asitler üzüm ve elma sirkesi ile karşılaştırıldığında anlamlı biçimde içerik olarak farklıdır ( $p<0.05$ ).

Tablo 3.6. Sirke numunelerinde fenolik madde sonuçları (mg/L)

|                                  | Üzüm<br>Sirkesi          | Elma<br>Sirkesi          | N3                      | N4                       | N5                      | N6                       | N7                      | N8                       | N9                      | N10                     |
|----------------------------------|--------------------------|--------------------------|-------------------------|--------------------------|-------------------------|--------------------------|-------------------------|--------------------------|-------------------------|-------------------------|
| <b>Gallik Asit</b> (mg/L)        | <LOQ                     | <LOQ                     | <LOQ                    | <LOQ                     | <LOQ                    | <LOQ                     | <LOQ                    | <LOQ                     | <LOQ                    | <LOQ                    |
| <b>Prokateuik Asit</b> (mg/L)    | 0.78 <sup>g</sup> ±0.04  | 0.54 <sup>h</sup> ±0.01  | 0.25 <sup>i</sup> ±0.01 | 2.09 <sup>c</sup> ±0.02  | 1.82 <sup>d</sup> ±0.09 | 1.43 <sup>e</sup> ±0.07  | 2.98 <sup>a</sup> ±0.12 | 2.62 <sup>b</sup> ±0.13  | <LOQ                    | 1.23 <sup>d</sup> ±0.12 |
| <b>Prokateuik Aldehit</b> (mg/L) | 0.04 <sup>cd</sup> ±0.01 | 0.03 <sup>cd</sup> ±0.00 | <LOQ                    | 0.03 <sup>cd</sup> ±0.01 | 0.06 <sup>b</sup> ±0.01 | 0.05 <sup>bc</sup> ±0.01 | 0.18 <sup>a</sup> ±0.01 | 0.03 <sup>de</sup> ±0.01 | 0.06 <sup>b</sup> ±0.01 | 0.06 <sup>b</sup> ±0.01 |
| <b>Sesamol</b> (mg/L)            | <LOQ                     | <LOQ                     | <LOQ                    | <LOQ                     | <LOQ                    | <LOQ                     | <LOQ                    | <LOQ                     | <LOQ                    | <LOQ                    |
| <b>Kateşin</b> (mg/L)            | 0.99 <sup>a</sup> ±0.08  | <LOQ                     | <LOQ                    | <LOQ                     | <LOQ                    | <LOQ                     | <LOQ                    | <LOQ                     | <LOQ                    | <LOQ                    |
| <b>Epikateşin</b> (mg/L)         | <LOQ                     | 0.43 <sup>a</sup> ±0.01  | <LOQ                    | <LOQ                     | <LOQ                    | <LOQ                     | <LOQ                    | <LOQ                     | <LOQ                    | <LOQ                    |
| <b>Kafeik Asit</b> (mg/L)        | 1.63 <sup>f</sup> ±0.09  | 0.71 <sup>i</sup> ±0.01  | <LOQ                    | 1.21 <sup>h</sup> ±0.01  | 3.70 <sup>b</sup> ±0.11 | 1.28 <sup>g</sup> ±0.01  | 2.23 <sup>d</sup> ±0.12 | 2.62 <sup>c</sup> ±0.01  | 4.63 <sup>a</sup> ±0.33 | 1.80 <sup>e</sup> ±0.01 |
| <b>Vanilin</b> (mg/L)            | <LOQ                     | <LOQ                     | <LOQ                    | <LOQ                     | <LOQ                    | <LOQ                     | <LOQ                    | <LOQ                     | <LOQ                    | <LOQ                    |
| <b>Taxifolin</b> (mg/L)          | 0.40 <sup>a</sup> ±0.01  | <LOQ                     | <LOQ                    | 0.37 <sup>b</sup> ±0.01  | 0.39 <sup>b</sup> ±0.01 | 0.32 <sup>c</sup> ±0.01  | 0.24 <sup>e</sup> ±0.01 | 0.38 <sup>b</sup> ±0.01  | 0.26 <sup>d</sup> ±0.01 | 0.24 <sup>e</sup> ±0.01 |
| <b>p-kumarik Asit</b> (mg/L)     | <LOQ                     | <LOQ                     | <LOQ                    | <LOQ                     | <LOQ                    | <LOQ                     | <LOQ                    | <LOQ                     | <LOQ                    | <LOQ                    |
| <b>Ferulik Asit</b> (mg/L)       | 0.58 <sup>a</sup> ±0.01  | 0.22 <sup>b</sup> ±0.01  | <LOQ                    | <LOQ                     | <LOQ                    | <LOQ                     | <LOQ                    | <LOQ                     | <LOQ                    | <LOQ                    |
| <b>Rozmarinik Asit</b> (mg/L)    | <LOQ                     | <LOQ                     | <LOQ                    | <LOQ                     | <LOQ                    | <LOQ                     | <LOQ                    | <LOQ                     | <LOQ                    | <LOQ                    |
| <b>4-OH-Benzoik Asit</b> (mg/L)  | 1.51 <sup>a</sup> ±0.08  | <LOQ                     | 0.24 <sup>g</sup> ±0.01 | 0.34 <sup>e</sup> ±0.01  | 0.26 <sup>g</sup> ±0.04 | 0.60 <sup>c</sup> ±0.01  | 0.34 <sup>e</sup> ±0.01 | 0.30 <sup>f</sup> ±0.01  | 0.44 <sup>d</sup> ±0.01 | 0.69 <sup>b</sup> ±0.01 |
| <b>Oleuropein</b> (mg/L)         | <LOQ                     | <LOQ                     | <LOQ                    | <LOQ                     | <LOQ                    | <LOQ                     | <LOQ                    | <LOQ                     | <LOQ                    | <LOQ                    |
| <b>Salisilik Asit</b> (mg/L)     | 1.53 <sup>a</sup> ±0.06  | <LOQ                     | 0.25 <sup>h</sup> ±0.01 | 0.35 <sup>d</sup> ±0.01  | 0.27 <sup>g</sup> ±0.04 | 0.60 <sup>c</sup> ±0.01  | 0.33 <sup>f</sup> ±0.01 | 0.34 <sup>ef</sup> ±0.01 | 0.43 <sup>d</sup> ±0.01 | 0.69 <sup>b</sup> ±0.01 |
| <b>Rutin</b> (mg/L)              | <LOQ                     | <LOQ                     | <LOQ                    | <LOQ                     | <LOQ                    | <LOQ                     | <LOQ                    | <LOQ                     | <LOQ                    | <LOQ                    |
| <b>Rezveratrol</b> (mg/L)        | <LOQ                     | <LOQ                     | <LOQ                    | <LOQ                     | <LOQ                    | <LOQ                     | <LOQ                    | <LOQ                     | <LOQ                    | <LOQ                    |
| <b>Ellagic Asit</b> (mg/L)       | 0.27 <sup>a</sup> ±0.01  | <LOQ                     | <LOQ                    | <LOQ                     | <LOQ                    | <LOQ                     | <LOQ                    | <LOQ                     | <LOQ                    | <LOQ                    |
| <b>Kuersetin</b> (mg/L)          | 0.30 <sup>d</sup> ±0.01  | 0.20 <sup>e</sup> ±0.01  | 0.21 <sup>e</sup> ±0.01 | 0.32 <sup>d</sup> ±0.01  | 0.22 <sup>e</sup> ±0.02 | 0.44 <sup>c</sup> ±0.01  | 0.43 <sup>c</sup> ±0.01 | 0.46 <sup>b</sup> ±0.01  | 0.76 <sup>a</sup> ±0.01 | 0.20 <sup>e</sup> ±0.01 |
| <b>Kaempferol</b> (mg/L)         | <LOQ                     | <LOQ                     | <LOQ                    | <LOQ                     | <LOQ                    | <LOQ                     | <LOQ                    | <LOQ                     | <LOQ                    | <LOQ                    |

Not: Değerler ortalama ± standart sapmalardır (n=3). Aynı satırdaki farklı harfler önemli farklılıkları gösterir (p<0.05). Tüm fenolik bileşikler için LOQ = 0.20 mg/L olarak tespit edilmiştir.

#### 4. SONUÇ ve ÖNERİLER

Sirke, esas olarak asetik asit fermentasyonu sonucu ortaya çıkan eşsiz lezzet ve aromaya sahip bir gıdadır. Keskin bir tada sahip olan asetik asit, sirkenin temel duyuşal özelliklerinden sorumludur. Bununla birlikte, organik asitler, uçucu bileşikler ve diğer fermentasyon ürünleri de dahil olmak üzere diğer sirke bileşenleri de organoleptik özellikleri üzerinde rol oynar.

Bu tez çalışmasında üretmiş olduğum karayemiş ve bal sirkesinin fiziksel, kimyasal ve biyoaktif özellikleri tespit edilip elma ve üzüm sirkesi ile değerlendirme yapılmıştır.

İnsan sağlığı açısından sirke hayatımızda önemli bir yere sahiptir. Yapılan çalışmalarda sirke antikanserojik etki, antimikrobiyal etki, antidiyabetik etki, kolesterol ve kalp sağlığı üzerine olumlu etkileri saptanmıştır. Ayrıca son dönemlerde ilaç sanayisinde sirkenin etkili olduğu üzerine çalışmalar mevcuttur.

Son dönemlerde artan sağlık sorunları ile insanlar fermente ürünlere yönelim sağlamaktadır. Bu yönelim ile elma ve üzüm gibi sirkelere ilaveten çeşitli sirke üretimleri artmaktadır. Alıç, nar, kivi, limon, bal, vişne, portakal, enginar ve keçiyoynuzu gibi hammaddelerden sirke üretimi yapılmaktadır. Sirke kullanıldığı hammaddeye göre biyoaktif bileşenler bakımından çeşitlilik göstermektedir. Çalışma için üretilen sirkede hammadde olarak karayemiş meyvesinin seçilmesi besin değeri ve antioksidan bakımından yüksek oluşundan kaynaklanmaktadır.

Günümüzde, lezzet ve güvenliği artırmak için sirke ve şarabı karıştırmak Çin'de yaygın bir uygulamadır. Avrupa'da, sirke bir tatlandırıcı veya koruyucu olarak kabul edilir ve birkaç istisna dışında genellikle keskin ve ekşidir. Öte yandan, Asya ve Afrika'da sirke de daha az ekşi bir tada sahip bir içecektir. Düşük asitlik ve aromatik lezzet ile karakterize edilen birkaç şekerli meyve sirkesi, Çin'de ve Doğu ve Güneydoğu Asya'da çok popülerdir. Sirke örneklerinde % asitlik (asetik asit cin.) 1.68-4.13, uçar asitlik g/L (Asetik Asit Cin.) 5.70-18.27, uçucu olmayan asitlik g/L (tartarik asit cins. ) 3.31-36.10, % alkol 0.01-0.48, pH 2.24-3.57, toplam şeker g/L 6.54-283.56, toplam katı madde g/L 22.01-486.56, toplam şekersiz katı madde g/L 14.11-217.73, kül g/L 0.22-3.84, ester 16.80-61.14, oksidasyon sayısı 389.60-394.05, iyot sayısı 35.20-386.88 arasında tespit edilmiştir.

Renk analizinde ise değerler  $L^*$  10.91-25.79,  $a^*$  5.15-15.08,  $b^*(-)$  4.83-8.72,  $\Delta E^*$  3.54-16.83 arasında sonuç vermiştir.

Karayemiş sirkesi örneklerinde toplam antioksidan madde içeriği 1004.88-7331.71 mg AA/L, toplam flavonoid madde içeriği 180.00-2020.00 mg QEE/L, toplam fenolik madde içeriği ise 204.81-2497.12 mg GAE/kg arasında yüksek miktarlarda sonuçlar elde edilmiştir.

Karayemiş sirke çeşitlerinde mineral madde analiz sonuçlarına göre Ca, Mg, Na, K ve Fe yüksek miktarlarda saptanmıştır.

LC-MS/MS ile yapılan fenolik bileşik analiz sonuçlarına göre prokateuik asit, kateşin, epikateşin, kafeik asit, OH-benzoik asit ve salisilik asit gibi bileşikler tespit edilmiştir.

Bu araştırma sonuçlarından karayemiş sirkesinin sahip olduğu fenolik bileşikler, fenolik madde ve antioksidan aktivite bakımından kontrol örneklerine göre çok yüksek olduğu tespit edilmiştir. Antioksidan analizlerin ANOVA analizi, sirke örnekleri arasında anlamlı farklılıklar olduğunu ortaya koydu ( $p < 0.05$ ). Sirkelerin antioksidan aktivitesi, sirkelerin fenolik bileşiminden büyük ölçüde etkilenmiştir. Karayemiş sirkelerin antioksidan aktiviteleri, farklı meyvelerle üretilen sirkelerin daha önce bildirilen antioksidan aktivitelerinden daha yüksek olduğu bulundu.

Üretmiş olduğum karayemiş sirkesi üretimi gerçekleştirilerek piyasada satışa sunulabilir.

## 5. KAYNAKLAR

- Abid, H., Ali, J., Hussain, A. ve Rahman, S., 2010. Afridi Production and quality evaluation of sea buckthorn (*Hippophae rhamnoides* L) vinegar using *Acetobacter aceti*, Pak. J. Biochem. Mol. Biol., 43, 4, 185-188.
- Ahmed, D., Khan, M. M., ve Saeed, R., 2015. Comparative analysis of phenolics, flavonoids, and antioxidant and antibacterial potential of methanolic, hexanic and aqueous extracts from *Adiantum caudatum* leaves, Antioxidants, 4, 2, 394-409.
- Akbaş, M., 2008. Ülkemizde Üretilen Üzüm Sirkelerinin Bileşimleri Ve Gıda Mevzuatına Uygunlukları Üzerine Bir Araştırma. Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 68s.
- Akbaş, M., ve Cabaroğlu, T., 2009. Ülkemizde Üretilen Bazı Üzüm Sirkelerinin Bileşimleri Ve Gıda Mevzuatına Uygunlukları Üzerine Bir Araştırma., Çukurova Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Adana, 35, 3, 183-188.
- Akdeniz Oktay, B., ve Özbaş, Z. Y., 2020. Fermente Gıdaların İnsan Sağlığı Üzerindeki Etkileri, Gıda / The Journal of Food, 45, 6, 1215-1226.
- Aktan, N., Kalkan, H., 1998. Sirke Teknolojisi II. Baskı, Ege Üniversitesi Basımevi, İzmir, 82s.
- Aktaş, A., 2012. LC-MS-MS Ve On-Line HPLC-ABTS Yöntemleriyle Belirlenen Gilaburu, Kızılcık, Kokulu Üzüm Ve Karayemiş Meyvelerinin Biyoaktif Fenolik Bileşim. Yüksek Lisans Tezi, Karadeniz Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 161s.
- Akyüz, A. P., Dernekbaşı, S., ve Karayücel, İ., 2018. Yüksek sıcaklıkla oksidatif strese maruz bırakılan Gökkuşığı Alabalığında (*Oncorhynchus mykiss* Walbaum, 1792), Karayemiş yaprağı (*Laurocerasus officinalis* Roem.) ekstraktının büyüme, yaşama oranı ve bazı antioksidan enzimler üzerine etkisi, Su Ürünleri Dergisi, 35, 2, 131-139.
- Alak, G.D., 2015. Bal ve Bal Sirkesinin Bazı Fiziksel Ve Kimyasal Özellikleri, Yüksek Lisans Tezi, Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Pamukkale, 113s.
- Alonso, A.M., Castro, R., Rodriguez, M.C., Guillen, D.A. ve Barroso, C.G., 2004. Study of the antioxidant power of brandies and vinegars derived from Sherry wines and correlation with their content in polyphenols, Food Research International, 37, 715-72.
- Anlı, R.E., Denli, Y., Fidan, I. ve Bayram, G., 1997. “Bal Şarabı Üzerine Bir Araştırma”, Gıda, 22, 4, 257-261.
- Ayaz Seyhan, S., 2019. DPPH Antioksidan Analizinin Yeniden Değerlendirilmesi, Batman University Journal of Life Sciences, 9, 2, 125-135.
- Ayaz, F. A., Kadioğlu, A., Reunanen, M., ve Var, M., 1997. Phenolic Acid and Fatty Acid Composition in the Fruits of *Laurocerasus officinalis* Roem. and Its Cultivars, Journal of Food Composition and Analysis, 10, 4, 350-357.

- Aybek, A., 2019. Geleneksel Yöntemlerle Zivzik Narından Sirke Üretimi Ve Elde Edilen Sirkenin Kalite Parametrelerinin Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Siirt Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Siirt, 95s.
- Aydın, S. ve Demir Gökışık, C., 2019. Phenolic And Flavonoid Contents And Antioxidant Capacity Of Home-Made Isabella Grape (*Vitis labrusca* L.) Vinegar, International Journal of Chemistry and Technology, 3, 1, 11-16.
- Aykın, E., 2013. Farklı Sirkelerden Üretilen Sirke Analarının Biyoaktif Bileşenlerinin Belirlenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta, 167s.
- Bakır, S., 2014. Bazı Sirke Çeşitlerinin Fenolik Madde İçeriği ve İn Vitro Biyoreşebilirliğinin ve Üzüm İle Elma Sirkesi Üretimi Sırasında Antioksidan Aktivitede Meydana Gelen Değişimlerin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 54s.
- Bayram, M., Kaya, C., Yücel, E. E., Er, B., Gülmez, E., ve Terzioğlu, E., 2018. Pirinç Sirkesi ve Çeşitli Ticari Sirkelerin Bazı Kalite Özellikleri, Akademik Gıda, 16, 3, 293-300.
- Bilginer, H., 2018. Geleneksel Yöntemlerle Üretilen Sirkelerin Bazı Mikrobiyolojik Özelliklerinin Belirlenmesi, Mikrobiyotasında Yer Alan Asetik Asit Bakterilerinin İzolasyonu Ve Moleküler Yöntemlerle Tanısı, Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum, 78s.
- Budak, H.N., 2010. “Elma Ve Üzümden Üretilen Sirkelerin Bileşenleri ve Fonksiyonel Özellikleri Üzerine Araştırma”, Doktora Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta, 44s.
- Budak, H.N. ve Guzel-Seydim, Z.B., 2010. Antioxidant activity and phenolic content of wine vinegars produced by two different techniques, Journal of The Science Food And Agriculture, 90, 12, 2021-2026.
- Budak, N.H., 2015. Dut Sirkesi Oluşum Sürecinde İleri Analitik Tekniklerle Toplam Antioksidan Aktivitesi ve Fenolik Bileşenleri, Meyve Bilimi, 2, 2, 27-31.
- Casale, M., Abajo, M-J. S., Saiz, J-M. G., Pizarro, C. ve Forina, M., 2006. Study of the Aging and Oxidation Processes of Vinegar Samples from Different Origins during Storage by Near-Infrared Spectroscopy, Analytica Chimica Acta, 557, 360-366.
- Castro, R., Moreno, M.V.G., Jurado, C.J. ve Barroso, C.G., 2002. Determination of organic acids by capillary electrophoresis with simultaneous addition of Ca and Mg as complexing agents, Chromatographia, 57, 185-189
- Cerezo, A. B., Tesfaye, W., Torija, M. J., Mateo, E., García-Parrilla, M. C., ve Troncoso, A. M., 2008. The phenolic composition of red wine vinegar produced in barrels made from different woods, Food Chem., 109, 606-615.
- Cline, H., 2006. Sperry and Hebb: Oil and Vinegar, Analytica Chimica Acta, 557, 1-2, 360-366.
- Council Regulation (EC) No 1493/1999 of 17 May 1999. Official Journal of the European Communities, L179/84.

- Çebi, A., 2018. Taflan (*Prunus laurocerasus* L) Yaprağı ve Çekirdeğinin Ferrotiyosiyanat Metoduyla Total Antioksidan Kapasitesinin Belirlenmesi Ayşegül, Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi, 8, 1, 109–114.
- Davalos, A., Bartolome, B. ve Gomez-Cordoves, C., 2005. Antioxidant properties of commercial grape juices and vinegars, Food Chemistry, 93, 325–330.
- De la Haba, M.J., Arias, M., Ramirez, P., López M.I. ve Sánchez, M.T. .2014. Characterizing and Authenticating Montilla-Moriles PDO Vinegars Using Near Infrared Reflectance Spectroscopy (NIRS) Technology, Sensors, 2014, 14, 3528-3542;
- Demir, F., 2014. Asit İlave Edilmiş Farklı Çözücülerde Hazırlanan *Laurocerasus Officinalis* Roemer (Karayemiş) Ekstraktlarının Antioksidan Kapasitesinin Değerlendirilmesi. Yüksek Lisans Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 83s.
- Eken, A., Baldemir, A., Ünlü Endirlik, B., Bakır, E., ve İlgün, S., 2017. Karayemiş (*Laurocerasus Officinalis* Roem.) Meyvesi ve Tohumlarının Esansiyel Element ve Metal İçerikleri. Sağlık Bilimleri Dergisi, 26,1, 1-4.
- Elgün, A., 2011. Şarabın Sirkeye Dönüşümü. 1. Ulusal Helal ve Sağlıklı Gıda Kongresi, 50-58.
- Ergüney, E., Gülsünoğlu, Z., Fıratgil Durmuş, E., ve Kılıç Akyılmaz, M., 2015. Karayemiş tozu fiziksel özelliklerinin iyileştirilmesi, Akademik Gıda, 13, 2, 108-114.
- Food Safety and Standards Authority of India, 2012. *Manual of Methods of Analysis of Foods*. India: Ministry of Health and Family Welfare Government of India.
- Gerbi, V., Zeppa, G., Beltramo, R., Carnacini, A. ve Antonelli, A., 1998. Caraceterization of white vinegars of different sources with artificial neuralnetworks, Journal of Agriculture Food, 78, 417-422.
- Giudici, P., De Vero, L. ve Gullo, M., 2017. Vinegars. In *Acetic Acid Bacteria: Fundamental and Food Applications*, Edited by I.Y. Sengun, Boca Raton: CRC Press, Taylor ve Francis Group, 261-287p.
- Giudici, P., 2009. Dünya Sirkeleri, Modena Üniversitesi ve Reggio Emilia, Tarım ve Gıda Bilimleri Bölümü, İtalya, 304s.
- Gökırmaklı, Ç., Güzel-Seydim, Z. B., ve Budak, H. N., 2019 Sirkenin Sağlık Üzerine Etkileri, Gıda, 44, 6, 1042-1058.
- Gullo, M., Caggia, C., De Vero, L., ve Giudici, P., 2006. Characterization of acetic aci bacteria in “traditional balsamic vinegar”, International journal of food microbiology, 106, 2, 209-212.
- Gül, G., 2017. Karayemişin (*Laurocerasus officinalis* Roem.) Bazı Fiziksel Ve Kimyasal Özellikleri Üzerine Kurutmanın Etkisi.Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun, 106s.
- Gülcü, M., 2012. Sirke Üretim Tekniği. Çiftçi Broşürü yayın no:21.

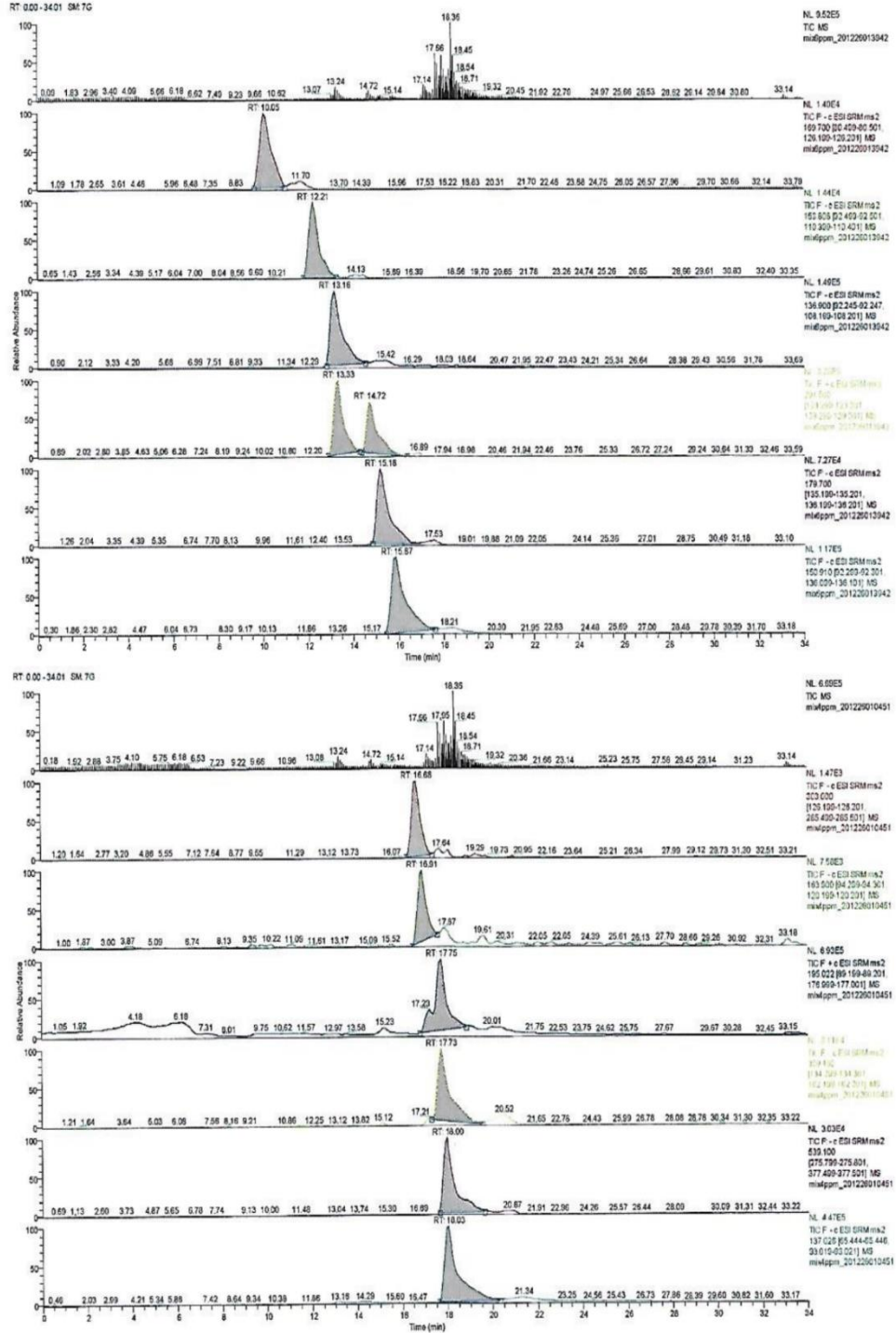
- Güleç, F., ve Turhan Özdemir, G. D., 2017. Karayemiş (*Laurocerasus officinalis* Roemer) meyvesinin kuruma karakteristiğinin incelenmesi, Akademik ziraat dergisi, 6,1, 73-80.
- İlkin, Y. S., 2013. Microbiological and chemical properties of fig vinegar produced in Turkey, African Journal of Microbiology Research, 7, 20, 2332–2338.
- Ishihara, S., Inaoka, T., Nakamura, T., Kimura, K., Sekiyama, Y., ve Tomita, S., 2018. Nuclear magnetic resonance-and gas chromatography/mass spectrometry-based metabolomic characterization of water-soluble and volatile compound profiles in cabbage vinegar, Journal of bioscience and bioengineering, 126, 1, 53-62.
- İslam, A., Karakaya, O., Gün, S., Karagöl, S., ve Öztürk, B., 2020. Seçilmiş karayemiş genotiplerinin meyve özellikleri ile biyokimyasal bileşiklerin karakterizasyonu, Ege Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi, 57, 1, 105-110
- İslam, A., ve Deligöz, H., 2012. Ordu ilinde karayemiş (*Laurocerasus officinalis* L.) seleksiyonu, Akademik Ziraat Dergisi, 1, 1, 37–44.
- Jiang, Y., Guo, J., Li, Y., Lin, S., Wang, L. ve Lia, J., 2010. Optimisation of lactic acid fermentation for improved vinegar flavour during rosy vinegar brewing, J. Sci. Food Agric., 90, 1334–1339
- Karakaya, O., ve Öztürk, B., 2020. Soğukta Muhafaza ve Raf Ömrü Süresince Karayemiş Meyvesinin Duyusal Özellikleri Üzerine Aloe vera ve MAP Uygulamalarının Etkisi, Ordu Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi, 10, 2, 76-84
- Karataş, E., ve Uçar, A., 2018. Karayemiş'in Sağlık Üzerine Etkisi, Sağlık Bilimleri Dergisi, Kayseri. Erciyes Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü, 27, 70–75.
- Kargi, F. ve Ozmihei, S., 2006. Utilization of cheese whey powder (CWP) for ethanol fermentations: effects of operating parameters, Enzyme Microb Technol, 38,711–718.
- 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, Antioxidants, 4,2, 410–426. <https://doi.org/10.3390/antiox4020410>
- Koby, H. N., 2018. Kestane Balı Sirkelerinin Fiziksel, Kimyasal Ve Biyoaktif Bileşenlerinin Tespiti. Yüksek Lisans Tezi, Gümüşhane Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Gümüşhane, 140s.
- Kolaylı, S., Küçük, M., Duran, C., Candan, F., ve Dinçer, B., 2003. Chemical and antioxidant properties of *Laurocerasus officinalis* Roem.(cherry laurel) fruit grown in the Black Sea region, Journal of Agricultural and Food Chemistry, 51, 25, 7489-7494.
- Kolaç, T., Gürbüz, P. ve Yetiş, G., 2017. Doğal ürünlerin fenolik içeriği ve antioksidan özellikleri, İnönü Üniversitesi Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksekokulu Dergisi, 5, 1, 26-42.
- Konuş, M., Yılmaz, C., ve Çetin, D., 2020, Yaygın Ve Yaygın Olmayan Sirke Çeşitlerinin Antioksidan Kapasite Düzeylerinin Değerlendirmesi, Bitlis Eren Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi, 9, 1, 60-67.

- Lea, A.G.H.1988. Cider vinegar. In: Downing DL (ed) Processed Apple Products. Van Nostrand Reinhold, New York, pp. 279–301.
- Macrae, R., Robinson, R. K ve Sadler, M. J. 1993. Encyclopeadia of Food Science and Technology and Nutrition. 2nd Edition. Academic Press. pp 4773-4778.
- Marangoz F. İ., 2016. Sirke Üretim Prosesinin Karadut Meyvesinin Biyoaktif Bileşenleri ve Antioksidan Özelliklerine Etkisi, Yüksek Lisans Tezi, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çanakkale 78s.
- Mariana-Atena, P., Gergen, I., Moigrădean, D., Târu, V. ve Dogaru, D., 2007. Antioxidant properties evaluation for different types of apple vinegar with unalcoholic red wine concentrates addition. Bulletin USAMV-CN, 63, 476- 481.
- Mena, P., Girones-Vilaplana, A., Marti, N. ve Garcia-Viguera, C., 2012. Pomegranate varietal wines: Phytochemical composition and quality parameters, Food Chemistry, 133, 108-115.
- Mokrzycki, W.S. ve Tatol M., 2011. Colour difference  $\Delta E$  – A. Machine Graphics and Vision, 20, 4, 383-411.
- Morales, M.L., Tesfaye, W., García-Parrilla, M.C., Casas, J.A. ve Troncoso, A.M., 2001. Sherry wine vinegar: physicochemical changes through the acetification process, J. Sci. Food Agric., 81, 611–619
- NMKL 161, 1998, Metals. Determination by atomic absorption spectrophotometry after wet digestion in a microwave oven.
- NMKL 170, 2002. Mercury. Determination in Seafood by Flow Injection Cold Vapour Atomic Absorption Spectrometry (FI-CVAAS) after Microwave Digestion.
- Odabas, M. S., Celik, H., ve Islam, A., 2009. Non-destructive leaf area prediction model for “Kiraz” cherry laurel (*Laurocerasus officinalis* Roem.), Europ J Plant Sci Biotech, 3, 1, 97-99.
- Okçu, Z., ve Keleş, F., 2009. Kalp-Damar Hastalıkları ve Antioksidanlar., 40, 1, 153–160.
- Oktay, B. A., ve Özbaş, Z. Y., 2020. Fermente Gıdaların İnsan Sağlığı Üzerindeki Etkileri, Gıda, 45, 6, 1215-1226.
- Özbey, A., 2009. Karayemiş Meyvesinin Fenolik Kompozisyonunun Belirlenmesi Ve Meyve Suyu Üretiminin Optimizasyonu. Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 115s.
- Özdemir, G. B., 2019. Alıç Sirkesinin Antioksidan Ve Antimikrobiyal Özelliklerinin Belirlenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta, 83s.
- Özen, M., 2018. Vişne Sirkesinin Üretim Aşamalarında Antioksidan Ve Biyoaktif Bileşenlerin Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta, 88s.
- Özmert Ergin, S., 2019. Nar Meyvesi (*Punica granatum* L.) ile Farklı Nar Ürünlerinin Antioksidan Özellikleri, Akademik Gıda, 17, 2, 243–251.

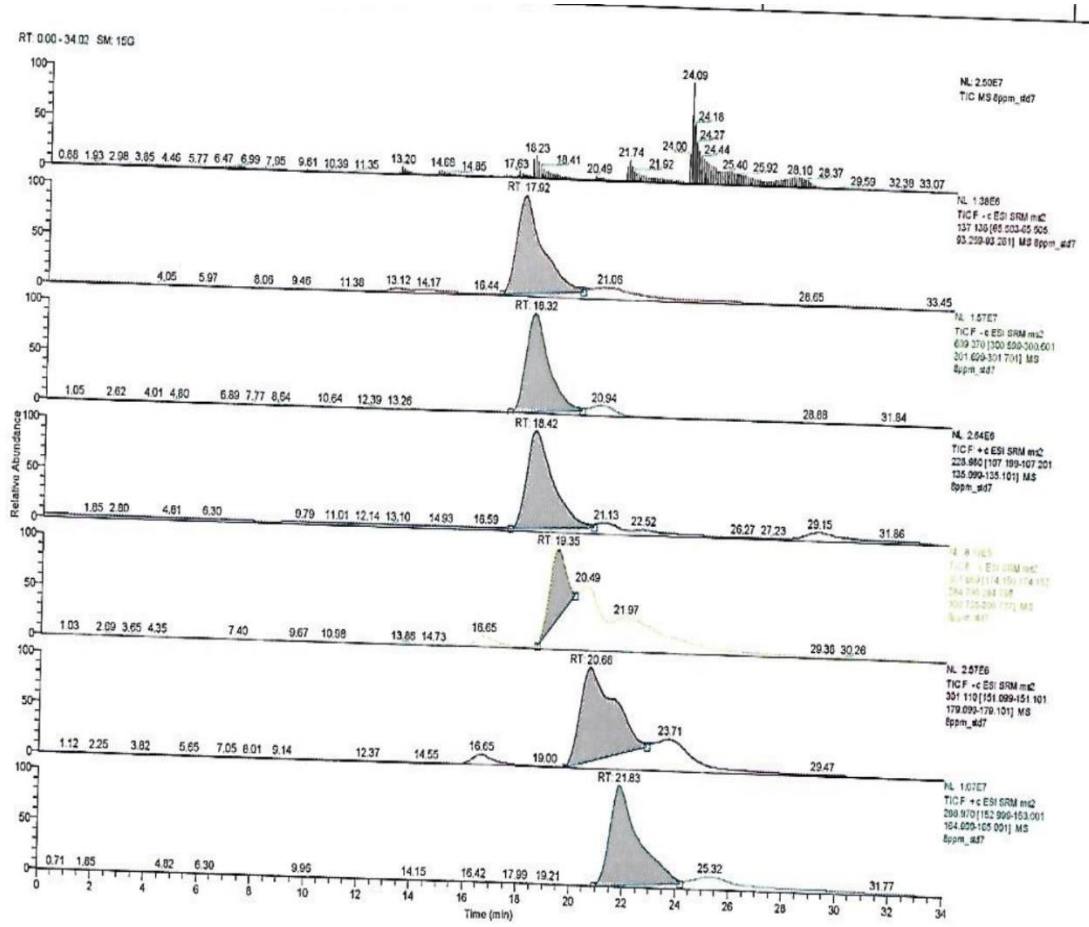
- Öztürk, A., Özdemir, Y., ve Göksel, Z., 2009. Elma sirkesi ve teröpatik etkileri, Tarım Bilimleri Araştırma Dergisi, 2, 1, 155–158.
- Öztürk, İ., Çalışkan, Ö., Tornuk, F., Özcan, N., Yalçın, H., Başlar, M. ve Sağdıç, O., 2015. Antioxidant, Antimicrobial, Mineral, Volatile, Physicochemical and microbiological characteristics of traditional home-made Turkish vinegars, LWT - Food Science and Technology, 63, 144-151.
- Plessi, M., Bertelli, D., ve Miglietta, F., 2006. Extraction and identification by GC-MS of phenolic acids in traditional balsamic vinegar from Modena, Journal of Food Composition and Analysis, 19, 1, 49-54.
- Quek, S. Y., Chok, N. K., ve Swedlund, P., 2007. The physicochemical properties of spraydried watermelon powders, Chemical Engineering and Processing, 46, 386-392.
- Samanidou, V. F., Antoniou, C. V. ve Papadoyannis, I. N., 2001. Gradient RP-HPLC Determination of Free Phenolic Acids in Wines and Wine Vinegar Samples After Spe, with Photodiode Array Identification, J. Liq. Chrom. ve Rel. Technol., 24, 14, 2161-2176.
- Sengun, I.Y., 2013. Microbiological and chemical properties of fig vinegar produced in Turkey, African Journal of Microbiology Research, 7, 20, 2332-2338.
- Şahin, İ. ve Kılıç, O., 1981. Kuru Üzüm ve Şarap Sirkelerinin Bileşimleri ve Kontrol Yöntemleri Üzerinde Araştırma, Gıda Dergisi, 6, 6, 5-15.
- Talih, M., 2018. Dondurarak Kurutma Yöntemi İle Taflan (Karayemiş) (*Prunus Laurocerasus* L.) Meyvesinin Kurutulması Ve Örnek Gıda Sisteminde Denenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir, 151s.
- Tesfaye, W., Morales, M. L., Garcia-Parrilla, M. C. ve Troncoso, A. M., 2002. Wine vinegar: technology, authenticity and quality evaluation, Trends in Food Science & Technology, 13, 1, 12-21
- Tomar, O., Akarca, G., ve Çağlar, A., 2020. Physicochemical, Microbiological and Sensory Properties of Red Beet Vinegar. Pamukkale University Journal of Engineering Sciences, 26, 7, 1234–1238.
- Tomas, M., Toydemir G., Boyacioglu D., Hall R., Beekwilder J. ve Capanoglu E., 2015. The Effects of Juice Processing on Black Mulberry Antioxidants, Food Chemistry, 186, 277–284
- TS 1748 ISO 1842, 2001, Meyve ve sebze ürünleri- Ph tayini, Türk Standartları Enstitüsü.
- TS 1880 EN 13188/D1, 2016. Sirke-Tarım kökenli sıvılardan elde edilen ürün-Tarifler, özellikler, işaretleme, Türk Standartları Enstitüsü.
- TS 522, Şarap muayene metotları, 2015, Türk Standartları Enstitüsü Necatibey Caddesi No.112 Bakanlıklar Ankara.
- Tsai P.J., Huang H.P. ve Huang T.C., 2004. Relationship Between Anthocyanin Patterns and Antioxidant Capacity in Mulberry Wine During Storage, Journal of Food Quality, 27, 6, 497–505.

- Ubeda, C., Hidalgo, C., Torija, M.J., Mas, A., Troncoso, A.M. ve Morales, M.L., 2011. Evaluation of antioxidant activity and total phenols index in persimmon vinegars produced by different processes, LWT - Food Science and Technology, 44, 1591-1596.
- Ünal, E., 2007. Dimrit Üzümünden Değişik Yöntemlerle Sirke Üretimi Üzerinde Bir Araştırma. Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 69s.
- Vahapoğlu, B., Altan, E. N., ve Gülseren, İ., 2018. Karayemiş Meyvesinin Biyoaktif Özellikleri Ve Fonksiyonel Gıdalarda Kullanım Potansiyeli. The Journal of Food, 43, 751-764.
- Wu, J.H. 2004. The ecological distribution and productivity of microbe in Da Qu for Shanxi aged vinegar. Dissertation, Shanxi Agricultural University, PR China.
- Yavru, İ., 1997. Karayemiş (*Prunus laurocerasus* L.) Meyvelerinde Gelişme Ve Olgunlaşmaya Bağlı Olarak Bazı Organik Madde Miktarı ile Polifenol Oksidaz Aktivitesindeki Değişimlerin Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 57s.
- Yavuz, Y., 2018. Karayemiş (*Prunus laurocerasus* L. ) Meyvesinin Bazı Kalite Özellikleri Üzerine Farklı Yenilebilir Kaplamaların Etkisi. Yüksek Lisans Tezi, Gümüşhane Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Gümüşhane, 96s.
- Yetiman, A. E., 2012. Sirke Mikroflorasındaki Asetik Asit Bakterilerinin Moleküler Teknikler İle Tanımlanması. Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri, 66s.
- Yücel Şengün, İ., ve Kılıç, G., 2019. Farklı Sirke Çeşitlerinin Mikroflorası, Biyoaktif Bileşenleri ve Sağlık Üzerine Etkileri, Akademik Gıda, 17, 1, 89-101.
- Zencir, E., ve Altunbağ, E., 2018. Türk Ve Akdeniz Yemeklerinde Sirke Kullanımı. Journal of Gastronomy Hospitality and Travel (JOGHAT), 1, 2, 45-54.
- Zhuang, H., Du, J. ve Wang, Y., 2011. Antioxidant capacity changes of 3 cultivar Chinese pomegranate (*Punica granatum* L.) juices and corresponding wines. Journal of Food Science, 76, 606-611.
- Zhang, B., Xia, T., Duan, W., Zhang, Z., Li, Y., Fang, B., Xia, M. ve Wang, M., 2019. Effects of Organic Acids, Amino Acids and Phenolic Compounds on Antioxidant Characteristic of Zhenjiang Aromatic Vinegar, Molecules, 24, 3799, 1-12

## 6. EKLER



Şekil 3.1. Fenolik bileşiklerin standartlarının her birinin LC-MS/MS kromatogramlarının görünümü



Şekil 4.2. Fenolik bileşiklerin standartlarının her birinin LC-MS/MS kromatogramlarının görünümü

### **ÖZGEÇMİŞ**

2005 yılında Kemaliye İlköğretim Okulunda ilköğretim ve ortaöğretimi, 2009 yılında Vakıfkebir Lisesi'nde lise öğrenimini tamamladı. 2010 'da Gümüşhane Üniversitesi Gıda Mühendisliği Bölümü' nü kazandı ve 2014 yılında mezun oldu. 2018'de Gümüşhane Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Gıda Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans eğitime başladı. Yüksek Lisans eğitime halen devam etmektedir.

