ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

AYVA NEKTARINDA BİYOAKTİF BİLEŞENLER VE ANTİOKSİDAN AKTİVİTENİN DEPOLAMADA DEĞİŞİMİ

Emel OĞRAŞICI

GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ANKARA
2010

Her hakkı saklıdır

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

AYVA NEKTARINDA BİYOAKTİF BİLEŞENLER VE
ANTİOKSİDAN AKTİVİTENİN DEPOLAMADA DEĞİŞİMİ

Emel OĞRAŞICI

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Feryal KARADENİZ

Bu araştırma, ayva nektarındaki biyoaktif bileşenler ve antioksidan aktivitenin depolama süresince değişimini belirlemek amacıyla yapılmıştır. Ayva nektarı örnekleri 5°, 20°, 30° ve 40 °C'de 9 ay süreyle depolanmış ve her ay analiz yapılmıştır. Antioksidan aktivitenin belirlenmesinde TEAC ve DPPH yöntemleri kullanılmıştır. Toplam fenolik madde, flavonoid madde ve L-askorbik asit miktarları ise spektrofotometrik yöntemlerle belirlenmiştir.

Depolama başlangıcındaki 788.44 mg GAE/L olan toplam fenolik madde miktarı, depolama sonunda 5°, 20°, 30° ve 40 °C sıcaklıklarda sırasıyla 669.2, 605.0, 559.3 ve 450.8 mg GAE/L olarak saptanmıştır. Depolama sonunda flavonoid madde miktarında 5°, 20°, 30° ve 40 °C sıcaklıklarda sırasıyla %12.77, % 24.93, %26.83 ve %34.69 azalma belirlenmiştir.

Depolama başlangıcında TEAC yöntemine göre belirlenen antioksidan aktivite düzeyi 266.2 µmol TE/100g iken DPPH yöntemine göre belirlenen antioksidan aktivite düzeyi 123.1 µmol TE/100g'dır. Antioksidan aktivite düzeyinde depolama süresince tüm sıcaklıklarda önemli düzeyde bir azalma gözlenmiştir.

Depolama sonunda askorbik asitte 5°, 20°, 30° ve 40 °C sıcaklıklarda sırasıyla %32.08, %43.69, %65.21 ve %88.82'lik bir azalma belirlenmiştir. Askorbik asit degradasyonunun birinci dereceden tepkime kinetiğine uyduğu ve aktivasyon enerjisinin 43.65 kj mol^{-1} olduğu saptanmıştır. Depolama süresince en çok HMF oluşumu % 369.89 artış ile 40 °C'de depolanan örneklerde bulunmuştur. HMF oluşumunun sıfırıncı dereceden tepkime kinetiğine göre geliştiği ve aktivasyon enerjisinin 88.303 kj mol^{-1} olduğu belirlenmiştir.

Ayva nektarlarının antioksidan aktivitesi üzerine toplam fenolik madde, flavonoid madde ve L-askorbik asidin etkisi de incelenmiştir. TEAC ve DPPH yöntemiyle belirlenen antioksidan aktivite ile L-askorbik asit, toplam fenolik madde ve flavonoid madde miktarları arasında önemli bir korelasyon saptanmıştır. Ayrıca TEAC ve DPPH yöntemleri arasında da önemli bir korelasyon ($r = 0.855$ $p < 0.01$) belirlenmiştir.

Temmuz 2010, 68 sayfa

Anahtar Kelimeler: Ayva nektarı, fenolik maddeler, L-askorbik asit, flavonoid, antioksidan aktivite, depolama.

ABSTRACT

Master Thesis

CHANGES OF BIOACTIVE COMPONENTS AND
ANTIOXIDANT ACTIVITY OF QUINCE NECTAR DURING STORAGE

Emel OĞRAŞICI

Ankara University
Graduate School of Natural and Applied Science
Department of Food Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Feryal KARADENİZ

This study was conducted to determine the changes of bioactive components and antioxidant activity of quince nectar during storage. Quince nectar samples have been stored at 5°, 20°, 30° and 40 °C for 9 months and analyses were carried out each month. Antioxidant activity was determined using TEAC and DPPH assays. The content of total phenolic, flavonoid and L-ascorbic acid were determined by spectrophotometric methods.

At the beginning of storage, the content of total phenolic was 788.44 mg GAE/L and at the end of storage it was found as 669.2, 605.0, 559.3 and 450.8 mg GAE/L at the storage temperatures of 5°, 20°, 30° and 40 °C, respectively. The loss of flavonoid content at the end of storage was found as 12.77 %, 24.93 %, 26.83 % and 34.69 % at the storage temperatures of 5°, 20°, 30° and 40 °C, respectively.

At the beginning of storage, while the content of antioxidant activity by TEAC assay was 266.2 µmol TE/100g, the content of antioxidant activity by DPPH assay was 123.1 µmol TE/100g. A significant decline of antioxidant activity could be observed during storage at all temperatures.

Loss of ascorbic acid after storage at 5°, 20°, 30° and 40 °C was 32.08 %, 43.69 %, 65.21 % and 88.82 %, respectively. The loss of ascorbic acid followed a first-order kinetic model and activation energy was determined as 43.65 kj mol^{-1}. The highest HMF accumulation with the increase of 369.89 % was found in the samples stored at 40 °C. HMF accumulation fitted to a zero-order kinetic model and activation energy was found as 88.303 kj mol^{-1}.

The effects of total phenolics, flavonoids and L-ascorbic acid on antioxidant activity of quince nectars were also evaluated. A significant correlation was found between L-ascorbic acid, total phenolic, flavonoid and antioxidant activity as determined by TEAC and DPPH assays. A significant correlation between TEAC and DPPH assays was also determined.

July 2010, 68 pages

Key Words: Quince nectar, phenolic compounds, L-ascorbic acid, flavonoid, antioxidant activity, storage.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam süresince danışmanlığımı üstlenerek değerli fikirleriyle beni yönlendiren, ilgi ve desteğini esirgemeyen sevgili hocam sayın Prof. Dr. Feryal KARADENİZ'e (Ankara Üniversitesi Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı), yardımlarından dolayı Yrd. Doç. Dr. Hande Selen ERGE'ye, çalışmalarım sırasında destek olan başta İrem DAMAR olmak üzere değerli arkadaşlarıma, istatistik analizlerimin yapılmasında yardımcı olan Prof. Dr. Zahide KOCABAŞ'a, araştırma materyalini sağlayan DİMES A.Ş.'ye, yardımlarından dolayı laborant Önder YALÇIN'a, destekleri ve sevgileriyle her zaman yanımda olan sevgili aileme teşekkürler.

Emel OĞRAŞICI
Edirne, Temmuz 2010

İÇİNDEKİLER

ÖZET…….. i
ABSTRACT…… ii
TEŞEKKÜR……... iii
SİMGELER DİZİNİ…….. vi
ŞEKİLLER DİZİNİ……... vii
ÇİZELGELER DİZİNİ…… viii
1. GİRİŞ…….. 1
2. KAYNAK ÖZETLERİ…….. 3
2.1 Ayva ve Bileşimi……... 3
2.2 Antioksidanlar…….. 5
2.2.1 Serbest Radikaller…… 5
2.2.2 Antioksidanlar ve Etki Mekanizmaları…….. 6
2.2.3 Antioksidan Aktivite Ölçüm Yöntemleri…… 7
2.3 Biyoaktif Bileşikler ve Antioksidan Aktiviteleri …….. 10
2.3.1 Fenolik Bileşikler…… 10
2.3.1.1 Fenolik Asitler…… 11
2.3.1.2 Flavonoidler…… 11
2.3.2 C Vitamini…….. 15
2.4 Depolama Süresince Oluşan Kimyasal Esmerleşme Reaksiyonları…… 16
3. MATERYAL ve YÖNTEM…….. 19
3.1 Materyal…… 19
3.2 Yöntem…….. 19
3.2.1 Çözünür kuru madde tayini…… 19
3.2.2 pH değeri tayini…… 19
3.2.3 Reflektans kolorimetresi ile renk ölçümü……... 19
3.2.4 Titrasyon asitliği tayini…… 20
3.2.5 Toplam fenolik madde tayini……... 20
3.2.6 Flavonoid madde tayini…… 21
3.2.7 Antioksidan madde ekstraksiyonu…….. 22
3.2.8 Antioksidan aktivite analizi…… 22
3.2.8.1 TEAC yöntemi ile antioksidan aktivitenin belirlenmesi…… 22
3.2.8.2 DPPH yöntemi ile antioksidan aktivitenin belirlenmesi…… 23
3.2.9 C vitamini tayini…… 25
3.2.10 Hidroksimetil furfural (HMF) tayini…… 26
3.2.11 Tepkime kinetiğinin hesaplanması…… 27
3.2.12 Aktivasyon enerjisinin hesaplanması…… 27
3.2.13 Q_{10} ve $t_{½}$ değerlerinin hesaplanması…… 27
3.2.14 İstatistiksel analiz…… 28
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA…… 29

4.1 Ayva Nektarının Farklı Sıcaklıklarda Depolanması Süresince Bazı Genel Özelliklerindeki Değişim…… 29
4.2 Ayva Nektarının Farklı Sıcaklıklarda Depolanması Süresince Toplam Fenolik Madde İçeriğindeki Değişim……..... 31
4.3 Ayva Nektarının Farklı Sıcaklıklarda Depolanması Süresince Flavonoid Madde İçeriğindeki Değişim ……..... 33
4.4 Ayva Nektarının Farklı Sıcaklıklarda Depolanması Süresince Antioksidan Aktivite Düzeyindeki Değişim …….. 35
4.4.1 TEAC yöntemine göre belirlenen antioksidan aktivitenin değişimi…..... 35
4.4.2 DPPH yöntemine göre belirlenen antioksidan aktivitenin değişimi…..... 37
4.5 Ayva Nektarının Farklı Sıcaklıklarda Depolanması Süresince L-askorbik asit İçeriğindeki Değişim ……..... 38
4.5.1 Ayva nektarında depolama süresince L-askorbik asit parçalanma kinetiği... 39
4.6 Ayva Nektarının Farklı Sıcaklıklarda Depolanması Süresince HMF oluşumu. 42
4.6.1 Ayva nektarında depolama süresince HMF oluşum kinetiği…… 43
4.7 Ayva Nektarının Farklı Sıcaklıklarda Depolanması Süresince Renk Değerindeki Değişim …… 44
4.8 Antioksidan Aktiviteyle Biyoaktif Bileşenler Arasındaki Korelasyon…… 46
4.9 HMF ile Antioksidan Aktivite ve Renk Parametreleri Arasındaki Korelasyon……. 48
5.SONUÇ……. 49
KAYNAKLAR…… 52
EKLER…… 61
ÖZGEÇMİŞ…… 68

SİMGELER DİZİNİ

ABTS	2,2-azinobis-(3-etilbenzotiozdin-6-sulfonik asit)
CIE	Uluslararası Aydınlatma Komisyonu (Commission Internationale del' Eclairage)
CL	Kemiluminesans
CUPRAC	Bakır (II) indirgeyici antioksidan aktivite
DPPH	1,1-Difenil 2-pikril hidrazil
ET	Elektron Transferi
EC	(-)-epikateşin
EGC	(-)-epigallokateşin
ECG	(-)-epikateşingallat
EGCG	(-)-epigallakateşingallat
FRAP	Demir (III) indirgeyici antioksidan güç
GAE	Gallik asit eşdeğeri
HAT	Hidrojen atom transferi
HMF	Hidroksimetilfurfural
3-CQA	3-*O*-kafeoilquinik asit
4-CQA	4-*O*-kafeoilquinik asit
5-CQA	5-*O*-kafeoilquinik asit
3,5-diCQA	3,5-dikafeoilkquinik asit
Q-3-gal	Kuersetin-3-galaktozit
Q-3-rut	Rutin
K-3-glu	Kamferol-3-glukozit
K-3-rut	Kamferol-3-rutinozit
ORAC	Oksijen radikali absorbans kapasitesi
ROS	Reaktif oksijen türleri
TE	Trolox eşdeğeri
TEAC	Troloks eşdeğeri antioksidan kapasite
TOSC	Toplam oksidan yakalama aktivitesi
TRAP	Toplam radikal yakalama antioksidan parametresi
TROLOX	6-hidroksi-2,5,7,8-tetrametil-chroman-2-karboksilik asit

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 ABTS'nin kimyasal yapısı…… 9

Şekil 2.2 DPPH radikalinin kimyasal yapısı…… 10

Şekil 2.3 Flavonoidlerin C_6-C_3-C_6 iskelet yapısı…….. 12

Şekil 2.4 Flavonoid alt gruplarının temel yapısı…….. 13

Şekil 2.5 Askorbik asidin stereoizomerleri…….. 15

Şekil 3.1 Standart gallik asit kurvesi…… 21

Şekil 3.2 Standart kateşin kurvesi…… 22

Şekil 3.3 ABTS*+ radikalinin Troloks standardına ait % inhibisyon kurvesi……. 23

Şekil 3.4 Ayva nektarı ekstraktı ilavesinden sonra DPPH* radikalinin absorbansındaki değişim……... 24

Şekil 3.5 DPPH* radikalinin Troloks standardına ait % inhibisyon kurvesi……... 24

Şekil 3.6 Standart askorbik asit kurvesi……... 25

Şekil 3.7 Standart HMF kurvesi……... 26

Şekil 4.1 Ayva nektarının farklı sıcaklıklarda depolanması süresince L-askorbik asit içeriğindeki değişim……... 40

Şekil 4.2 Ayva nektarının farklı sıcaklıklarda depolanması süresince HMF oluşumu……..... 43

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1	Ayvanın kimyasal bileşimi…….	4
Çizelge 2.2	Ayvanın fenolik profili……...	4
Çizelge 2.3	Reaktif oksijen türleri…….	6
Çizelge 4.1	Ayva nektarının farklı sıcaklıklarda depolanması süresince pH değişimi……...	30
Çizelge 4.2	Ayva nektarının farklı sıcaklıklarda depolanması süresince titrasyon asitliği değişimi…….....	30
Çizelge 4.3	Ayva nektarının farklı sıcaklıklarda depolanması süresince toplam fenolik madde içeriğindeki değişim……	32
Çizelge 4.4	Ayva nektarının farklı sıcaklıklarda depolanması süresince flavonoid madde içeriğindeki değişimi……...	34
Çizelge 4.5	Ayva nektarının farklı sıcaklıklarda depolanması süresince TEAC yöntemine göre belirlenen antioksidan aktivite düzeyindeki değişim…….....	35
Çizelge 4.6	Ayva nektarının farklı sıcaklıklarda depolanması süresince DPPH yöntemine göre belirlenen antioksidan aktivite düzeyindeki değişim.....	37
Çizelge 4.7	Ayva nektarının farklı sıcaklıklarda depolanması süresince L-askorbik asit içeriğindeki değişim……..	39
Çizelge 4.8	Ayva nektarında depolama süresince gözlenen L-askorbik asit parçalanmasına ait denklemler…….....	40
Çizelge 4.9	Farklı sıcaklıklarda depolanan ayva nektarında L-askorbik asit parçalanmasına ait Q_{10} ve $t_{1/2}$ değerleri……...	41
Çizelge 4.10	Ayva nektarının farklı sıcaklıklarda depolanması süresince HMF oluşumu……...	42
Çizelge 4.11	Farklı sıcaklıklarda depolanan ayva nektarında HMF oluşumuna ait E_a ve Q_{10} değerleri……..	44
Çizelge 4.12	Ayva nektarındaki renk değerlerine ilişkin kinetik parametreler…...	46
Çizelge 4.13	Ayva nektarında antioksidan aktivite ile biyoaktif bileşenler arasındaki korelasyon katsayıları……	47
Çizelge 4.14	HMF ile antioksidan aktivite ve renk parametreleri arasındaki korelasyon katsayıları…….	48

1. GİRİŞ

Meyve sebze tüketiminin artmasıyla kanser ve kardiyovasküler hastalıklar başta olmak üzere birçok hastalığa karşı korunma arasında önemli bir ilişki olduğu bildirilmektedir. Bu ilişkinin meyve ve sebzelerde bulunan antioksidan özelliğe sahip fenolik bileşikler, E vitamini, karotenoidler ve askorbik asitten kaynaklandığı düşünülmektedir (Oliveira vd. 2008). Fazla miktarda meyve içeren bir diyetin DNA'nın oksidatif zarara uğramasını azalttığı ve böylece oksidasyonun engellenmesiyle kanserin önlenmesinde önemli bir yere sahip olduğu bildirilmektedir (Vinson vd. 2001).

Ayva (*Cydonia oblonga*) insanlığın bildiği çok eski meyvelerden birisi olup eski Yunanlı ve Romalılar zamanından beri tarımı yapılmaktadır. Ayva, *Cydonia* ismini Girit adasında bulunan Cydon şehrinden, bugünkü adıyla Canea'dan almaktadır (Özçağıran vd. 2004).

Antioksidan, antimikrobiyal ve antiülseratif özelliklere sahip biyoaktif bileşikleri içeren ayvanın sağlığı destekleyen, ekonomik ve önemli bir beslenme kaynağı olduğu düşünülmektedir (Oliveira vd. 2008).

Dünya ayva üretiminde 101 000 ton ile Çin birinci sırayı, 95 395 tonluk üretimle Türkiye ikinci sırayı ve 55 000 ton ile Özbekistan üçüncü sırayı almaktadır. Bu ülkeleri sırasıyla İran ve Arjantin izlemektedir. Türkiye'nin, dünya ayva üretiminde %19.86'lık bir paya sahip olduğu (Anonymous 2008) ve son yirmi yıl içerisinde ayva üretiminde %87.5'lik bir artış olduğu aktarılmaktadır (Özçağıran vd. 2004). Bir başka kaynağa göre ise, Türkiye'nin dünya meyve üretimi içerisindeki payı 1961-1965 yılları arasında %11.36 iken, 2001-2004 yılları arasında %27.37'ye ulaşmıştır (Gül ve Akpınar 2006).

Ayva yumuşak çekirdekli bir meyve türüdür. Ayva meyvesi taze tüketim için oldukça asitli, buruk ve serttir, bu nedenle genellikle reçel veya jöle yapılarak tüketilmektedir (Silva vd. 2003). Son yıllarda meyve suyu sanayiinde de kullanılmaya başlayan ayva meyve suyu ve nektar olarak da işlenmektedir.

Ayvada (Karadeniz vd. 2005) ve ayva reçelinde (Silva vd. 2004) antioksidan aktivite ve fenolik madde içeriklerinin belirlenmesi üzerine araştırmalar bulunmaktadır. Ayvadaki başlıca fenolik bileşiklerin pulp kısmında rutin, 3-*O*-kafeoilquinik asit, 4-*O*-kafeoilquinik asit, 5-*O*-kafeoilquinik asit, 3,5-dikafeoilquinik asit, kuersetin 3-galaktozit, kabuk kısmında ise pulpta bulunan fenolik bileşiklere ilave olarak kamferol–3-glukozit ve kamferol–3-rutinozit olduğu (Silva vd. 2005), toplam fenolik maddenin ise pulp kısmında 11.7-268.3 mg/kg, kabuk kısmında ise 243.5-1738.6 mg/kg olduğu bildirilmektedir (Silva vd. 2002a).

Ayva nektarının depolanması süresince biyoaktif bileşenlerinde ve antioksidan aktivitesinde meydana gelen değişimler üzerine herhangi bir çalışma bulunmamaktadır. Bu nedenle, bu araştırmada farklı sıcaklıklarda depolanan ayva nektarlarındaki başlıca biyoaktif bileşenler olan fenolik maddeler, flavonoidler ve C vitamini içeriği ile antioksidan aktivitedeki değişimin depolama süresince belirlenmesi amaçlanmaktadır. Ayrıca depolama süresince kimyasal esmerleşme reaksiyonu sonucunda oluşan HMF ile antioksidan aktivite ve yine HMF ile renk değişimi arasındaki ilişki irdelenecektir.

2. KAYNAK ÖZETLERİ

2.1 Ayva ve Bileşimi

Ülkemizin hemen her yöresinde yetişebilen ayvanın diğer meyve türlerine göre sofralık değerinin pek fazla olmaması sebebiyle kültürü yakın zamana kadar fazla yapılmamıştır. Genellikle sınır ağacı veya diğer meyve türleriyle karışık bahçeler halinde olan ayva yetiştiriciliği günümüzde büyük ölçüde kapama bahçeler haline dönüşmüştür. Özellikle Kocaeli, Sakarya, Bilecik illerinde ve ilçelerinde bu bahçelerin güzel örneklerini görmenin mümkün olduğu bildirilmektedir (Açıkgöz ve Poyraz 2006).

Ayvanın kültür çeşitlerinin sayısı, ayva kültürünün yeterince önem kazanmamış olması nedeniyle, aynı grupta yer alan elma ve armut kadar fazla değildir. Standart olarak kabul edilen ve ülkemizde çoğaltılması önerilen başlıca ayva çeşitlerinin; Ekmek, Şeker Gevrek, Limon, Midilli, Tekkeş, İstanbul, Bardak, Kara Ali, Havan, Çukur Göbek, Bencikli, Gördes, Kirli, Söbü, Eşme ve Turgutlu olduğu bildirilmektedir (Özçağıran vd. 2004). Marmara bölgesi en çok ayva yetiştirilen bölge olup, bölgedeki ayva çeşidi olan 'Eşme' ulusal ve uluslararası üne sahiptir (Kuzucu ve Sakaldaş 2008).

Ayva ferahlatıcı bir tat ve aromaya sahiptir. Pektik madde açısından yüksek pektin içeren meyveler grubuna girmekte ve pektik maddelerden dolayı çok iyi jel oluşturabilmektedir. Ayva meyvesi içerdiği yüksek tanenden dolayı buruk bir tada sahip olabilmekte ve bu özellik meyvenin taze olarak tüketilmesini olumsuz yönde etkileyebilmektedir (Özçağıran vd. 2004).

Ayva; vitamin, mineral madde ve şeker açısından zengin, besleyici bir meyvedir. Ayrıca lif, potasyum ve C vitamini açısından iyi bir kaynak olduğu düşünülmektedir (Moreira 2008). Ayvanın kimyasal bileşimi Çizelge 2.1'de verilmiştir (Özçağıran vd. 2004).

Çizelge 2.1 Ayvanın kimyasal bileşimi (100g yenen kısımda)

Maddeler	Ortalama değeri	Maddeler	Ortalama değeri
Su (g)	84.20	Çinko (mg)	0.50
Protein (g)	0.30	Kükürt (mg)	5.00
Yağ (g)	0.10	Klor (mg)	2.00
Karbonhidrat (g)	6.30	Thiamin (mg)	0.02
Toplam azot (g)	0.05	Riboflavin (mg)	0.02
Sodyum (mg)	3.00	Vitamin B6 (mg)	0.04
Potasyum (mg)	200.00	Vitamin C (mg)	15.00
Kalsiyum (mg)	14.00	Toplam şeker (g)	6.30
Magnezyum (mg)	6.00	Glukoz (g)	2.30
Fosfor (mg)	19.00	Fruktoz (g)	3.70
Demir (mg)	0.30	Sakkaroz (g)	0.30
Bakır (mg)	0.13	Malik asit (g)	0.80

Silva vd. (2005) ayvanın fenolik profili üzerine yaptıkları bir çalışmada pulp kısmında 6 adet fenolik bileşik tanımlamışlardır: bunların rutin, 3-*O*-kafeoilquinik asit, 4-*O*-kafeoilquinik asit, 5-*O*-kafeoilquinik asit, 3,5-dikafeoilquinik asit, kuersetin 3-galaktozit olduğu bildirilmektedir. Kabuk kısmında ise 13 adet fenolik bileşik tanımlamışlardır; bunlardan 6 tanesi pulp kısmında bulunan fenolikler, diğer ikisi kamferol-3-glukozit ve kamferol-3-rutinozit olup diğer 5 tanesi tanımlanamamıştır. Baskın fenolik bileşiğin pulp kısmında 5-*O*-kafeoilquinik asit, kabuk kısmında ise rutin olduğunu belirlenmiştir. Ayvanın fenolik profili Çizelge 2.2'de görülmektedir.

Çizelge 2.2 Ayvanın fenolik profili (Silva vd. 2002a)

Meyve Kısmı	Fenolik bileşik (mg/kg)							
	3-CQA	4-CQA	5-CQA	3,5-diCQA	Q-3-gal	Q-3-rut	K-3-glu	K-3-rut
Pulp	28.7	4.7	85.4	5.3	0.6	5.3	-	-
Kabuk	55.5	9.3	179.5	16.3	100.8	517.3	35.4	61.1

3-CQA, 3-*O*-kafeoilquinik asit; 4-CQA, 4-*O*-kafeoilquinik asit; 5-CQA, 5-*O*-kafeoilquinik asit; 3,5-diCQA, 3,5-dikafeoilkquinik asit; Q-3-gal, kuersetin-3-galaktozit; Q-3-rut, rutin; K-3-glu, kamferol-3-glukozit; K-3-rut, kamferol-3-rutinozit.

Ayva; okzalik, sitrik, askorbik, malik, kuinik, şikimik ve fumarik asit olmak üzere 7 adet organik asit içermektedir. Bunlardan okzalik asit 3.4 mg/kg, sitrik asit 186.2 mg/kg, askorbik asit 63.4 mg/kg, şikimik asit 17.4 mg/kg, fumarik asit 0.2 mg/kg ve malik ve kuinik asit toplamı ise 11064.6 mg/kg olarak belirlenmiştir. Malik ve kuinik asit toplamının, toplam organik asit içeriğinin % 97.61'ini oluşturduğu aktarılmaktadır (Silva vd. 2002b).

Yapılan başka bir çalışmada ise ayva yaprağının organik asit profili incelenmiş ve sonuçlar ayva meyvesi ve ayva reçelinin organik asit profiline göre farklı bulunmuştur. Ayva yaprağının okzalik, sitrik, malik, kuinik, şikimik ve fumarik asitten oluşan 6 organik asit içerdiği belirlenmiştir. Ayva yaprağının çayı halk arasında sakinleştiri, antipiretik (ateş düşürücü), antidiyareik ve antitusif (öksürük önleyici) amaçlı kullanılmaktadır (Oliveira vd. 2008).

2.2 Antioksidanlar

2.2.1 Serbest Radikaller

Serbest radikaller, bir atom ya da molekül yörüngesinde eşleşmemiş bir elektron içeren yüksek oranda reaktif kimyasal ürünlerdir. Vücutta doğal metabolik yollarla serbest radikaller oluşmakta, ancak radikal yakalayan antioksidan sistemlerle oluşan bu serbest radikaller ortadan kaldırıldığından, herhangi bir sitotoksisite ortaya çıkmamaktadır. Ancak bu işleyişin radikaller lehine bozulduğu durumlarda bir dizi patolojik olay ortaya çıkmaktadır. Bu patolojik olaylar oksidatif stres olarak da adlandırılmaktadır (Yen ve Wu 1999). Çizelge 2.3'de gösterilen reaktif oksijen türleri oksidatif strese en çok sebep olan önemli faktörlerdendir (Aruoma ve Cuppett 1997).

Oksidatif stresin; lipit peroksidasyonu, enzimlerin inaktivasyonu ve aktivasyonu, kanser, arterosklerozis, kardiyovasküler hastalıklar, sıtma, nörodejeneratif hastalıklar, böbrek bozuklukları, immun sistem bozukluğu, katarakt, DNA hasarı ve yaşlanmaya neden olan birçok etkileri olduğu saptanmıştır (Halliwell 1997). Vücut, oksidatif stresi

etkisizleştirmek için birçok savunma sistemine sahiptir. Bunlar; endojen enzimler (katalaz, glutatiyon redüktaz ve süperoksit dismutaz), endojen faktörler (glutatiyon, ürat ve coenzim Q_{10}) ve besinsel faktörlerdir (β-karoten ve diğer karotenoidler, C vitamini, E vitamini ve selenyum) (Temple 2000).

Çizelge 2.3 Reaktif oksijen türleri(Aruoma ve Cuppett 1997)

Radikaller		Radikal olmayanlar	
Süperoksit	$O_2^{\bullet-}$	Hidrojen peroksit	H_2O_2
Hidroksil	OH•	Hipoklorik asit	HOCl
Peroksil	RO_2•	Hipobromik asit	HOBr
Alkoksi	RO•	Ozon	O_3
Hidroperoksil	HO_2•		

Serbest radikaller organizmada normal olarak meydana gelen oksidasyon ve redüksiyon reaksiyonları sırasında oluştuğu gibi çeşitli dış kaynaklı etkenlerin etkisiyle de oluşabilir. Serbest radikal yaratan kaynaklar; radyasyon, virüsler, güneş ışınlarının bir kısmı olan ultraviyole ışınları, hava kirliliğini yaratan fosil kökenli yakıtların yanma sonundaki ürünleri, sigara dumanı, enfeksiyon, stres, yağ metabolizması sonunda ortaya çıkan ürünler gibi hücre metabolizmasının toksik ürünleri, bazı tahrip edici kimyasallar, haşere kontrol ilaçları ve birçok başka etkenleri içermektedir (Bolzan ve Bianchi 1997).

2.2.2 Antioksidanlar ve Etki Mekanizmaları

Antioksidanların insan sağlığındaki başlıca etkisi radikal yakalayıcı ve zincir kırıcı mekanizmalarla ortaya çıkmaktadır. Oksijen metabolik işlemler esnasında çok daha reaktif şekilleri olan süperoksit, hidrojen peroksit, singlet oksijen ve hidroksil radikallerine çevrilebilir. Bu şekillerin tümüne kısaca 'aktif oksijen' denir. Canlı hücrelerde, süperoksit dismutaz adlı enzim süperoksidi hidrojen perokside çevirmektedir. Hidrojen peroksit her türlü biyolojik membranı geçebilme özelliğine sahiptir. Oksijen radikalinin ve hidroksil radikalinin aşırı üretimi lipit hücre membranlarıyla etkileşme sonucu lipit peroksitleri oluşturmaktadır. Canlı hücrelerdeki hemen hemen tüm moleküllerle birleşebildiğinden hidroksil radikali çok reaktiftir. Aktif

oksijenden hidroksil radikalinin oluşumu, demir ve bakır gibi metal iyonlarının katalizörlüğünde gerçekleşmektedir. Bakır/H_2O_2 sisteminin proteinlere ve DNA'ya ciddi hasarlar verdiği deneysel olarak kanıtlanmıştır. Lipit peroksidasyonu, membranların işlevini yitirmesine, sonuçta hücre nekrozuna ve ölüme yol açmaktadır. Hidroksil radikalleri ise DNA'daki bazlarla etkileşerek, mutasyonlara yol açmaktadır. Reaktif oksijen türü (ROS), eklem romatizması, katarakt ve kanser gibi kronik hastalıkların önemli bir nedenidir. Vücutta antioksidanların varlığında oksidatif strese bağlı hasarlar önemli ölçüde azalmaktadır (Başer 2003).

Antioksidanlar hidrojen atomu vericisi olarak etki göstermekte ve zincir oluşturan radikalleri daha az reaktif türlere dönüştürmektedirler. Bu şekilde oluşan antioksidan radikali, oksijen atomu ile aromatik halka üzerindeki çiftlenmemiş elektronun yer değiştirmesiyle stabilize olmaktadır (Kahkönen vd. 1999).

Antioksidanlar, lipit peroksidasyonu, proteinlerin çapraz bağlanması ve DNA mutasyonu ile etkileşip, doku hasarı etkilerini önlerler. Serbest radikaller, kansere de neden olduklarından, çoğu antioksidanlar kanseri başlangıçta durdurmakta ve tümör gelişimini önlemektedirler. Fenolik antioksidanlar, koroner kalp yetmezliğinde de önleyici role sahiptirler (Rauha vd. 1999, Summanen vd. 2001).

2.2.3 Antioksidan Aktivite Ölçüm Yöntemleri

Gıdaların antioksidan aktivitelerinin belirlenmesinde birçok yöntem kullanılmaktadır. Bu yöntemlerin bir bölümü hidrojen atomu transferine (HAT, Hydrogen Atom Transfer), diğer bölümü ise elektron transferine (ET, Electron Transfer) dayanmaktadır.

1- Hidrojen Atomu Transferine Dayanan Metot (HAT): Antioksidan aktivite; serbest radikallerin antioksidan maddenin hidrojeni ile etkisiz hale gelmesinin ölçülmesi ile belirlenmektedir.
2- Elektron Transferine Dayanan Metot (ET): Potansiyel antioksidanların elektron transfer etmesi ile metal, karbonil ve radikal içeren bileşiklerin indirgenmesi esasına dayanan metottur (Prior vd. 2005).

Hidrojen Atom Transferine dayalı yöntemler arasında;

- Oksijen radikali absorbans kapasitesi (ORAC, Oxygen Radical Absorbance Capacity)
- Toplam radikal yakalama antioksidan parametresi (TRAP, Total Radical Trapping Antioxidant Parameter)
- Düşük yoğunluklu lipoprotein oksidasyonu (Low Density Lipoprotein Oxidation)
- Krosin veya β-karoten ağartma metodu (Crocin or β-karotene Bleaching Method)
- Kemiluminesans (CL, Chemiluminescence),
- Toplam oksidan yakalama aktivitesi (TOSC, Total Oxidant Scavenging Capacity)

gibi yöntemler bulunmaktadır.

Elektron Transferine dayalı yöntemler arasında ise;

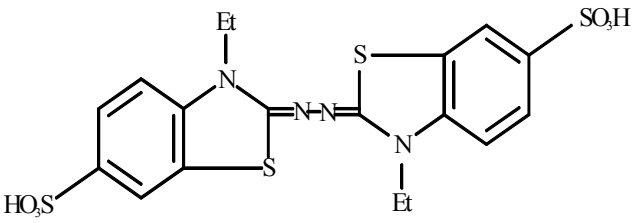
- Demir (III) İndirgeyici Antioksidan Güç (FRAP, Ferric Reducing Antioxidant Power)
- Bakır (II) İndirgeyici Antioksidan Aktivitesi (CUPRAC, Copper Reduction)
- Trolox eşdeğeri antioksidan kapasite (TEAC, Trolox Equivalent Antioxidant Activity)
- DPPH* radikali yakalama kapasitesi (DPPH,2,2-diphenyl-1-pcyrylhydrazyl radical scavenging capacity assay)

gibi yöntemler bulunmaktadır (Prior vd. 2005).

Bu çalışmada TEAC ve DPPH yöntemleriyle çalışıldığından aşağıda bu iki yönteme özetle değinilmektedir.

TEAC yöntemi

Bu analiz ilk olarak Miller ve Rice-Evans tarafından bildirilen ve antioksidanların $ABTS^{\bullet+}$ radikalini yakalama esasına dayanan bir metottur (Prior vd. 2005). ABTS' nin kimyasal yapısı Şekil 2.1'de görülmektedir.



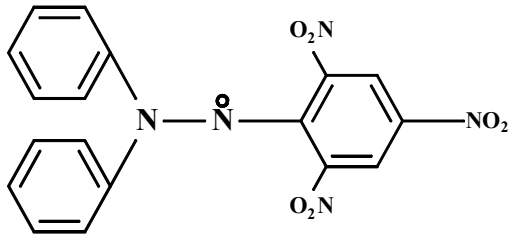
Şekil 2.1 ABTS' nin kimyasal yapısı

Bu yöntem, ABTS'nin (2,2'-azinobis-(3-etilbenzotiazolin–6-sulfonik asit)) oksidasyonu sonucu oluşan $ABTS^{\bullet+}$ radikal çözeltisi üzerine, antioksidan içeren örneğin eklenmesi sonucu radikalin indirgenmesi ve oluşan mavi/yeşil renkli $ABTS^{\bullet+}$ radikalinin renginin belirli bir dalga boyunda belirlenmesi ilkesine dayanmaktadır. Reaksiyon sonucu harcanan $ABTS^{\bullet+}$ miktarı, troloks eşdeğeri olarak hesaplanmakta ve sonuç "TEAC değeri" (Troloks eşdeğeri antioksidan kapasitesi) olarak ifade edilmektedir (Re vd. 1999).

$ABTS^{\bullet+}$ radikali 415, 645, 734 ve 815 nm de maksimum absorpsiyona sahiptir. Bunlardan 415 ve 734 nm'nin birçok araştırmacı tarafından $ABTS^{\bullet+}$ radikali ve antioksidan arasındaki reaksiyonu spektrofotometrik olarak saptamak için seçildiği bildirilmektedir (Prior vd. 2005). TEAC yöntemi kolay uygulanabilir, ucuz, pH değişimlerinde stabil ve hızlı reaksiyon veriyor olmasından dolayı antioksidan kapasitelerinin belirlenmesinde sıklıkla kullanılmaktadır (Zulueta vd. 2009). Metodun en önemli avantajı hem hidrofilik hem lipofilik bileşiklere uygulanabilir olmasıdır (Huang vd. 2005).

DPPH yöntemi

DPPH (2,2-diphenyl–1-pcyrylhydrazyl) radikali yakalama kapasitesi yöntemi de gıdaların antioksidan aktivitesinin belirlenmesinde sıklıkla kullanılan yöntemlerden biridir. DPPH menekşe renginde bir radikaldir ve bu renk antioksidan madde tarafından indirgenerek sarı renge dönüşmektedir. DPPH'in kimyasal yapısı Şekil 2.2'de görülmektedir.



Şekil 2.2 DPPH radikalinin kimyasal yapısı

DPPH analizinde belirli miktarda DPPH çözeltisi ve örnek çözeltisi karıştırıldıktan sonra absorbans sabit oluncaya kadar geçen süre sonunda 515-517 nm' de absorbans değeri belirlenmektedir. İndirgenme reaksiyonu boyunca çözeltinin rengi açılmaya devam etmektedir (Huang vd. 2005).

2.3 Biyoaktif Bileşikler ve Antioksidan Aktiviteleri

2.3.1 Fenolik Bileşikler

Fenolik bileşikler, bitkiler tarafından normal gelişme süreci ile enfeksiyon, yaralanma, UV ve radyasyon gibi stres koşullarında sentezlenen ikincil metabolitler olarak bilinmektedir. Meyvelerin renk, burukluk ve lezzet gibi ya da tat, koku gibi duyusal özellikleri ile oksidatif stabilitesinde etkili olduğu bilinen fenolik bileşikler temel olarak fenolik asitler ve flavonoidler olmak üzere iki gruba ayrılmaktadır (Naczk ve Shahidi 2004).

Bilinen 5000 bitki fenoliği bulunmakta ve bunların birçoğunun antioksidan özelliğe sahip oldukları aktarılmaktadır (Robards vd. 1999). Fenolik bileşiklerin bu antioksidan aktiviteleri sahip oldukları redoks özelliklerinden kaynaklanmaktadır (Rice-Evans vd. 1995).

Fenolik bileşiklerin antioksidan vitaminlerden daha etkin olduklarına yönelik birçok kanıt bulunmaktadır (Bravo 1998). Antioksidan etkinin, fenol halkasında hidroksil

grubu sayısına göre arttığı ve aynı bileşikte ise bu etkinin, meta-, orto- ve para- sırası ile yükseldiği aktarılmaktadır (Karadeniz 1994).

Meyve ve sebzelerde bol miktarda bulunan fenolik bileşikler serbest radikalleri yakalayıcı antioksidatif etki gösteren güçlü antioksidanlar olarak bilinmektedir ve lipit peroksidasyonunu katalizleme yeteneğinde olan metallerle kelat oluşturma özelliğindedirler (Kris-Etherton vd. 2002).

Epidemiyolojik çalışmalar meyve ve sebzelerin kanser ve kardiyovasküler hastalıklara karşı koruyucu etkisi olduğunu göstermektedir. Antioksidan özelliklerinin yanı sıra fenolik bileşikler birçok ilgi çekici etkilere sahiptir. Serbest radikalleri yakalar ve yok ederler, nitrik oksidi düzenlerler, lökosit immobilizasyonunu azaltırlar, apoptosisi tetiklerler. Bu özellikleri fenolik bileşiklerin kanser ve kardiyovasküler hastalıklara karşı koruyucu etkilerine katkıda bulunmaktadır (Arts ve Hollman 2009).

2.3.1.1 Fenolik Asitler

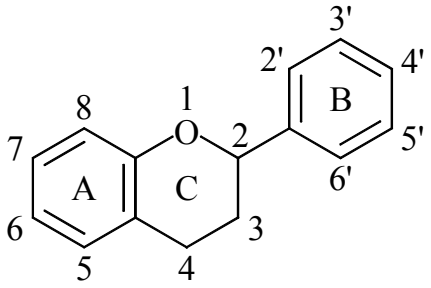
Fenolik asitler; hidroksisinamik asitler ve hidroksibenzoik asitler olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Bunlardan hidroksisinamik asitler C_6-C_3 fenilpropan, hidroksibenzoik asitler ise C_6-C_1 fenilmetan yapısındadır (Nack ve Shaidi 2004).

Hidroksibenzoik asitlerin meyve ve sebzelerdeki miktarı düşüktür ve çoğunlukla serbest formda bulunmaktadır. Buna karşılık hidroksisinamik asitler, meyve ve sebzelerde doğal olarak diğer bileşiklerle kombinasyon halinde ve çoğunlukla da ester formunda bulunmaktadırlar (Karadeniz 1994). Fenolik asitlerden kafeik esterlerinin yüksek düzeyde antioksidan aktivite gösterdiği bildirilmektedir (Koca ve Karadeniz 2005).

2.3.1.2 Flavonoidler

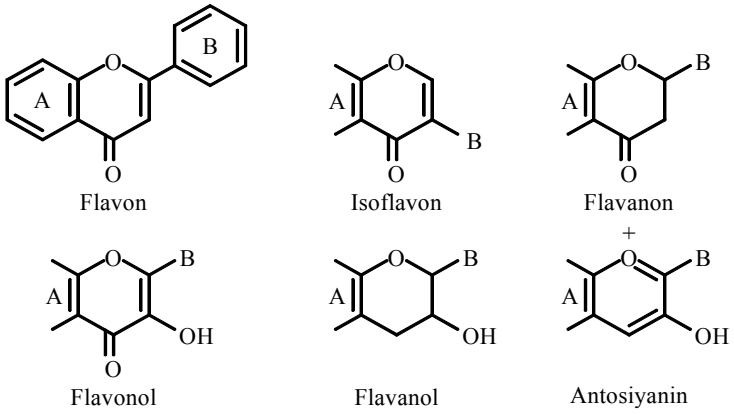
Flavonoidler bitkilerde özellikle meyve ve sebzelerde (algler ve mantarlar dışında) bulunan fenolik bileşiklerdendir (Bravo 1998). Özellikle sarı ve kırmızı sebzelerde, meyvelerde, çayda ve kırmızı şarapta önemli miktarda bulunurlar (Cieslik vd. 2006).

Flavonoidler bitkide doğal olarak oluşan, düşük molekül ağırlıklı, sekonder metabolitler olarak geniş bir grubu oluştururlar (Chen vd. 2003). Flavonoidler C_6-C_3-C_6 difenilpropan yapısındadır ve fenil grupları arasında üçlü karbon köprüsü oksijenle halka oluşturmaktadır. Değişik gruplar arasındaki farklar, bağlanan hidroksil gruplarının sayısından, doymamışlık derecesinden ve üçlü karbon segmentinin oksidasyon düzeyinden kaynaklanmaktadır. Flavonoidler, genellikle C-3 pozisyonuna bağlı şekerlerle o-glukozitler halinde bulunmaktadır (Karadeniz 1994). Şekil 2.3'de flavonoidlerin C_6-C_3-C_6 iskelet yapısı görülmektedir.



Şekil 2.3 Flavonoidlerin C_6-C_3-C_6 iskelet yapısı

6000'den fazla bitki flavonoidi tanımlanmış olup yapısal özelliklerine göre en az 10 kimyasal gruba ayrılmışlardır (Heim vd. 2002). Bununla birlikte laboratuvar ve epidemiyolojik çalışmalar 6 flavonoid alt grubuna odaklanmaktadır. Bunlar; flavonlar, flavonoller, flavononlar, izoflavonlar, flavan–3-oller ve prosiyanidinlerdir (Neuhouser 2004). Yapraklı sebzelerde, elmalarda, soğanlarda ve çileklerde bulunan flavonoller (kuersetin, kamferol, miricetin gibi) gıdalarda en çok bulunan flavonoid grubudur. Flavonlar (apigenin ve luteolin gibi) ve prosiyanidinler bazı sebzelerde ve şarapta az miktarda bulunmaktadırlar. Flavan–3-oller (kateşin) yeşil çay, siyah çay, üzüm, elma, çikolata ve kırmızı şarapta, flavanonlar (naringenin ve hesperidin) turunçgillerde, izoflavonlar ise soyada bulunmaktadır (Theodoratou vd. 2007). Şekil 2.4'de flavonoid alt gruplarının temel yapıları görülmektedir.



Şekil 2.4 Flavonoid alt gruplarının temel yapısı

Flavonoidlerin alt sınıflarından biri olan kateşinler, gıdalarda yaygın olarak bulunmaktadır. Yapılan çalışmalarda, kateşinlerden izole edilen (-)-epikateşin (EC), (-)-epikateşin gallate (ECG), (-)-epigallokateşin (EGC) ve (-)-epigallokateşin gallat (EGCG) bileşenlerinin yüksek antioksidan aktiviteye sahip olduğu gösterilmiştir. Bu bileşenlerin % 60-70'ini oluşturan EGCG'nin antioksidan aktivitesinin en yüksek olduğu ve antioksidan aktivitelerinin EC<ECG<EGC<EGCG olarak sıralanabileceği bildirilmektedir. Ayrıca bu bileşenlerin antikanserojen etkiye de sahip oldukları aktarılmaktadır (Mehmetoğlu vd. 2005).

Genellikle flavonoidlerin besleyici özellikte olmadıkları düşünülse de, insan sağlığı üzerine pozitif etkileri olduğundan bu bileşiklere olan ilgi giderek artmaktadır (Hertog vd. 1993). Birçok çalışmada flavonoid alımı ile birçok kanser türü riski (göğüs, akciğer, mide, prostat, mesane ve kolon) arasında ters bir ilişki olduğu bildirilmektedir (Knekt vd. 2002, Arts ve Hollman 2009).

Flavonoidler, iltihaplanmayı önleyici ve antiallerjik etkileri de içine alan biyokimyasal ve farmakolojik etkiler göstermektedir. Kuersetin, kamferol ve mirisetin gibi flavonoidlerin sıçan ve farelerde kansere neden olan tümörleri inhibe ettiği bildirilmektedir. Kuersetin gibi flavonoidlerin düşük yoğunluklu lipoproteinlerin (LDL) hücre içinde oksidasyonunu önlediği ve buna bağlı olarak kalp hastalığı riskini azalttığı aktarılmaktadır (Hertog vd. 1993). Yüksek flavonoid alımının kalp hastalıklarından

ölüm oranında yaklaşık %50'lik azalma sağladığı; flavonoid alımı ile kalp hastalığı ve kanser riski arasında ters bir ilişki olduğu bildirilmektedir (Kris-Etherton vd. 2002).

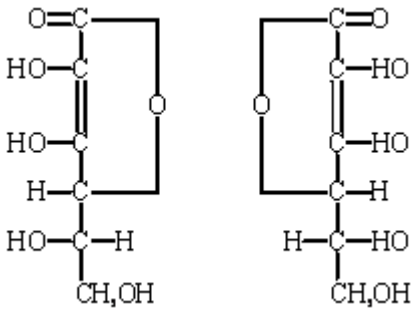
Flavonoidler, antioksidan aktivitelerini değişik yollarla göstermektedir. Zincir kırıcı etkileriyle bazı radikal türlerini doğrudan yakalama özellikleri vardır. Bununla birlikte α-tokoferol gibi; diğer antioksidanlara hidrojen vererek onları yeniden aktif hale getirmekte ve dolayısıyla lipit peroksidasyonunu önleyebilmektedir. Demir, bakır gibi bazı prooksidan metal iyonlarıyla kelat oluşturarak serbest radikal oluşumuna engel olabilmektedir. Flavonoidler, kanserin engellenmesinde antioksidan özellikleri dışında farklı şekillerde de etkili olabilmektedir. Bunlar arasında DNA'nın oksidatif zarardan korunması, mutajen genlerin oluşumunun engellenmesi, kanser oluşumunu teşvik eden enzimlerin ve karsinojenlerin aktivitesinin önlenmesi sayılabilmektedir (Kris-Etherton vd. 2002). Antioksidan aktivitelerine ek olarak flavonoidler; prostaglandin sentaz, lipoksigenaz ve siklogenaz gibi enzimleri inhibe ederler ve glutation-S-transferaz gibi detoksifiye edici enzimleri teşvik ederler (Lee vd.1995).

Flavonoidlerin, C vitamini ve E vitaminine göre 2–5 kat daha fazla serbest radikal yakalama aktivitesine sahip oldukları aktarılmaktadır (Toit vd. 2001). Yapılan bir çalışmada, yüksek flavonoid alımının akciğer kanserinden koruyucu etkiye sahip olduğu bildirilmektedir. Flavonoid alımındaki 20 mg/gün'lük bir artışın akciğer kanseri riskinde %10'luk bir azalma sağladığı aktarılmaktadır (Tang vd. 2009).

10000 erkek ve kadın üzerinde yapılan bir başka çalışmada da flavonoid alımıyla akciğer kanseri riskinin azaldığı bildirilmektedir. Bu grupta önemli bir flavonol kaynağı olan elma tüketimiyle akciğer kanseri görülme sıklığı arasında ters bir ilişki saptanmıştır (Vinson vd. 2001). Yapılan başka bir çalışmada ise flavonol, flavon ve flavanon alımıyla romatizma, tip 2 diyabet hastalığı, katarakt ve astım arasındaki ilişki 10000 erkek ve kadın üzerinde incelenmiş, sadece astım ile flavonoid alımı arasında ters bir ilişki olduğu belirlenmiştir (Knekt vd. 2002).

2.3.2 C Vitamini

Askorbik asit genellikle meyve ve sebzelerde bulunan ve beslenme açısından önem taşıyan bir bileşiktir. Antioksidan özelliğinden dolayı bazı gıdalara katkı maddesi olarak ilave edilmektedir (Adams ve Kimpe 2009). Şekil 2.5'de askorbik asidin stereoizomerleri görülmektedir.



L-askorbik asit D-askorbik asit

Şekil 2.5 Askorbik asidin stereoizomerleri

L-askorbik asit vitamin özelliğinin yanı sıra antioksidan etki göstermesi, bağışıklık sistemini uyarması, skorbüt hastalığını engellemesi nedeniyle önemli bir bileşiktir. Ayrıca damar sertleşmesi, kardiyovasküler hastalıklar ve çeşitli kanser türleri riskini azalttığı bildirilmektedir (Cvetkovic ve Jokanovic 2009).

Askorbik asidin ısıya ve çeşitli proses koşullarına duyarlı olduğu bildirilmektedir. Askorbik asit degradasyonu aerobik ve anaerobik yollarla gerçekleşmektedir. Bu parçalanmanın oksijen, ışık, pH, depolama süresi ve depolama sıcaklığından etkilendiği aktarılmaktadır (Tiwari vd. 2009).

L-askorbik asidin oksidasyonu sonucu oluşan L-dehidroaskorbik asit, L-askorbik asit gibi C vitamini aktivitesine sahiptir. Bu nedenle bu dönüşümün gerçekleşmesi vitamin kaybına neden olmamaktadır. Dehidroaskorbik asidin lakton halkası hidrolize olduğunda 2,3-diketogulonik asit oluşmakta ve vitamin aktivitesi yok olmaktadır. 2,3-diketogulonik asit dekarboksilasyona uğrayarak en sonunda furfurala kadar parçalanmaktadır. Furfuralın polimerize olarak esmer bileşikler oluşturduğu gibi

aminoasitlerle reaksiyona girerek enzimatik olmayan esmerleşme reaksiyonlarına da katıldığı bildirilmektedir (Shinoda vd. 2005).

Gıdalarla alınan nitratlar midede bakteriler tarafından nitrite dönüştürülmekte ve bunlar da aminlerle birleşerek nitrozaminleri oluşturmaktadırlar. Askorbik asit nitritle reaksiyona girerek onu nitrozoksitlere dönüştürmekte ve böylece mutajenik nitrozaminlerin genetik materyale olan zararını önlemektedir. Ayrıca C ve E vitamini kombinasyonunun güçlü bir nitrit yok edici olduğu bildirilmektedir (Lathia ve Blum 1991).

Günlük alınması önerilen C vitamini miktarının (RDA) kadınlar için 75 mg/gün iken erkekler için 90 mg/gün olduğu; kanser ve kardiyovasküler hastalıklar gibi hastalıklarda ise 120 mg/gün olarak alınması önerilmektedir (Toit vd. 2001).

2.4 Depolama Süresince Oluşan Kimyasal Esmerleşme Reaksiyonları

Depolama süresince gıdalarda enzimatik olmayan esmerleşme reaksiyonları gerçekleşmektedir. Bunlar; karamelizasyon, askorbik asit degradasyonu ve Maillard reaksiyonlarıdır. Karamelizasyon şekerlerin ısıl işleme uğraması sonucu oluşurken, askorbik asit degradasyonu oksidatif olarak gerçekleşmektedir. Maillard reaksiyonu ise amino grupları ile indirgen şekerler arasında oluşmaktadır. Maillard reaksiyonu 5-HMF oluşumuna sebep olmaktadır ve bu oluşum aminositlerle reaksiyona giren indirgen şekerlerin Amadori dönüşümünden sonra enolizasyona uğramalarıyla gerçekleşmektedir (Burdurlu ve Karadeniz 2003).

Maillard reaksiyonunun geri dönüşümlü olan ilk basamağında indirgen şekerdeki karbonil karbonu, proteinlerin amino grubundaki azot ile reaksiyona girmekte ve su kaybıyla beraber kapalı halka formundaki glikozilamin (Schiff Bazı) oluşmaktadır. İkinci basamağında oluşan glikozilamin 1-amino-1-deoksi-2-ketoza dönüşmektedir. Zayıf asidik koşullarda oluşan bu dönüşüm Amadori Dönüşümü olarak adlandırılmaktadır. Daha sonra ters Amadori dönüşümüne uğrayarak 2-aminoaldoz

oluşmaktadır. Reaksiyon ilerledikçe indirgen ve doymamış özellikte pek çok polikarbonil bileşiği meydana gelmektedir. Bu maddelerden α-dikarbonil bileşiklerinin aminoasitlerle reaksiyona girmesi sonucunda aldehit ve ketonlar oluşmaktadır. Strecker degradasyonu olarak adlandırılan bu reaksiyonda karbondioksit ve amonyak da meydana gelmektedir (Burdurlu ve Karadeniz 2002). Maillard reaksiyonunun son aşamasında şekerlerin dehidrasyonuyla furfural (5-Hidroksimetilfurfural, furfural) bileşikleri oluşmaktadır. Kompleks bir seri reaksiyonla aldol kondensasyonu ve polimerizasyonu sonucunda da kolloidal, çözünmeyen nitelikte melanoidin bileşikleri meydana gelmektedir (Yaylayan 1990).

HMF, Maillard reaksiyonunun yanı sıra asit ortamda şekerlerin parçalanması yoluyla da oluşabilmektedir. Malik, okzalik, tartarik ve süksinik asit gibi organik asitlerin şeker parçalanmasını katalize etmelerinden dolayı HMF oluşumuna neden oldukları bildirilmektedir (Shinohara vd. 1986).

Maillard reaksiyonu ve ürünlerinin oluşumu birçok faktörden etkilenmektedir. Bunların oksijen, sıcaklık, pH, süre, su aktivitesi gibi faktörler olduğu belirtilmektedir (Benjakul vd. 2005). Maillard reaksiyonunun gerçekleşmesi için en uygun koşullar; normal nem içeriğinde 50 °C'nin üzeri ve pH 4–7 aralığıdır (Ramirez-Jimenez vd. 2001). Maillard reaksiyonu su aktivitesinin 0.6–0.7 olduğu gıdalarda maksimum hızda gerçekleşmektedir (Eskin 1990).

Maillard reaksiyonuna etki eden faktörlerden birisi ortamın su aktivitesi değeridir. Bu konuyla ilgili yapılan çalışmalar genel olarak düşük ve yüksek a_w değerlerindeki ortamlarda Maillard reaksiyonunun yavaşladığını ortaya koymaktadır. Düşük su aktivitesindeki gıdalarda viskozitenin artması Maillard reaksiyonunun oluşumunu inhibe etmekte buna karşılık yüksek su aktivitesi değerlerindeki gıdalarda substrat derişimi azalmakta ve reaksiyon hızı düşmektedir (Buera vd. 1987).

Maillard reaksiyonunun, sıcaklık artışına bağlı olarak hızlandığı bildirilmekte ve her 10°C'lik sıcaklık artışının Maillard reaksiyon hızını 4 misli arttırdığı bildirilmektedir (Eskin 1990). Esmerleşme üzerine sıcaklık kadar depolama süresinin de etkili olduğu ve

depolama süresi arttıkça Maillard reaksiyonundan kaynaklanan esmerleşmenin de arttığı aktarılmaktadır (Toribio ve Lozano 1984).

Maillard reaksiyonuna metal iyonlarının etkisi ise ovalbumin-glukoz sisteminde meydana gelen esmerleşmede incelenmiş ve Na^{+2}, Fe^{+2} ve Fe^{+3} iyonlarının reaksiyonu hızlandırdığı görülmüştür (Eskin 1990).

Şekerlerin esmerleşme reaksiyonlarına girme önceliklerinin pH değerine bağlı olduğu bildirilmektedir. Nitekim, pH 6.0'da glukoz fruktozdan daha hızlı reaksiyona girerken, pH'nın 6.0'dan düşük olması durumunda fruktozun glukozdan daha aktif olduğu bildirilmektedir (Buera vd. 1987).

Maillard reaksiyonu sonucunda gıdalarda antimikrobiyal (Einarsson 1987) ve antioksidatif (Shaker vd. 1995) özelliklere sahip bileşiklerin oluştuğu aktarılmaktadır. Maillard reaksiyonun en önemli negatif sonuçlarından biri reaksiyona katılan proteinlerdeki kayıptır (O'brien 1996). Bununla birlikte kahve, çay, bira ve ekmek gibi gıdalarda tat, koku ve rengin istenen düzeye gelmesi için gerçekleşmesi istenen bir reaksiyondur (Arnoldi vd. 1988).

Maillard reaksiyonu sonucunda oluşan ürünlerin (özellikle melanoidinlerin) oksijen radikalini yakalayarak ve metallerle kelat oluşturarak antioksidan aktivite gösterdikleri bildirilmektedir. Yapılan bir çalışmada glukoz ve histidinin ısıtılmasıyla gerçekleştirilen Maillard reaksiyonu sonucu oluşan ürünlerin peroksil radikallerini yakalayarak antioksidan aktivite gösterdikleri belirlenmiştir (Yılmaz ve Toledo 2005).

5-HMF ve furan bileşiklerinin insan sağlığına etkileri uzun süredir araştırmaların konusu olmuştur. HMF' nin denek farelerde kolon kanserinde etkili olduğu, DNA yapısını, hücrenin enzim aktivitesini ve karaciğer fonksiyonlarını bozduğunu gösteren araştırma sonuçları bulunmaktadır. Ayrıca bu bileşiğin göz, solunum sistemi, deri ve mukozaya karşı tahriş edici etki gösterdiği bildirilmektedir (Janzowski vd. 2000).

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1 Materyal

Bu çalışmada, Dimes A. Ş.'den karton kutu (1 L) ambalajlarda temin edilen ayva nektarları kullanılmıştır. Nektarlar 4 farklı sıcaklıkta (5°, 20°, 30° ve 40 °C) 9 ay depolanmış ve 1 ay aralıklarla alınan örneklerde aşağıdaki analizler gerçekleştirilmiştir. Deneme 2 tekerrürlü ve 2 paralelli olarak yürütülmüştür. Temin edilen nektarların meyve oranı en az % 50'dir.

3.2 Yöntem

3.2.1 Çözünür kuru madde tayini

Ayva nektarlarında suda çözünür kuru madde miktarı Abbe refraktometresi (NOW, Nippon Optical Work, Tokyo, Japonya) ile 20 °C sıcaklıkta belirlenmiş ve sonuçlar briks derecesi (Bx°) olarak ifade edilmiştir (Anonymous 1991).

3.2.2 pH değeri tayini

Ayva nektarlarının pH değerleri, ayva nektarı ile saf su (1:1) karıştırıldıktan sonra pH metre (Consort P407, Schott Gerate, Belçika) ile belirlenmiştir.

3.2.3 Reflektans kolorimetresi ile renk ölçümü

Ayva nektarı örneklerinin rengi, Minolta CR-300 (Osaka, Japan) reflektans kolorimetresi kullanılarak belirlenmiştir. Kolorimetre cihazı her kullanım öncesi beyaz seramik plakaya karşı (L = 9.26, a = +0.13, b = +1.71) standardize edilmiştir. CIE-L*a*b* renk sistemine göre; L değeri parlaklık/aydınlık, a değeri kırmızı/yeşil, b ise sarı/mavi koordinatlarını göstermektedir. Ayrıca renk yoğunluğunu yansıtan C (kroma) ile renk tonunu gösteren h (hue) değerleri de belirlenmiştir. Her tekerrür için 2 ölçüm alınmıştır (Anonymous 1996a).

3.2.4 Titrasyon asitliği tayini

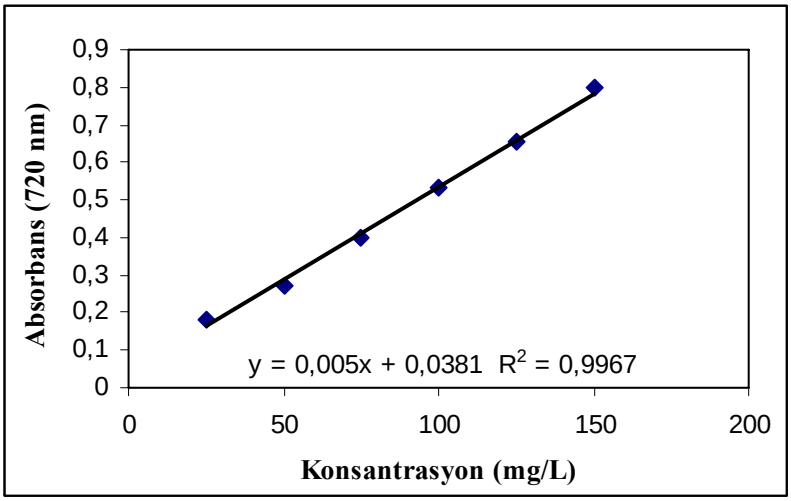
Titrasyon asitliği, pH metre ile izlenen titrasyonla saptanmıştır. Bu amaçla örnekler pH 8.1'e gelene kadar 0.1 N NaOH çözeltisi ile titre edilmiş ve harcanan baz çözeltisi miktarından titrasyon asitliği (g malik asit/100mL olarak) hesaplanmıştır (Anonymous 1996b).

3.2.5 Toplam fenolik madde tayini

Ayva nektarında toplam fenolik madde ekstraksiyonu Shahidi vd. (2001) tarafından önerilen yönteme göre yapılmıştır. Buna göre ayva nektarından 3g örnek alınmıştır. Üzerine 10 mL %70'lik metanol ilave edilip çalkalayıcıda 20 dk karıştırıldıktan sonra 4000 rpm'de 15 dk sanrifüj edilmiştir. Üst faz rotary balonuna aktarılmış ve 45 °C'de tamamen kuruyana kadar evapore edilmiştir. Rotary balonu saf metanolle yıkanarak 25 mL'ye tamamlanmıştır. Ekstraktlar filtre kağıdından süzülmüş ve elde edilen filtratlar analiz için kullanılmıştır.

Ayvada toplam fenolik madde miktarı, Kaur ve Kapoor (2002) tarafından önerilen spektrofotometrik yönteme göre belirlenmiştir. Yöntemin prensibi, fenolik bileşiklerin bazik ortamda Folin-Cioceltau çözeltisi ile mavi renk oluşturmasına dayanmaktadır. (Tanner ve Brunner 1979).

Analiz için 0.5 mL filtrat üzerine 7 mL damıtık su ile 0.5 mL Folin-Ciocalteu çözeltisi ilave edilip karıştırılmış ve 3 dk bekletilmiştir. Süre sonunda 2 mL % 20'lik Na_2CO_3 çözeltisi eklenip karıştırılmış ve 25 °C su banyosunda 1 saat bekletilen örneklerin absorbans değerleri UV-VIS spektrofotometrede (Unicam, İngiltere) 720 nm dalga boyunda belirlenmiştir. Sonuçlar, mg GAE/L olarak ifade edilmiştir. Standart gallik asit eğrisi Şekil 3.1'de görülmektedir.

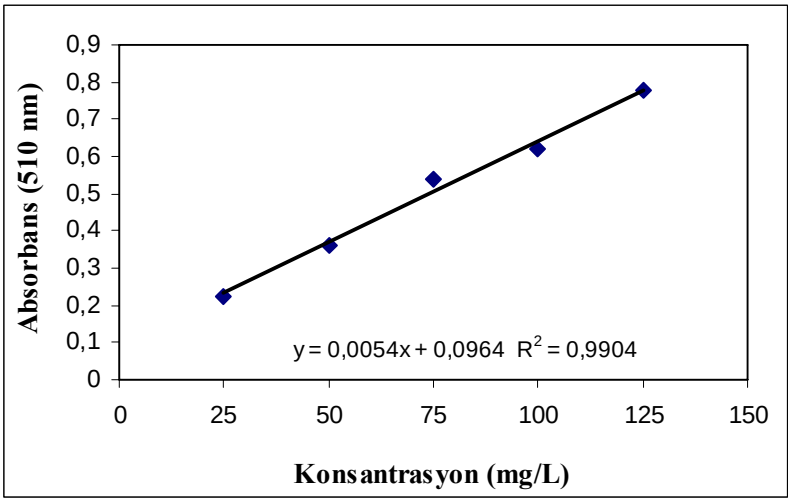


Şekil 3.1 Standart gallik asit eğrisi

3.2.6 Flavonoid madde tayini

Ayva nektarında flavonoid madde ekstraksiyonu, toplam fenolik madde ekstraksiyonun da olduğu gibi, Shahidi vd. (2001) tarafından önerilen yönteme göre yapılmıştır.

Ayva nektarında flavonoid miktarı Zhishen vd. (1999) and Dewanto vd. (2002) tarafından önerilen yönteme göre spektrofotometrik olarak belirlenmiştir. Analiz için 1 mL filtrat üzerine 5 mL damıtık su ve 0.3 mL %5'lik $NaNO_2$ çözeltisi ilave edilip karıştırıcıda karıştırılmış ve 5 dk bekletilmiştir. Süre sonunda 0.6 mL %10'luk $AlCl_3.6H_2O$ çözeltisi ilave edilip karıştırılmış ve 5 dk beklenmiştir. Daha sonra 2 mL 1M NaOH eklenip saf suyla 10 mL'ye tamamlanmıştır. UV-VIS spektrofotometrede (Unicam, İngiltere) 510 nm dalga boyunda absorbansı belirlenmiştir. Sonuçlar, mg kateşin/L olarak ifade edilmiştir. Standart kateşin eğrisi Şekil 3.2'de görülmektedir.



Şekil 3.2 Standart kateşin eğrisi

3.2.7 Antioksidan madde ekstraksiyonu

Ayva nektarında antioksidan madde ekstraksiyonu Dewanto vd. (2002)'e göre yapılmıştır. Buna göre; 12.5 g ayva nektarı 25 mL % 80'lik aseton ile 15 dk çalkalayıcıda karıştırılıp kaba filtreden süzülmüştür. Daha sonra filtre üzerinde kalan filtre keki alınıp üzerine 25 mL %80'lik aseton ilave edilip 15 dk daha çalkalayıcıda karıştırılmış ve süzülmüştür. Elde edilen filtratlar içerisindeki asetonun %90'ı uzaklaşıncaya kadar döner buharlaştırıcıda 45 °C 'de buharlaştırılmıştır. Ekstrakt % 80'lik aseton ile 10 mL'ye tamamlanarak analiz süresine kadar -26 ºC' de depolanmıştır.

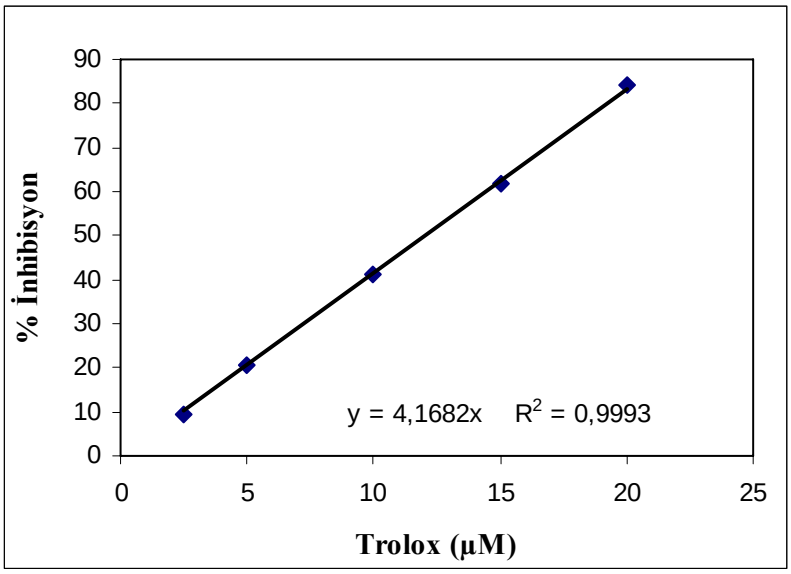
3.2.8 Antioksidan aktivite analizi

Ayva nektarlarında antioksidan aktivitenin belirlenmesinde TEAC (Trolox equivalent antioxidant activity) ve DPPH (2,2-diphenyl-1-pcyrylhydrazyl) yöntemlerinden yararlanılmıştır.

3.2.8.1 TEAC yöntemi ile antioksidan aktivitenin belirlenmesi

Ayva nektarlarında antioksidan aktivite Re vd. (1999) tarafından önerilen Troloks eşdeğeri antioksidan kapasite (TEAC) yöntemine göre belirlenmiştir. Bu yöntemin

prensibi; 2,2'-azinobis(3-etilbenzothiazolin–6-sülfonik asit) (ABTS) ile potasyum persülfatın ($K_2S_2O_8$) oksidasyon reaksiyonu sonucu oluşturulan ABTS radikalinin ($ABTS^{*+}$), ortama ilave edilen antioksidan maddelerle inhibisyonuna dayanmaktadır. Buna göre 1 mL radikal çözeltisi ile farklı konsantrasyonlardaki örnek miktarı karıştırılmakta ve 734 nm dalga boyunda 6 dk boyunca absorbans değerindeki azalma ölçülmektedir. Radikalin indirgenmesi absorbans değerinin yüzde inhibisyonu olarak ifade edilmektedir. 1 g/L konsantrasyonundaki antioksidan bileşik ile aynı inhibisyon yüzdesini veren Troloks'un konsantrasyonu hesaplanmaktadır. Ayva nektarlarının antioksidan aktivite değerleri µmol Troloks/100g cinsinden ifade edilmiştir. Farklı konsantrasyonlardaki standart Troloks (6-hydroxy–2,5,7,8-tetramethychroman–2-carboxylic acid) çözeltilerinden hazırlanan inhibisyon eğrisi Şekil 3.3'de görülmektedir.

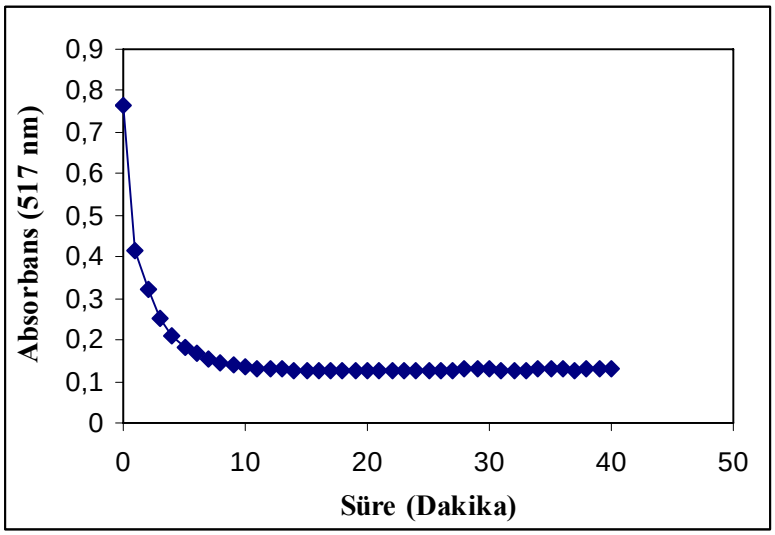


Şekil 3.3. $ABTS^{*+}$ radikalinin Troloks standardına ait % inhibisyon eğrisi

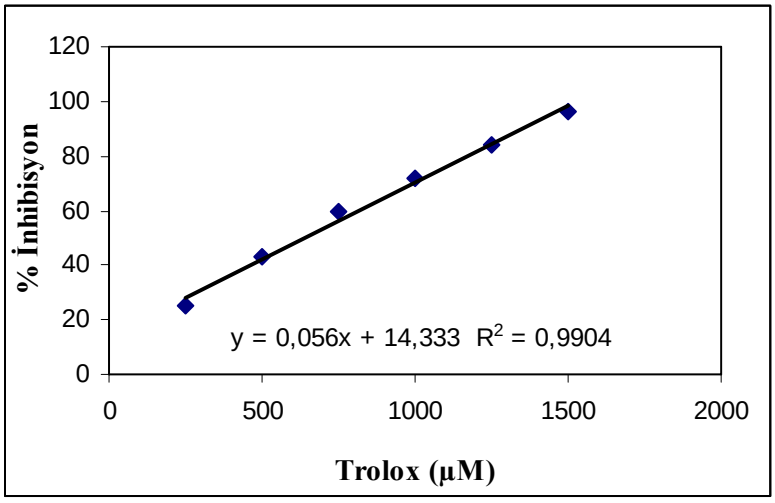
3.2.8.2 DPPH yöntemi ile antioksidan aktivitenin belirlenmesi

Bu yöntemde; 24 mg/L konsantrasyonunda hazırlanan DPPH* radikali (2,2-diphenyl-1-pcyrylhydrazyl) ortamda bulunan hidrojen verici bileşikler ile hidrazine indirgenmekte ve böylece DPPH* çözeltisinin menekşe rengi sarıya dönmektedir. Rengin açılması DPPH* radikal çözeltisinin absorbansındaki azalışın 517 nm'de ölçülmesiyle belirlenmektedir. Radikalin indirgenmesi absorbans değeri sabitlenene kadar devam etmektedir, bu araştırmada bu süre 30 dakika olarak belirlenmiştir. Ayva nektarı

ekstraktı ilave edilen DPPH* radikal çözeltisinin absorbans değerindeki değişimi gösteren eğri Şekil 3.4'de gösterilmektedir. Bu araştırmada sonuçlar; aynı inhibisyonu gösteren Troloks konsantrasyonunu ifade eden µmol Troloks eşdeğeri (TE)/100 g şeklinde hesaplanmıştır. Troloks standardına ait inhibisyon eğrisi Şekil 3.5'de gösterilmektedir (Zhang ve Hamauzu 2004, Thaipong vd. 2006).



Şekil 3.4 Ayva nektarı ekstraktı ilavesinden sonra DPPH* radikalinin absorbansındaki değişim

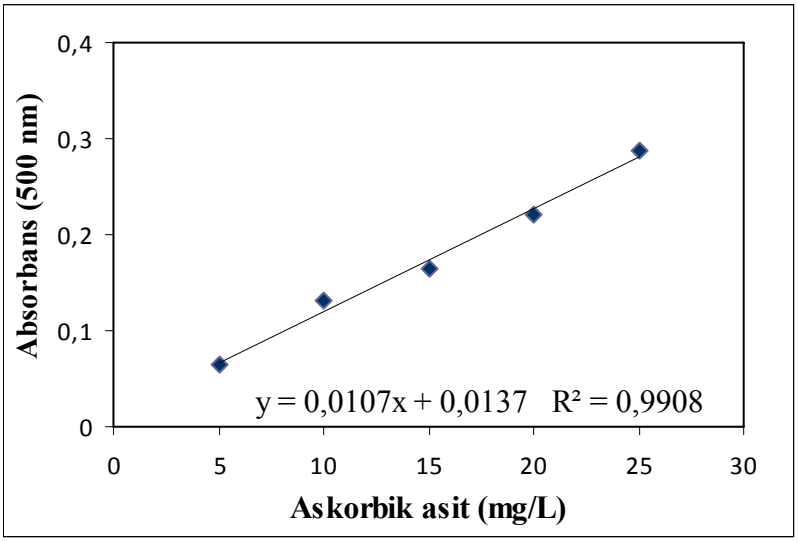


Şekil 3.5 DPPH* radikalinin Troloks standardına ait % inhibisyon eğrisi

3.2.9 C vitamini tayini

Ayva nektarında L-askorbik asit miktarı spektrofotometrik yönteme göre belirlenmiştir (Freed 1966). Yöntemin prensibi; L-askorbik asidin 2,6-diklorofenolindofenolü indirgeyerek rengini gidermesidir. Buna göre askorbik asit, ortama ilave edilen 2,6-diklorofenolindofenolü indirgemekte geri kalan indirgenmemiş 2,6-diklorofenolindofenol ksilenle ekstrakte edilip 500 nm'de absorbans değeri belirlenmektedir. Bu yolla örnekteki L-askorbik asit miktarı saptanmaktadır.

Analiz için 5 g ayva nektarı metafosforik asit ile 25 mL'ye tamamlanıp filtre edilmiştir. 5 mL filtrata 5 mL asetat tamponu ve 1 mL boya çözeltisi (2,6-diklorofenolindofenol) ilave edilip karıştırılmıştır. Üzerine 10 mL ksilen eklenip 4000 rpm'de 2dk santrifüj edilmiştir. Üstteki kısım 500 nm'de ksilene karşı okunmuştur. Şahit için aynı işlemler filtrat yerine metafosforik asit çözeltisi koyularak yapılmıştır. Standart askorbik asit eğrisi Şekil 3.6' da görülmektedir.



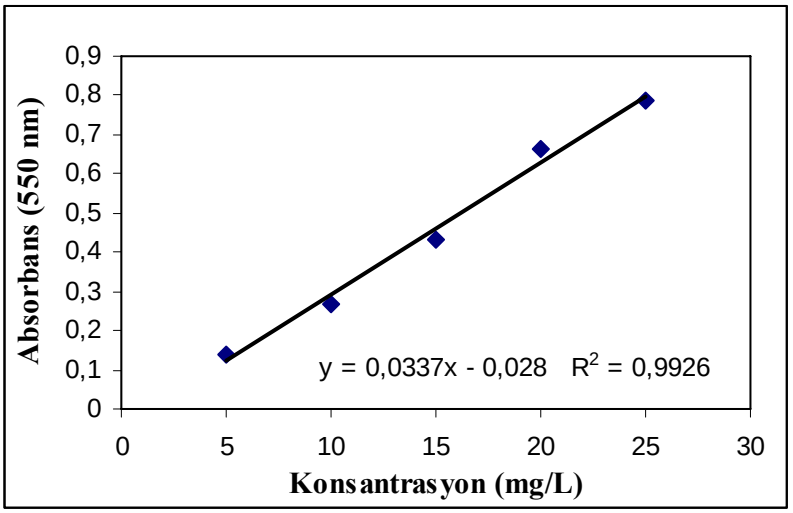
Şekil 3.6 Standart askorbik asit eğrisi

3.2.10 Hidroksimetil furfural (HMF) tayini

Ayva nektarında depolama süresince oluşan HMF miktarı Anonymous (1984)'e göre belirlenmiştir. Yöntem, HMF'nin barbitürik asit ve p-toluidin ile kırmızı renkli bileşikler oluşturması esasına dayanmaktadır. Zayıf alkali ortamda gerçekleşen bu analizde oluşan kırmızı rengin koyuluğu, HMF miktarına bağlı olarak değişmektedir.

HMF analizinde; ayva nektarlarından 10 mL örnek beherlere alınmış ve kırmızı turnusol kağıdının maviye dönüşmesini sağlayacak kadar sodyumbikarbonat ($NaHCO_3$) ilave edilerek ortam pH'sı alkali hale getirilmiştir. Daha sonra bu örneklere 2'şer mL carrrez I ve carrez II çözeltilerinden ilave edilmiş sonra saf suyla 100 mL'ye tamamlanmış ve kaba filtre kağıdından süzülmüştür.

İki ayrı tüpe 2 şer mL filtrat, 5 er mL p-toluidin ve tüplerin birincisine 1 mL saf su diğerine de 1 mL barbitürik asit ilave edilmiştir. Şahit olan birinci tüp ile örneği temsil eden ikinci tüpün absorbansları 550 nm'de okunduktan sonra aradaki fark HMF miktarlarının belirlenmesinde kullanılmıştır. Standart HMF eğrisi Şekil 3.7'de görülmektedir.



Şekil 3.7 Standart HMF eğrisi

3.2.11 Tepkime kinetiğinin hesaplanması

Ayva nektarlarında zamana karşı HMF oluşumu ve L-askorbik asit degradasyonuna ait grafiklerin determinasyon katsayısı değerleri karşılaştırıldığında HMF oluşumunun sıfırıncı dereceden, L-askorbik asit degradasyonunun ise birinci dereceden tepkime kinetiğine göre geliştiği belirlenmiştir.

3.2.12 Aktivasyon enerjisinin hesaplanması

Bir reaksiyonun, reaksiyon hızının sıcaklığa bağlı olarak hangi düzeyde değiştiğini gösteren aktivasyon enerjisinin hesaplanması için Arrhenius eşitliği kullanılmıştır (Labuza ve Riboh 1982).

$$k = k_{0*} e^{-Ea/RT}$$

k: Reaksiyon hız sabiti
k_0: Frekans faktörü
E_a: Reaksiyonun aktivasyon enerjisi (J mol^{-1})
R: Gaz sabiti (8.314 j mol^{-1} K^{-1})
T: Mutlak sıcaklık (°K)

Reaksiyona ait ln k değerleri 1/T'ye karşı grafiğe aktarılmış ve elde edilen doğrunun eğimi –Ea/R'ye eşit olduğundan, eğrinin eğimi gaz sabiti değeri ile çarpılarak aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır.

3.2.13 Q_{10} ve t ½ değerlerinin hesaplanması

Q_{10} değeri bir reaksiyonda sıcaklığın 10 °C artması halinde reaksiyon hızının kaç kat arttığını göstermektedir ve aşağıda verilen eşitlikten yararlanılarak hesaplanmıştır (Lazbuza ve Schmidl 1985).

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

k_1: Reaksiyonun T_1 sıcaklığındaki hızı

k_2: Reaksiyonun T_2 sıcaklığındaki hızı

Yarılanma süresi ($t_{½}$) de aşağıdaki denklemden yararlanılarak belirlenmiştir.

$$t_{½} = \ln 2/k$$

$t_{½}$: Yarılanma süresi

k : Hız sabiti

3.2.14 İstatistiksel analiz

Tüm analizler 2 tekerrürlü olarak yapılmış ve sonuçlar aritmetik ortalama ± ortalamanın standart hatası şeklinde verilmiştir. Ayva nektarında belirlenen genel özellikler (pH, °Bx, titrasyon asitliği), L-askorbik asit, HMF oluşumu, toplam fenolik madde, flavonoid madde, antioksidan aktivite ve renk parametreleri (L*, a*, b*, C, h) faktöriyel düzeyde varyans analizi tekniği ile değerlendirilmiştir. Ortalamalar arasındaki farklılıklar Duncan çoklu karşılaştırma testi ile belirlenmiştir.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1 Ayva Nektarının Farklı Sıcaklıklarda Depolanması Süresince Bazı Genel Özelliklerinin Değişimi

Ayva nektarları 9 ay boyunca 5°, 20°, 30° ve 40 °C'de depolanmış ve briks, pH ve titrasyon asitliği değerleri belirlenmiştir. Depolama başlangıcında 13.2 olan briks değeri her dört sıcaklıkta 9 ay sonunda yine 13.2 olarak saptanmış ve değişim olmadığı gözlenmiştir.

Ayva nektarları ile ilgili bir araştırmaya rastlanmamış olup, daha çok meyvesi ile ilgili çalışmalar bulunmaktadır. Yapılan çalışmalarda ayvanın briks değerlerinin 12.17-16.13 (Suqiyama vd. 1991), 14.10-14.70 (Tekintaş vd. 1991), 12.17-16.13 (Şen vd. 1993) ve 13.75-15.80 (Ercişli vd. 1999) olduğu bildirilmektedir.

Ayva nektarlarının 9 ay depolanması süresince belirlenen pH değerleri Çizelge 4.1'de verilmiştir. Ayva nektarlarındaki pH değişimi için yapılan varyans analizi sonucunda depolama süresi ile sıcaklık arasındaki interaksiyon istatistiksel açıdan önemli bulunmuştur ($p<0.01$). Depolama başlangıcındaki pH değerleri 3.17 olup, 9 ay sonunda 5°, 20°, 30° ve 40 °C sıcaklıklarda sırasıyla 3.08, 3.06, 3.08 ve 3.05 olarak belirlenmiştir. Değişimin depolama süresi dikkate alındığında 5° ve 20 °C sıcaklıklarda 4. aydan itibaren, 30° ve 40 °C sıcaklıklarda ise 5. aydan itibaren istatistiksel açıdan önemli olduğu gözlenmiştir ($p<0.01$).

Şen vd. (1993) Tirebolu ilçesindeki ayvaların pH değerlerini 3.06-3.30, Ercişli vd. (1999) ise Erzurum iline ait ayva çeşitlerinin pH değerlerini 3.79-4.06 olarak belirlemişlerdir.

Ayva nektarlarının 9 ay boyunca depolanması süresince belirlenen titrasyon asitliği değerleri Çizelge 4.2'de görülmektedir. Depolama başlangıcında 0.42 g/100mL olan titrasyon asitliği değeri 9 ay sonunda 5°, 20°, 30° ve 40 °C sıcaklıklarda sırasıyla 0.45, 0.44, 0.46 ve 0.47 g/100mL olarak belirlenmiş ve değişim istatistiksel açıdan önemli bulunmuştur ($p<0.01$).

Çizelge 4.1 Ayva nektarının farklı sıcaklıklarda depolanması süresince pH değişimi

Depolama Süresi (ay)	Sıcaklık (°C)											
	5			20			30			40		
0	3.17±0.01	A*	a**	3.17±0.01	A	a	3.17±0.01	A	a	3.17±0.01	A	a
1	3.18±0.01	A	a	3.18±0.00	A	a	3.14±0.01	A	ab	3.15±0.01	A	a
2	3.18±0.01	A	a	3.18±0.01	A	a	3.18±0.01	A	a	3.18±0.01	A	a
3	3.15±0.00	A	ab	3.16±0.01	A	ab	3.16±0.01	A	ab	3.15±0.00	A	a
4	3.12±0.00	A	bc	3.13±0.03	A	b	3.15±0.01	A	ab	3.14±0.00	A	a
5	3.10±0.01	A	cd	3.04±0.00	B	c	3.05±0.00	B	c	3.04±0.01	B	b
6	3.04±0.01	BC	e	3.03±0.01	C	c	3.12±0.01	A	b	3.07±0.04	B	b
7	3.05±0.01	B	e	3.04±0.00	B	c	3.16±0.02	A	ab	3.05±0.01	B	b
8	3.08±0.00	B	de	3.06±0.00	B	c	3.14±0.00	A	ab	3.06±0.00	B	b
9	3.08±0.00	A	cde	3.06±0.00	A	c	3.08±0.01	A	c	3.05±0.01	A	b
% değişim	- 2.84			-3.47			-2.84			-3.79		

* : Aynı satırda yer alan farklı büyük harfler depolama sıcaklığına göre farkın önemli olduğunu göstermektedir ($p<0.01$).

** : Aynı sütunda yer alan farklı küçük harfler depolama süresince farkın önemli olduğunu göstermektedir ($p<0.01$).

Çizelge 4.2 Ayva nektarının farklı sıcaklıklarda depolanması süresince titrasyon asitliği değişimi (g malik asit/100mL)

Depolama Süresi (ay)	Sıcaklık (°C)											
	5			20			30			40		
0	0.42±0.00	A*	c**	0.42±0.00	A	c	0.42±0.00	A	d	0.42±0.00	A	e
1	0.43±0.01	A	bc	0.43±0.00	A	bc	0.43±0.00	A	cd	0.43±0.00	A	de
2	0.43±0.00	A	bc	0.43±0.00	A	bc	0.44±0.00	A	bc	0.44±0.01	A	cd
3	0.43±0.00	B	bc	0.45±0.01	A	a	0.43±0.00	B	cd	0.45±0.00	A	bc
4	0.44±0.01	B	ab	0.44±0.01	B	ab	0.43±0.00	B	cd	0.47±0.01	B	a
5	0.44±0.01	A	ab	0.44±0.01	A	ab	0.45±0.01	A	ab	0.45±0.00	A	bc
6	0.43±0.00	B	bc	0.43±0.00	B	bc	0.44±0.01	B	bc	0.46±0.00	A	ab
7	0.43±0.00	B	bc	0.44±0.00	B	ab	0.44±0.00	B	bc	0.46±0.01	A	ab
8	0.44±0.01	B	ab	0.44±0.00	B	ab	0.45±0.01	B	ab	0.47±0.01	A	a
9	0.45±0.01	BC	a	0.44±0.00	C	ab	0.46±0.01	AB	a	0.47±0.00	A	a
% değişim	+ 7.14			+4.76			+9.52			+11.90		

* : Aynı satırda yer alan farklı büyük harfler depolama sıcaklığına göre farkın önemli olduğunu göstermektedir ($p<0.01$).

** : Aynı sütunda yer alan farklı küçük harfler depolama süresince farkın önemli olduğunu göstermektedir ($p<0.01$).

Yapılan çalışmalarda çeşitli ayvaların titrasyon asitliği değerlerinin % 0.60-1.29 (Suqiyama vd. 1991), % 0.81-1.29 (Şen vd. 1993) ve % 0.79-2.06 (Ercişli vd. 1999) arasında olduğu bildirilmektedir.

4.2 Ayva Nektarının Farklı Sıcaklıklarda Depolanması Süresince Toplam Fenolik Madde İçeriğindeki Değişim

Ayva nektarının farklı sıcaklıklarda depolanması süresince toplam fenolik madde içeriğindeki değişim Çizelge 4.3'de verilmiştir. Depolamayla ayva nektarlarının toplam fenolik madde miktarlarının azaldığı görülmektedir.

Ayva nektarlarının depolama başlangıcındaki toplam fenolik madde değerleri 780.4 mg GAE/L olarak saptanmış olup, depolama sonundaki değerler 5°, 20°, 30° ve 40 °C sıcaklıklarda sırasıyla 669.2, 605.0, 559.3 ve 450.8 mg GAE/L olarak belirlenmiştir. Fenolik madde içeriğinde gözlenen azalmaya sürenin etkisi 5 °C'de 3. aydan, 20°, 30° ve 40 °C'lerde ise başlangıçtan itibaren istatistiksel açıdan önemli bulunmuştur ($p<0.01$). Bu değişime sıcaklığın etkisi incelendiğinde; fenolik madde içeriğindeki azalmanın 40 ºC'de 1. aydan, 30 ºC'de 2. aydan ve 20 ºC'de ise 3. aydan itibaren 5 ºC'de depolanan örneklere göre önemli düzeyde farklı olduğu saptanmıştır. Saptanan kayıpların sıcaklık artışıyla birlikte çok kısa sürede gerçekleştiği görülmektedir. En fazla kayıp % 42.24 ile 40 °C'de depolanan örneklerde belirlenmiş olup, istatistiksel olarak diğer sıcaklıklara göre önemli farklılık göstermektedir. Depolama süresince fenolik maddelerdeki bu azalmanın; fenolik maddelerin polimerize olmalarından (Wang vd. 2000, Pacheco-Palencia vd. 2008) kaynaklanabileceği düşünülmektedir.

Ayvanın fenolik içeriği ile ilgili birçok araştırma bulunmaktadır. Portekiz'e ait 7 farklı ayva çeşidinin fenolik profilinin araştırıldığı bir çalışmada ayvanın pulp kısmının 11.7-268.3 mg/kg, kabuk kısmının ise 243.5-1738.6 mg/kg toplam fenolik madde içerdiği belirlenmiştir (Silva vd 2002a). Silva vd.(2002a)'nin bulgularıyla bu çalışmada belirlenen ayva nektarlarındaki toplam fenolik madde içerikleri benzerlik göstermektedir.

Bu çalışmayla uyumlu olmayan sonuçlar da bulunmaktadır. Nitekim, Hamauzu vd. (2005) ayvada toplam fenolik madde miktarını 3027 mg kateşin/kg olarak, Karadeniz vd. (2005) ise 2823-4306 mg kateşin/kg olarak belirlemişlerdir.

Çizelge 4.3 Ayva nektarının farklı sıcaklıklarda depolanması süresince toplam fenolik madde içeriğindeki değişim (mg GAE/L)

Depolama Süresi (ay)	Sıcaklık (°C)											
	5			20			30			40		
0	780.4±8.78	A*	a**	780.4±8.78	A	a	780.4±8.78	A	a	780.4±8.78	A	a
1	755.0±1.66	A	a	729.2±0.83	AB	b	731.7±5.00	AB	b	718.3±3.33	B	b
2	758.3±3.33	A	a	745.0±1.67	AB	b	720.0±20.00	B	b	682.5±0.84	C	c
3	718.3±6.67	A	b	689.2±7.50	B	c	667.5±4.16	B	c	627.6±24.20	C	d
4	711.7±1.66	A	bc	666.7±6.67	B	cd	666.7±1.67	B	c	577.5±0.84	C	e
5	691.7±3.33	A	bcd	663.3±3.33	AB	cde	658.3±3.33	B	c	554.2±0.83	C	ef
6	711.7±8.34	A	bc	657.5±4.16	B	de	655.0±1.67	B	cd	561.7±1.67	C	ef
7	699.2±4.17	A	bcd	646.7±1.67	B	de	627.5±0.83	B	d	532.5±0.84	C	f
8	683.3±8.34	A	cd	663.3±1.66	B	ef	595.8±10.80	C	e	493.5±16.10	D	g
9	669.2±5.82	A	d	605.0±1.66	B	f	559.3±5.62	C	f	450.8±0.10	D	h
% değişim	-14.26			-22.48			-28.34			-42.24		

* : Aynı satırda yer alan farklı büyük harfler depolama sıcaklığına göre farkın önemli olduğunu göstermektedir ($p<0.01$).

** :Aynı sütunda yer alan farklı küçük harfler depolama süresince farkın önemli olduğunu göstermektedir ($p<0.01$).

Toplam fenolik maddenin farklı meyve sularında depolama süresince azaldığına ilişkin birçok araştırma bulunmaktadır. Örneğin, 6 ay boyunca farklı sıcaklıklarda depolanan portakal suyu örneklerinin toplam fenolik madde içeriklerinin Folin-Cioceltau yöntemiyle tayin edildiği ve toplam fenolik madde içeriğinde 4 ay sonunda 18°, 28° ve 38 °C'de sırasıyla % 7, % 11 ve % 20'lik azalma olduğu aktarılmaktadır. Ancak 6 ay sonunda örneklerin toplam fenolik miktarlarında artış saptanmış ve bunun nedeni depolama süresince oluşan ve Folin-Cioceltau ile reaksiyon verebilen bazı bileşiklere bağlanmıştır (Klimczak vd. 2007).

Başka bir çalışmada ise elma konsantrelerinin oda sıcaklığında 10 aylık depolanmasında ortaya çıkan kayıp oranının fenolikten fenoliğe değiştiği ve % 1.7-45.9 arasında olduğu bildirilmektedir. Kayıp oranları floretin glikozit için % 5.9, klorojenik asit için % 14.2, floridzin için % 20.4, epikateşin için % 55.5 ve p-kumarik asit için ise % 61 olarak saptanmıştır (Karadeniz 1994).

Ayrıca toplam fenolik maddelerin depolama süresince arttığına ilişkin çalışmalar da bulunmaktadır. Örneğin; 5° ve 10 °C'de 14 gün depolanan çilek örneklerinin toplam

fenolik madde içerikleri artarken, 0 °C'de depolanan örneklerde ise önemli bir değişim olmadığı saptanmıştır (Ayala-Zavala vd. 2004). Başka bir çalışmada ise 5 farklı meyve suyunun 29 gün 4 ºC'de depolanmaları sonucunda toplam fenolik madde miktarlarında kızılcıkta % 7, çilekte % 7, kirazda % 18, yaban mersininde % 18 ve narda % 21 oranında artış olduğu bildirilmektedir (Piljac-Zegarac vd. 2009).

Ayva nektarlarının depolama süresince toplam fenolik madde miktarlarındaki değişim grafikleri EK 1 (Şekil 1)'de görülmektedir.

4.3 Ayva Nektarının Farklı Sıcaklıklarda Depolanması Süresince Flavonoid Madde İçeriğindeki Değişim

Ayva nektarının farklı sıcaklıklarda depolanması süresince flavonoid madde içeriğindeki değişim Çizelge 4.4'de görülmektedir. Buna göre depolama süresiyle ayva nektarlarının flavonoid madde miktarlarının azaldığı görülmektedir. Ayva nektarlarındaki flavonoid madde miktarındaki değişim için yapılan varyans analizi sonucunda depolama süresi ile sıcaklık arasındaki interaksiyon istatistiksel açıdan önemli bulunmuştur ($p<0.01$).

Ayva nektarlarındaki flavonoid madde miktarı depolama başlangıcında 166.8 mg kateşin/L olarak belirlenmiştir. Karadeniz vd. (2005) farklı ayva çeşitlerinin flavonoid içeriğinin 1198-2115 mg kateşin/kg olduğunu belirlemişlerdir. Karadeniz vd.(2005)'nin bulgularıyla bu çalışmada elde edilen bulgular uyum göstermemektedir.

Ayva nektarlarının 9 ay depolama sonundaki flavonoid değerleri 5°, 20°, 30° ve 40 °C sıcaklıklarda sırasıyla 145.5, 125.2, 122.1 ve 109.0 mg kateşin/L olarak belirlenmiştir. Flavonoid madde içeriğindeki bu azalma; 5 °C'de 4 ve 9. aylar arasında önemli değilken, 20°, 30° ve 40°C'lerde başlangıçtan itibaren süre etkisi istatistiksel açıdan önemli bulunmuştur ($p<0.01$). En fazla kayıp % 34.69 ile 40 °C'de depolanan nektarlarda belirlenmiş olup, bunu sırasıyla % 26.83'lük kayıp oranı ile 30 °C'de depolanan örnekler ve % 24.93'lük kayıp oranıyla 20 °C'de depolanan örnekler

izlemiştir. En düşük kayıp ise 5 °C'de depolanan örneklerde saptanmış olup diğer sıcaklıklara göre önemli düzeyde farklılık göstermektedir ($p<0.01$).

Flavonoid maddelerin depolama süresince azaldığını gösteren çalışmalar sınırlıdır. Klimczak vd. (2007) portakal suyu örneklerinde depolama başlangıcında 133.4 mg/L olan flavanon miktarlarının 6 ay sonunda 18°, 28° ve 38 °C'de sırasıyla 123.4, 122.3 ve 122.5 mg/L olduğunu ve flavanon miktarındaki bu azalmaya sıcaklığın etkisinin olmadığını sadece depolama süresinin etkisinin olduğunu bildirmektedirler.

Ayva nektarlarının depolama süresince flavonoid madde miktarlarındaki değişim grafikleri EK 1 (Şekil 2)'de görülmektedir.

Çizelge 4.4 Ayva nektarının farklı sıcaklıklarda depolanması süresince flavonoid madde içeriğindeki değişim (mg kateşin/L)

Depolama Süresi (ay)	Sıcaklık (°C)											
	5			20			30			40		
0	166.8±0.77	A*	a**	166.8±0.77	A	a	166.8±0.77	A	a	166.8±0.77	A	a
1	161.5±0.78	A	b	153.3±1.17	B	b	159.1±0.78	A	b	152.9±0.77	B	b
2	159.9±0.78	A	b	151.4±0.78	B	b	156.4±0.39	A	b	151.4±0.77	B	b
3	157.5±1.49	A	b	151.0±1.17	B	b	146.7±0.00	C	c	143.7±0.77	C	c
4	148.6±0.39	A	c	144.3±0.78	AB	c	143.6±0.00	B	c	132.9±2.31	C	d
5	147.1±1.17	A	c	139.7±0.78	B	c	137.7±2.73	B	d	130.6±1.54	C	d
6	149.0±0.78	A	c	142.8±3.12	B	c	137.7±1.17	C	d	123.6±0.77	D	e
7	147.1±1.95	A	c	139.4±0.47	B	c	136.6±1.56	B	d	120.5±0.77	C	e
8	145.6±1.12	A	c	130.8±1.28	B	d	125.6±2.33	C	e	112.0±1.55	D	f
9	145.5±0.39	A	c	125.2±0.39	B	e	122.1±0.78	B	e	109.0±0.00	C	f
% değişim	-12.77			-24.93			-26.83			-34.69		

* : Aynı satırda yer alan farklı büyük harfler depolama sıcaklığına göre farkın önemli olduğunu göstermektedir ($p<0.01$).

** :Aynı sütunda yer alan farklı küçük harfler depolama süresince farkın önemli olduğunu göstermektedir ($p<0.01$).

4.4 Ayva Nektarının Farklı Sıcaklıklarda Depolanması Süresince Antioksidan Aktivite Düzeyindeki Değişim

4.4.1 TEAC yöntemine göre belirlenen antioksidan aktivitenin değişimi

Ayva nektarının TEAC yöntemine göre belirlenen antioksidan aktivite düzeyinin depolama süresince değişimi Çizelge 4.5'de verilmiştir. Buna göre depolama süresiyle ayva nektarlarının antioksidan aktivitelerinin azaldığı görülmektedir.

Antioksidan aktivitenin değişimi için yapılan varyans analizi sonucunda depolama süresi ile sıcaklık arasındaki interaksiyon istatistiksel açıdan önemli bulunmuştur ($p<0.01$). Ayva nektarlarının depolama başlangıcındaki antioksidan aktivite düzeyleri 266.2 μmol TE/100g olarak saptanmış olup yapılan literatür araştırmasında ayva nektarının TEAC yöntemine göre antioksidan aktivitesinin belirlenmesine yönelik herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır.

Çizelge 4.5 Ayva nektarının farklı sıcaklıklarda depolanması süresince TEAC yöntemine göre belirlenen antioksidan aktivite düzeyindeki değişim (μmol TE/100g)

Depolama Süresi (ay)	Sıcaklık (°C)											
	5			20			30			40		
0	266.2±0.29	A*	a**	266.2±0.29	A	a	266.2±0.29	A	a	266.2±0.29	A	a
1	256.9±0.96	A	b	253.5±0.94	A	b	254.5±0.41	A	b	248.5±0.60	B	b
2	254.6±0.21	A	bc	253.1±1.63	A	bc	252.3±1.28	A	b	247.3±1.73	B	b
3	250.4±1.57	A	c	249.4±1.33	A	bc	247.4±2.41	AB	c	244.6±0.33	B	b
4	250.7±1.20	A	c	248.4±0.12	A	c	243.3±0.07	B	cd	237.2±1.55	C	c
5	250.2±1.81	A	c	243.1±1.34	B	d	239.8±0.12	BC	de	237.9±1.99	C	c
6	252.4±0.38	A	bc	243.2±1.17	B	d	240.8±0.81	B	de	234.8±1.93	C	c
7	252.1±0.44	A	bc	243.4±0.55	B	d	241.1±0.43	B	de	223.2±1.76	C	d
8	251.1±0.82	A	c	241.6±1.92	B	d	241.0±2.19	B	de	213.2±1.80	C	e
9	243.5±1.18	A	d	240.3±0.60	AB	d	236.2±0.36	B	e	204.9±0.25	C	f
% değişim	-8.52			-9.73			-11.26			-23.03		

* : Aynı satırda yer alan farklı büyük harfler depolama sıcaklığına göre farkın önemli olduğunu göstermektedir ($p<0.01$).

** :Aynı sütunda yer alan farklı küçük harfler depolama süresince farkın önemli olduğunu göstermektedir ($p<0.01$).

Ayva nektarlarının 9 ay depolama sonundaki antioksidan aktivite değerleri 5°, 20°, 30° ve 40 °C'de sırasıyla 243.5, 240.3, 236.2 ve 204.9 μmol TE/100g olarak belirlenmiştir. Depolama süresi dikkate alındığında başlangıçtan itibaren bütün sıcaklıklarda süre etkisi istatistiksel açıdan önemli bulunmuştur. Sıcaklık etkisi incelendiğinde; 40 ºC'de 1. aydan, 30 ºC'de 4. aydan, 20 ºC'de ise 5. aydan itibaren antioksidan aktivite düzeyindeki değişimin 5 ºC'de depolanan örneklere göre önemli düzeyde farklı olduğu saptanmıştır ($p<0.01$).

Antioksidan aktivitede belirlenen azalmanın; antioksidan aktiviteye sahip oldukları bilinen fenolik maddelerin ve C vitamininin parçalanmasıyla ilgili olabileceği düşünülmektedir.

Antioksidan aktivite düzeyinin depolama süresince azaldığına ilişkin birçok araştırma bulunmaktadır. Nitekim; yapılan bir çalışmada 8 farklı bitki çayı 27 °C'de 15 ay boyunca depolanmış ve antioksidan aktivitesinde önemli miktarda azalma gözlenmiştir. 786 mg GAE/100g fenolik madde içeren bitki çayında 5, 10 ve 15 ay sonunda antioksidan aktivitede % 36, % 62 ve % 70 azalma saptanırken, 2651 mg GAE/100g fenolik madde içeren bitki çayında ise % 57.8, % 68 ve % 72 azalma saptanmıştır (Naithani vd. 2006).

Koca (2006) havucun antioksidan aktivitesi üzerine depolamanın etkisini araştırdığı bir çalışmada, depolama başlangıcında 52.7 μmol TE/100 g olarak belirlenen antioksidan aktivite değerinin depolamanın 3. ayından itibaren azalmaya başladığını ve 6 aylık depolama sonunda % 31'lik kayıpla 36.4 μmol TE/100g düzeyine düştüğünü bildirmektedir.

Ayva nektarlarının depolama süresince TEAC yöntemine göre belirlenen antioksidan aktivite düzeylerinin değişim grafikleri EK 1 (Şekil 3)'de görülmektedir.

4.4.2 DPPH yöntemine göre belirlenen antioksidan aktivitenin değişimi

Ayva nektarının DPPH yöntemine göre belirlenen antioksidan aktivite düzeyinin depolama süresince değişimi Çizelge 4.6'da verilmiştir. Depolama başlangıcında 123.1 µmol TE/100g olan antioksidan aktivite düzeyi, 9 ay depolama sonunda 5°, 20°, 30° ve 40 °C'de sırasıyla 110.0, 98.3, 94.7 ve 91.1 µmol TE/100g olarak belirlenmiştir. Antioksidan aktivitenin; 5 °C ve 30 °C'de 2. aydan, 20 °C ve 40 °C'de ise 1. aydan itibaren önemli düzeyde azaldığı saptanmıştır ($p<0.01$).

Çizelge 4.6 Ayva nektarının farklı sıcaklıklarda depolanması süresince DPPH yöntemine göre belirlenen antioksidan aktivite düzeyindeki değişim (µmol TE/100g)

Depolama Süresi (ay)	Sıcaklık (°C)							
	5		20		30		40	
0	123.1±0.36	A* a**	123.1±0.36	A a	123.1±0.36	A a	123.1±0.36	A a
1	121.1±0.47	A ab	118.3±0.0	AB b	121.5±0.48	A a	116.9±1.80	B b
2	117.1±2.77	A bc	108.1±0.12	C d	112.0±0.62	B b	114.8±1.08	AB b
3	117.5±1.39	A bc	115.6±0.28	A bc	108.1±1.42	B bc	109.7±2.55	B c
4	107.3±0.98	B f	112.9±0.94	A c	112.0±1.65	A b	105.8±0.29	B d
5	114.8±0.53	A cd	111.6±0.06	A f	111.5±1.54	A b	96.4±0.89	B ef
6	109.0±0.55	A ef	106.3±0.12	B d	104.1±0.19	B d	99.6±0.32	C e
7	112.0±0.42	A de	107.1±0.25	B d	104.4±1.90	B cd	98.3±0.38	C ef
8	110.8±0.61	A ef	101.1±0.07	B e	100.7±0.42	B d	94.9±0.88	C fg
9	110.0±0.08	A ef	98.3±0.54	B e	94.7±0.49	C e	91.1±0.62	C g
% değişim	-10.65		-20.11		-23.05		-26.03	

* : Aynı satırda yer alan farklı büyük harfler depolama sıcaklığına göre farkın önemli olduğunu göstermektedir ($p<0.01$).

** : Aynı sütunda yer alan farklı küçük harfler depolama süresince farkın önemli olduğunu göstermektedir ($p<0.01$).

Yapılan bir çalışmada bazı sebze ve meyvelerin antioksidan aktiviteleri DPPH yöntemine göre belirlenmiş; biber, kuşkonmaz ve erikte antioksidan aktivite düzeylerinde depolama sonunda artma saptanırken; kayısı, ıspanak, pırasa ve brokolide ise azalma olduğu bildirilmektedir (Kevers vd. 2007).

Ayva nektarlarının depolama süresince DPPH yöntemine göre belirlenen antioksidan aktivitenin değişim grafikleri EK 1 (Şekil 4)'de görülmektedir.

4.5 Ayva Nektarının Farklı Sıcaklıklarda Depolanması Süresince L-Askorbik Asit İçeriğindeki Değişim

Ayva nektarının farklı sıcaklıklarda depolanması süresince L-askorbik asit içeriğindeki değişim Çizelge 4.7'de verilmiştir.

Ayva nektarlarının L-askorbik asit içeriği depolama başlangıcında 30.58 mg/L olarak belirlenmiştir. Yapılan literatür araştırmasında ayva nektarının L-askorbik asit içeriğiyle ilgili herhangi bir çalışmaya rastlanmamakla birlikte ayva meyvesiyle ilgili birçok çalışma bulunmaktadır. Silva vd. (2002b) yaptıkları bir çalışmada ayvanın pulp kısmında 15.8-158.1 mg/kg, kabuk kısmında 43.8-150.2 mg/kg askorbik asit bulunduğunu belirlemişlerdir. Silva vd. (2002b)'nin bulguları ile bu araştırmada belirlenen ayva nektarlarının başlangıç L-askorbik asit içerikleri uyum göstermektedir.

Ancak bu çalışmayla uyumlu olmayan sonuçlar da bulunmaktadır. Ayva meyvesi ve reçeli üzerine yapılan bir çalışmada ayvanın pulp kısmında 159 mg/kg, kabuk kısmında 189.4 mg/kg, reçelinde ise 34.4 mg/kg L-askorbik asit bulunduğu saptanmıştır (Silva vd. 2004). Başka bir çalışmada ise ayva meyvesinin L-askorbik asit içeriği 13 mg/100g olarak belirlenmiştir (Dürüst vd. 1997).

Ayva nektarlarının 9 ay depolanması sonunda L-askorbik asidin 5°, 20°, 30° ve 40 °C' de sırasıyla % 32.08, % 43.69, % 65.21 ve % 88.82'lik kayba uğradığı saptanmıştır. L-askorbik asitte saptanan bu azalmanın; 2. aydan itibaren bütün sıcaklıklar için önemli olduğu belirlenmiştir ($p<0.01$). Depolama süresi dikkate alındığında ise; L-askorbik asit değişiminin 5 °C'de 2. aydan, 20°, 30° ve 40 °C'lerde ise başlangıçtan itibaren istatistiksel açıdan önemli olduğu saptanmıştır ($p<0.01$). Sıcaklık arttıkça L-askorbik asidin daha çok parçalandığı ve en fazla kaybın % 88.82 ile 40 °C'de depolanan nektarlarda olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.7 Ayva nektarının farklı sıcaklıklarda depolanması süresince L-askorbik asit içeriğindeki değişim (mg/L)

Depolama Süresi (ay)	Sıcaklık (°C)											
	5			20			30			40		
0	30.58±0.00	A*	a**	30.58±0.00	A	a	30.58±0.00	A	a	30.58±0.00	A	a
1	29.82±0.11	A	ab	28.96±0.09	AB	b	28.31±0.29	B	b	24.28±0.10	C	b
2	29.45±0.21	A	bc	28.03±0.47	B	b	26.95±0.33	C	c	20.30±0.42	D	c
3	29.06±0.10	A	bc	27.09±0.47	B	c	20.96±0.15	C	d	18.62±0.24	D	d
4	28.73±0.14	A	c	25.87±0.47	B	d	20.63±0.10	C	d	14.87±0.23	D	e
5	27.42±0.33	A	d	24.37±0.00	B	e	18.62±0.24	C	e	12.67±0.10	D	f
6	23.34±0.00	A	ef	20.44±0.56	B	f	13.89±0.10	C	f	10.19±0.33	D	g
7	23.49±0.05	A	e	18.52±0.23	B	g	13.52±0.38	C	f	8.08±0.19	D	h
8	22.50±0.00	A	f	18.19±0.65	B	g	12.30±0.19	C	g	6.26±0.61	D	ı
9	20.77±0.05	A	g	17.22±0.12	B	h	10.64±0.13	C	h	3.42±0.03	D	j
% değişim	-32.08			-43.69			-65.21			-88.82		

* : Aynı satırda yer alan farklı büyük harfler depolama sıcaklığına göre farkın önemli olduğunu göstermektedir ($p<0.01$).

** : Aynı sütunda yer alan farklı küçük harfler depolama süresince farkın önemli olduğunu göstermektedir ($p<0.01$).

L-askorbik asidin farklı meyve ve meyve sularında sıcaklık, oksijen, ışık ve süre gibi depolama koşullarına bağlı olarak parçalandığına ilişkin birçok araştırma bulunmaktadır (Kabasakalis vd. 2000, Zerdin vd. 2003, Tavarini vd. 2008). Nitekim, yapılan bir çalışmada portakal suyunun L-askorbik asit içeriğinde 18°, 28° ve 38 °C'de 6 ay depolama sonunda sırasıyla % 21, % 31 ve %81'lik azalma olduğu bildirilmektedir (Klimczak vd. 2007).

4.5.1 Ayva nektarında depolama süresince L-askorbik asit parçalanma kinetiği

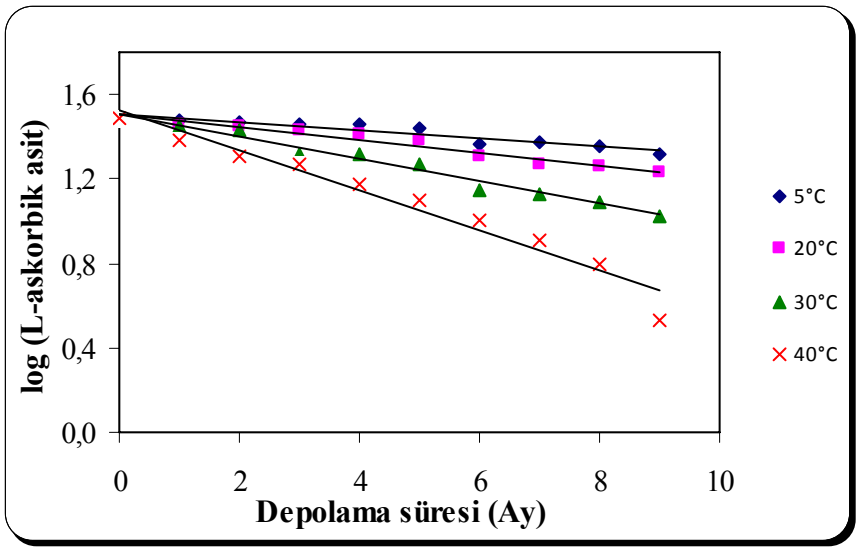
Farklı sıcaklıklarda 9 ay boyunca depolanan ayva nektarlarında belirlenen L-askorbik asit miktarları depolama süresine karşı grafiğe aktarılmıştır. Aritmetik ve logaritmik skalalı grafiklerin determinasyon katsayıları (R^2) karşılaştırılmış ve ayva nektarındaki L-askorbik asit parçalanma reaksiyonunun birinci dereceden reaksiyon kinetiğine göre geliştiği belirlenmiştir (Şekil 4.1). L-askorbik asit parçalanmasının sıfırıncı dereceden (Laing vd. 1978), birinci dereceden (Lathrop ve Leung 1980, Johnson vd. 1995, Lee ve Coates 1999, Polydera vd. 2003, Al-Zubaidy ve Khalil 2007), ya da ikinci dereceden

(Robertson ve Samaniego 1986) tepkime kinetiğine göre geliştiğine ilişkin veriler bulunmaktadır.

Ayva nektarında depolama süresince L-askorbik asit parçalanma kinetiğine ait parametrelerin hesaplanmasında kullanılan denklemler Çizelge 4.8'de görülmektedir.

Çizelge 4.8 Ayva nektarında depolama süresince gözlenen L-askorbik asit parçalanmasına ait denklemler

Sıcaklık (°C)	Birinci dereceden reaksiyona ait denklem	Determinasyon katsayısı (R^2)
20	y = -0.030x + 1.5052	0.9531
30	y = -0.053x + 1.5048	0.9772
40	y = -0.0942x + 1.5207	0.9565



Şekil 4.1 Ayva nektarının farklı sıcaklıklarda depolanması süresince L-askorbik asit içeriğindeki değişim

Ayva nektarlarında L-askorbik asit parçalanmasına ait aktivasyon enerjisi (E_a) değerleri hesaplanmış ve Arrhenius grafikleri EK 2 (Şekil 1)'de verilmiştir. Buna göre 9 ay süreyle depolanan ayva nektarlarındaki L-askorbik asit parçalanmasına ilişkin E_a değeri 43.65 kj mol^{-1} olarak hesaplanmıştır.

Ayva nektarlarına ait aktivasyon enerjisi değerleri yapılan diğer çalışmalarla uyum göstermektedir. Burdurlu vd. (2006), yaptıkları çalışmada L-askorbik asit degradasyonun birinci dereceden reaksiyon kinetiğine uyduğunu; portakal, limon, greyfurt ve mandalinaya ait E_a'ların sırasıyla 25.10, 12.77, 18.37 ve 18.94 kcal mol^{-1} olduğunu saptamışlardır. Diğer bir çalışmada 9° ve 50° brikslerdeki limon suyu örnekleri 25°, 35° ve 45 °C'de 4 ay depolanmış ve 9 brikslik limon suyu örneklerinin E_a değerleri 55.16 kj mol^{-1}, 50 brikslik örneklerin ise 61.60 kj mol^{-1} olarak belirlenmiştir (Al-Zubaidy ve Khalil 2007).

Ayva nektarındaki L-askorbik asit parçalanmasına ait Q_{10} ve $t_{1/2}$ değerleri Çizelge 4.9'da verilmiştir. 20°-30 °C, 30°-40 °C ve 20°-40°C'ler için Q_{10} değerleri sırasıyla 1.77, 1.78 ve 1.77 olarak bulunmuştur. Bu değerler her 10 °C'lik sıcaklık artışının tepkimeyi yaklaşık 2 kat arttırdığını göstermektedir. Yapılan bir çalışmada 9 brikslik limon suyu örneklerinin 25°-35 °C, 35°-45 °C ve 25°-45 °C'lerdeki Q_{10} değerleri sırasıyla 1.57, 2.77 ve 2.08 olarak, 50 briks olan örneklerin ise 25°-35 °C, 35°-45 °C ve 25°-45 °C'lerdeki Q_{10} değerleri sırasıyla 1.49, 3.44 ve 2.26 olarak bulunmuştur (Al-Zubaidy ve Khalil 2007).

Ayva nektarında L-askorbik asidin parçalanmasına ilişkin yarılanma süreleri ise 20°, 30° ve 40 °C'lerde sırasıyla 10.03 ay, 5.68 ay ve 3.19 ay olarak saptanmıştır. Burdurlu vd. (2006) turunçgil sularında 28°, 37° ve 45°C'ler de L-askorbik asidin $t_{1/2}$ değerleri için yaklaşık aynı sonuçlar elde etmişlerdir (2.72-24.75, hafta).

Çizelge 4.9 Farklı sıcaklıklarda depolanan ayva nektarında L-askorbik asit parçalanmasına ait Q_{10} ve $t_{1/2}$ değerleri

Parametre	Sıcaklık (°C)	Değer
Q_{10}	20-30	1.77
	30-40	1.78
	20-40	1.77
$t_{1/2}$ (ay)	20	10.03
	30	5.68
	40	3.19

4.6 Ayva Nektarının Farklı Sıcaklıklarda Depolanması Süresince HMF Oluşumu

Ayva nektarlarının 5°, 20°, 30° ve 40 °C sıcaklıklarda 9 ay depolanması süresince kimyasal esmerleşme kriterlerinden olan HMF oluşumu da incelenmiş ve elde edilen bulgular Çizelge 4.10'da verilmiştir. Buna göre depolama sıcaklığı ve süresine bağlı olarak HMF miktarının arttığı görülmektedir.

Ayva nektarlarının depolama başlangıcında 12.32 mg/L olan HMF miktarı, 9 ay depolama sonunda 5°, 20°, 30° ve 40 °C' de sırasıyla 15.01, 16.64, 21.69 ve 57.89 mg/L değerlerine ulaşmıştır. Bu değişimlere sıcaklığın etkisi incelendiğinde 3. aydan itibaren 30 °C ve 40 °C' deki değişimlerin diğer sıcaklıklara göre önemli düzeyde olduğu gözlenmektedir ($p<0.01$). Başlangıç konsantrasyonu ile kıyaslandığında HMF oluşumunun 5 °C'de yalnızca 9. ayda önemli olduğu; 20 °C'de 6. aydan, 30 °C'de 3. aydan ve 40 °C'de ise başlangıçtan itibaren istatistiksel açıdan önemli olduğu saptanmıştır ($p<0.01$). Depolama süresince HMF oluşumunun sıcaklığa bağlı olarak arttığı ve en fazla artışın % 369.89 ile 40 ºC'de depolanan örneklerde olduğu belirlenmiştir.

Çizelge 4.10 Ayva nektarının farklı sıcaklıklarda depolanması süresince HMF oluşumu (mg/L)

Depolama Süresi (ay)	Sıcaklık (°C)			
	5	20	30	40
0	12.32±0.15 A* b**	12.32±0.15 A c	12.32±0.15 A d	12.32±0.15 A ı
1	12.17±0.00 B b	13.06±0.30 B c	13.80±0.15 B d	18.70±0.30 A h
2	12.76±0.00 B ab	12.91±0.15 B c	14.54±0.30 B d	24.04±0.60 A g
3	12.91±0.15 C ab	13.80±0.15 C bc	17.95±0.44 B c	30.56±0.89 A f
4	13.06±0.00 C ab	13.95±0.30 C bc	17.06±0.15 B c	40.36±0.60 A e
5	13.06±0.00 C ab	14.39±0.15 C abc	18.40±0.30 B c	43.03±0.60 A d
6	13.35±0.00 C ab	15.58±0.15 C ab	19.28±0.00 B abc	48.82±2.50 A c
7	14.25±0.30 C ab	15.73±0.30 C ab	19.29±1.18 B bc	49.11±1.04 A c
8	14.69±0.15 C ab	16.32±0.00 C ab	20.92±1.34 B ab	53.27±0.15 A b
9	15.01±0.07 C a	16.64±0.00 C a	21.69±0.57 B a	57.89±0.15 A a
% değişim	+21.83	+35.06	+76.06	+369.89

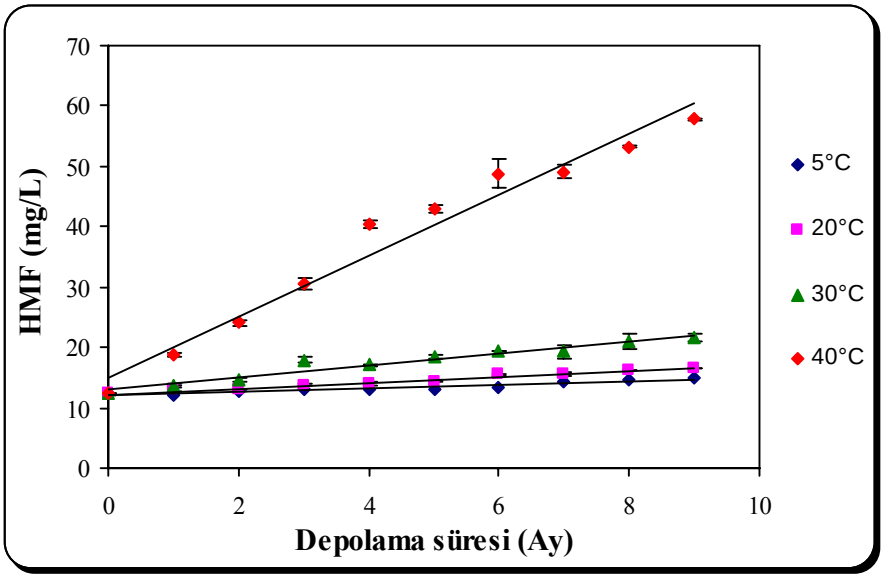
* : Aynı satırda yer alan farklı büyük harfler depolama sıcaklığına göre farkın önemli olduğunu göstermektedir ($p<0.01$).

** : Aynı sütunda yer alan farklı küçük harfler depolama süresince farkın önemli olduğunu göstermektedir ($p<0.01$).

Ayva nektarında depolama süresince HMF oluşumunun başlıca Maillard reaksiyonundan kaynaklandığı (Lee ve Nagy 1988), ayrıca askorbik asit degradasyonunun (Solomon vd. 1995) ve asidik ortamda gerçekleşen şeker degradasyonunun da (Ibarz vd. 1999) HMF oluşumunda etkili olabileceği düşünülmektedir.

4.6.1 Ayva nektarında depolama süresince HMF oluşum kinetiği

Farklı sıcaklıklarda depolanan ayva nektarlarında belirlenen HMF miktarları depolama süresine karşı grafiğe aktarılmıştır. Aritmetik ve logaritmik skalalı grafiklerin determinasyon katsayıları karşılaştırılmış ve HMF oluşum kinetiğinin sıfırıncı dereceden reaksiyon kinetiğine göre geliştiği belirlenmiştir (Şekil 4.2).



Şekil 4.2 Ayva nektarının farklı sıcaklıklarda depolanması süresince HMF oluşumu

HMF oluşum reaksiyonlarının sıfırıncı dereceden tepkime kinetiğine göre geliştiği birçok çalışmada da bildirilmektedir (Hidalgo ve Pompei 2000, Jousse vd. 2002). Ancak bu reaksiyonun birinci dereceden (Robertson ve Samaniego 1986, Ibarz vd. 1999, Tosi vd. 2002) ve ikinci dereceden (Shallenberger ve Mattick 1983) kinetik modellere uyduğuna ilişkin verilere de rastlanmaktadır.

HMF oluşumunun aktivasyon enerjisi değerleri hesaplanmış ve Arrhenius grafikleri EK 2 (Şekil 2)'de verilmiştir. Buna göre 9 ay süreyle farklı sıcaklıklarda depolanan ayva nektarlarında HMF oluşumuna ilişkin E_a değeri 88.303 kj mol^{-1} olarak bulunmuştur. Enzimatik olmayan esmerleşme reaksiyonlarının aktivasyon enerjileri üzerine birçok bulgu mevcuttur. Burdurlu vd. (2006), portakal, limon, greyfurt ve mandalina konsantreleri için E_a değerlerini sırasıyla 80.02, 43.41, 53.52 ve 74.76 kcal mol^{-1} olarak, Koca vd. (2007) ise haşlanmış havuçlarda 25.3 kcal mol^{-1} ve haşlanmamış havuçlarda 25.9 kcal mol^{-1} olarak saptamışlardır.

Ayva nektarında ayrıca Q_{10} değerleri de hesaplanmış ve Çizelge 4.11'de verilmiştir. Bu değerler 20°-30°C, 30°-40°C, 20°-40°C'ler için sırasıyla 1.99, 5.11 ve 3.12 olarak bulunmuştur. Elde edilen bulgulara göre reaksiyon hızında en fazla artış sıcaklığın 30°C'den 40 °C'ye artmasıyla meydana gelmektedir.

Çizelge 4.11 Farklı sıcaklıklarda depolanan ayva nektarında HMF oluşumuna ait E_a ve Q_{10} değerleri

Parametre	E_a (kj mol^{-1})	Q_{10}		
		20 °C-30 °C	30 °C-40 °C	20 °C-40 °C
HMF	88.303	1.99	5.11	3.12

4.7 Ayva Nektarının Farklı Sıcaklıklarda Depolanması Süresince Renk Değerindeki Değişim

Ayva nektarlarının rengi reflektans kolorimetresi kullanılarak belirlenmiştir. L*, a*, b*, C ve h değerlerine ilişkin değişim EK 3'de görülmektedir.

Ayva nektarlarındaki renk parametrelerinin (L*, a*, b*, C ve h) değişimi için yapılan varyans analizi sonucunda depolama süresi ile sıcaklık arasındaki interaksiyon istatistiksel açıdan önemli bulunmuştur ($p<0.01$).

Ayva nektarına ait L* parametresi depolama başlangıcında 39.88 iken 9 ay depolama sonunda 5°, 20°, 30° ve 40 °C'de sırasıyla 39.73, 39.87, 38.32 ve 36.02 olarak belirlenmiştir. L değerindeki azalmanın 30 °C ve 40 °C'de 3. aydan itibaren sıcaklığa

göre önemli olduğu saptanmıştır ($p<0.01$). Depolama sonunda 5 °C ve 20 °C'deki örneklerin L değerlerinin 30 °C ve 40 °C'de depolanan örneklere kıyasla önemli düzeyde yüksek olduğu belirlenmiştir ($p<0.01$).

a* parametresi depolama başlangıcında -0.42 değerinde iken 9 ay depolama sonunda 5°, 20°, 30° ve 40 °C'de sırasıyla 0.03, 0.36, 1.27 ve 3.49 olarak belirlenmiş ve depolama sonundaki değişimlerin istatistiksel olarak önemli olduğu saptanmıştır. Bu değişime sıcaklığın etkisi incelendiğinde; 3. aydan itibaren tüm sıcaklıklarda önemli düzeyde değişim gözlenmiştir ($p<0.01$). a* parametresinin depolama başlangıcında –a değerindeyken depolama sonunda bütün sıcaklıklarda +a değerine ulaşması yani rengin yeşil-kırmızı ekseninde kırmızıya doğru değişmesi esmerleştiğini göstermektedir. a* değerindeki bu artışın enzimatik olmayan esmerleşme reaksiyonlarından kaynaklandığı düşünülmektedir. Depolama sonunda en fazla artış 40 ºC'deki örneklerde gerçekleşmiş ve diğer sıcaklıklardaki değişime göre fark önemli bulunmuştur ($p<0.01$).

b* parametresi depolama başlangıcında 9.58 değerinde iken 9 ay depolama sonunda 5°, 20°, 30° ve 40 °C'de sırasıyla 10.07, 10.34, 11.19 ve 12.57 olarak belirlenmiş ve depolama sonunda gözlenen artışın başlangıç değerine göre önemli düzeyde farklı olduğu saptanmıştır ($p<0.01$).

Renk yoğunluğunu ifade eden C parametresinde depolama sonunda tüm sıcaklıklarda artış gözlenmiştir. Depolama başlangıcında 9.61 değerinde olan C parametresi; 9 ay depolama sonunda 5°, 20°, 30° ve 40 °C'de sırasıyla 10.07, 10.37, 11.23 ve 12.94 olarak belirlenmiştir ($p<0.01$). C değerindeki artışın depolama sonunda tüm sıcaklıklarda önemli olduğu saptanmıştır. Sıcaklık etkisi incelendiğinde ise 40 ºC'de 1. aydan, 30 ºC'de 3. aydan, 20º ve 5 ºC'de ise 7. aydan itibaren önemli bir değişim olduğu belirlenmiştir ($p<0.01$).

h parametresi depolama başlangıcında 92.65 değerinde iken 9 ay depolama sonunda 5°, 20°, 30° ve 40 °C'de sırasıyla 89.88, 89.44, 83.43 ve 74.68 olarak belirlenmiştir. 3. aydan itibaren h değerindeki azalmanın; 20 °C'de depolanan nektarlar hariç 5 °C'dekine göre önemli düzeyde olduğu saptanmıştır ($p<0.01$).

Depolama ile ayva nektarında a*, b*, C, h parametrelerine göre belirlenen renk değişiminin sıfırıncı dereceden reaksiyon kinetiğine göre gerçekleştiği saptanmıştır. L* parametresinde ise belirgin bir değişim gözlenmemiştir. Renk parametrelerine ait aktivasyon enerjisi değerleri hesaplanmış ve Arrhenius grafikleri EK 4 (Şekil 1-4)'de verilmiştir. Çizelge 4.12'de ayva nektarındaki renk değerlerine ilişkin kinetik parametreler görülmektedir.

a* parametresine ilişkin E_a değeri 67.31 kj mol^{-1} olup, bu değer b*, C ve h için sırasıyla 51.26 kj mol^{-1}, 60.29 kj mol^{-1} ve 59.03 kj mol^{-1} olarak belirlenmiştir. Renk parametrelerine ait Q_{10} değerleri incelendiğinde; sıcaklığın her 10 °C arttırılmasıyla tepkime hızının yaklaşık olarak 2 kat arttığı görülmektedir.

Çizelge 4.12 Ayva nektarındaki renk değerlerine (a*,b*,C,h) ilişkin kinetik parametreler

Parametre	E_a (kj mol^{-1})	Q_{10}		
		20 °C-30 °C	30 °C-40 °C	20 °C-40 °C
a*	67.31	2.47	2.36	2.42
b*	51.26	2.29	1.67	1.95
C	60.29	2.51	1.93	2.20
h	59.03	2.44	1.92	2.16

4.8 Antioksidan Aktiviteyle Biyoaktif Bileşenler Arasındaki Korelasyon

Ayva nektarındaki başlıca antioksidan aktiviteye sahip bileşikler fenolik maddeler ve C vitamini olduğundan antioksidan aktiviteyle bu bileşikler arasındaki ilişki değerlendirilmiştir. Hesaplanan korelasyon katsayıları Çizelge 4.13'de görülmektedir.

TEAC ve DPPH yöntemi ile belirlenen antioksidan aktivite ile L-askorbik asit, toplam fenolik madde ve flavonoid madde miktarları arasında istatistiksel açıdan önemli bir ilişki olduğu belirlenmiştir ($p<0.01$).

Antioksidan aktiviteyle diğer bileşenler arasında korelasyon olup olmadığına ilişkin birçok araştırma bulunmaktadır. Nitekim, Silva vd. (2004) ayvanın toplam fenolik madde miktarıyla antioksidan aktivite arasındaki ilişkiyi belirlemek amacıyla yaptıkları

bir çalışmada, antioksidan aktiviteyle kafeoilquinik asit (r=0.99) ve antioksidan aktiviteyle toplam fenolik arasında (r=0.99) yüksek ve önemli bir korelasyon belirlemişlerdir.

Çizelge 4.13 Ayva nektarında antioksidan aktivite ile biyoaktif bileşenler arasındaki korelasyon katsayıları ($p<0.01$)

Özellik	Toplam fenolik	Flavonoid	L-askorbik asit
AA (TEAC)	0.942	0.927	0.905
AA (DPPH)	0.907	0.938	0.899

AA: Antioksidan Aktivite

Karadeniz vd. (2005) Türkiye'de yetiştirilen farklı sebze ve meyvelerin antioksidan aktivitelerini belirlemek üzere yaptıkları bir çalışmada, meyve ($r=0.9307$, $p<0.01$) ve sebzelerde ($r=0.9361$, $p<0.05$) toplam fenolik içerikleri ile antioksidan aktiviteleri arasında yüksek ve önemli bir korelasyon belirlemişlerdir. Bununla birlikte, sebzelerin antioksidan aktiviteleri ile flavonoid içerikleri arasındaki ilişki önemsizken, meyvelerde ($r=0.8316$, $p<0.01$) bu ilişkinin önemli olduğunu saptamışlardır.

Erge (2007), domateste toplam fenolik madde, karotenoid bileşikler ile antioksidan aktivite arasında korelasyon olmadığı saptamıştır. Bununla birlikte L-askorbik asit ile antioksidan aktivite arasında önemli bir ilişki belirlemiştir.

Başka bir araştırmada ise; guava meyvesinin DPPH, ORAC, FRAP ve TEAC yöntemleri ile belirlenen antioksidan aktivitesi ile toplam fenolik madde ve C vitamini içeriği arasında önemli bir korelasyon belirlenmiştir (Thaipong vd. 2006).

4.9 HMF ile Antioksidan Aktivite ve Renk Parametreleri Arasındaki Korelasyon

Ayva nektarında HMF miktarı ile antioksidan aktivite, L-askorbik asit ve renk parametreleri arasındaki ilişki değerlendirilmiş ve hesaplanan korelasyon katsayıları Çizelge 4.14'de verilmiştir.

HMF ile DPPH yöntemiyle belirlenen antioksidan aktivite arasında r=-0.690 değerinde bir korelasyon katsayısı saptanırken, TEAC yöntemiyle belirlenen antioksidan aktivite arasında r=-0.825 düzeyinde bir değer saptanmıştır. Ayva nektarında HMF oluşumu ile antioksidan aktivite arasında negatif ve önemli bir korelasyon olduğu ($p<0.01$) görülmektedir. Elde edilen bulgu literatürde verilen bilgilerden farklılık göstermektedir. Bu konuda yapılan bazı çalışmalarda HMF oluşumu ile antioksidan aktivite arasında pozitif bir ilişki olduğu (Yılmaz ve Toledo 2005) aktarılmaktadır.

HMF oluşum nedenlerinden bir diğeri askorbik asit degradasyonu olduğundan (Solomon vd. 1995), her iki parametre arasındaki ilişki de incelenmiş ve önemli bir negatif korelasyon saptanmıştır ($r=-0.819$, $p<0.01$).

HMF ile a* parametresi arasında ($r=0.977$) ve HMF ile C parametresi arasında ($r=0.956$) önemli düzeyde bir korelasyon belirlenmiştir ($p<0.01$). h parametresi ile ise negatif bir korelasyon saptanmıştır ($r=-0.961$, $p<0.01$). Esmerleşme kriterlerinden olan a* ve renk yoğunluğunu gösteren C parametresi ile HMF arasında pozitif korelasyon bulunması beklenen bir sonuçtur.

Çizelge 4.14 HMF ile antioksidan aktivite ve renk parametreleri arasındaki korelasyon katsayıları ($p<0.01$)

Özellik	AA (TEAC)	AA (DPPH)	L-askorbik asit	a*	C	h
HMF	-0.825	-0.690	-0.819	0.977	0.956	-0.961

AA: Antioksidan Aktivite

5. SONUÇ

1. Ayva nektarlarının depolama başlangıcındaki pH değerleri 3.17 olup, 9 ay depolama sonunda 5°, 20°, 30° ve 40 °C sıcaklıklarda sırasıyla 3.08, 3.06, 3.08 ve 3.05 olarak belirlenmiştir. Depolama süresi dikkate alındığında; 5° ve 20°C sıcaklıklarda 4. aydan itibaren, 30° ve 40 °C sıcaklıklarda ise 5. aydan itibaren istatistiksel açıdan önemli bir değişim olduğu gözlenmiştir ($p<0.01$).

2. Ayva nektarlarının depolama başlangıcında 0.42 g/100mL olan titrasyon asitliği değerleri 9 ay sonunda 5°, 20°, 30° ve 40°C sıcaklıklarda 0.45, 0.44, 0.46 ve 0.47 g/100mL olarak belirlenmiş ve değişim istatistiksel açıdan önemli bulunmuştur ($p<0.01$).

3. Ayva nektarlarının depolama başlangıcında 780.4 mg GAE/L olan toplam fenolik madde miktarları, 9 ay depolama sonunda 5°, 20°, 30° ve 40 °C sıcaklıklarda sırasıyla 669.2, 605.0, 559.3 ve 450.8 mg GAE/L olarak belirlenmiştir. Depolama sonundaki kayıp oranları 5°, 20°, 30° ve 40°C sıcaklıklarda % 14.26, % 22.48, % 28.34 ve % 42.24 olarak saptanmıştır.

4. Ayva nektarlarının depolama başlangıcındaki flavonoid madde miktarları 166.8 mg kateşin/L olup, 9 ay depolama sonunda 5°, 20°, 30° ve 40 °C sıcaklıklarda sırasıyla 145.5, 125.2, 122.1 ve 109.0 mg kateşin/L olarak belirlenmiştir. Depolama sonundaki kayıp oranları 5°, 20°, 30° ve 40°C sıcaklıklarda % 12.77, % 24.93, % 26.83 ve % 34.69 olarak saptanmıştır.

5. Ayva nektarlarının antioksidan aktivite düzeyleri TEAC ve DPPH yöntemleri kullanılarak belirlenmiştir. Ayva nektarlarının TEAC yöntemine göre belirlenen antioksidan aktivite düzeyleri depolama başlangıcında 266.2 µmol TE/100g olup, 9 ay depolama sonunda 5°, 20°, 30° ve 40 °C'de sırasıyla 243.5, 240.3, 236.2 ve 204.9 µmol TE/100g olarak belirlenmiştir. Depolama süresi dikkate alındığında başlangıçtan itibaren bütün sıcaklıklarda süre etkisi istatistiksel açıdan önemli bulunmuştur ($p<0.01$).

6. Ayva nektarlarının DPPH yöntemine göre belirlenen antioksidan aktivite düzeyleri depolama başlangıcında 123.1 µmol TE/100g olup, 9 ay depolama sonunda 5°, 20°, 30° ve 40 °C'de sırasıyla 110.0, 98.3, 94.7 ve 91.1 µmol TE/100g olarak belirlenmiştir. Antioksidan aktivitenin; 5 °C ve 30 °C'de 2. aydan, 20 °C ve 40 °C'de ise 1. aydan itibaren önemli düzeyde azaldığı saptanmıştır ($p<0.01$).

7. Ayva nektarlarında depolama başlangıcında 30.58 mg/L olan L-askorbik asidin, 9 ay depolama sonunda 5°, 20°, 30° ve 40 °C' de sırasıyla % 32.08, % 43.69, % 65.21 ve % 88.82'lik kayba uğradığı saptanmıştır. L-askorbik asitte saptanan bu azalmanın 2. aydan itibaren bütün sıcaklıklar için önemli olduğu belirlenmiştir. Depolama süresince askorbik asit degradasyonunun 1. dereceden tepkime kinetiğine göre geliştiği belirlenmiştir. Askorbik asit degradasyonuna ilişkin E_a değeri 43.65 kj mol^{-1} olarak hesaplanmıştır.

8. Ayva nektarlarında kimyasal esmerleşme kriterlerinden olan HMF oluşumu da incelenmiş ve depolama süresince HMF miktarının sıcaklığa bağlı olarak arttığı ve en fazla artışın 40 ºC'de depolanan örneklerde gerçekleştiği belirlenmiştir. Depolama başlangıcında 12.32 mg/L olan HMF miktarı, 9 ay depolama sonunda 5°, 20°, 30° ve 40 °C' de sırasıyla 15.01, 16.64, 21.69 ve 57.89 mg/L değerlerine ulaşmıştır. Bu değişimlere sıcaklığın etkisi incelendiğinde; 3. aydan itibaren 30 °C ve 40 °C' deki değişimlerin diğer sıcaklıklara göre önemli farklılık gösterdiği saptanmıştır. Başlangıç konsantrasyonu ile kıyaslandığında HMF oluşumunun 5 °C'de ancak 9. ayda önemli olduğu; 20 °C'de 6. aydan, 30 °C'de 3. aydan ve 40 °C'de ise başlangıçtan itibaren önemli olduğu saptanmıştır ($p<0.01$). Depolama süresince HMF oluşumunun sıfırıncı dereceden tepkime kinetiğine göre geliştiği belirlenmiştir. Buna göre 9 ay süreyle farklı sıcaklıklarda depolanan ayva nektarlarında HMF oluşumuna ilişkin E_a değeri 88.303 kj mol^{-1} olarak bulunmuştur.

9. Ayva nektarlarının antioksidan aktivite düzeyleri TEAC ve DPPH yöntemlerine göre saptanmış ve iki yöntem arasında istatistiksel açıdan önemli bir ilişki olduğu belirlenmiştir ($r=0.855$, $p<0.01$). Ayva nektarlarında TEAC ve DPPH yöntemi ile belirlenen antioksidan aktivite ile L-askorbik asit, toplam fenolik madde, flavonoid madde miktarları arasında istatistiksel açıdan önemli bir ilişki olduğu belirlenmiştir ($p<0.01$).

10. Ayva nektarında HMF oluşumu ile antioksidan aktivite arasında negatif ve önemli bir korelasyon olduğu saptanmıştır ($r=-0.819$, $p<0.01$). HMF ile a* parametresi arasında ($r=0.977$) ve HMF ile C parametresi arasında ($r=0.0956$) önemli düzeyde bir korelasyon belirlenmiştir ($p<0.01$).

Kaynaklar

Anonymous 1984. International federation of fruit juice producer methods. Analysen-Analyses. Zug, Switzerland, 12,1-2, pp.1962-1974.

Anonymous 1991. Determination of soluble solids. In IFFJP-Analyses, Nr. 8. pp. 1-16. International Federation of Fruit Producers, Paris.

Anonymous 1996a. Hunter lab color scale applications note, vol.8, No.9, Hunter Associates Lab., Virginia, pp. 1-4.

Anonymous 1996b. Determination of titratable acidity. IFU-Analysis Nr. 3. International Federation of Fruit Producers. Paris.

Anonymous 2008. Food and Agriculture Organization of the United Nations. Web sitesi: .http://faostat.fao.org/default.aspx Erişim Tarihi: 16.03.2010.

Açıkgöz, Ç. ve Poyraz, Z. 2006. Extraction and characterization of pectin obtained from quince (*Cydonia vulgaris* Pers.). Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 12, 27-34.

Adams, A. and Kimpe, N. D. 2009. Formation of pyrazines from ascorbic acid and amino acids under dry-roasting conditions. Food Chem., 115, 1417-1423.

Al-Zubaidy, M. M. I. and Khalil, R. A. 2007. Kinetic and prediction studies of ascorbic acid degradation in normal and concentrate local lemon juice during storage. Food Chem., 101,254-259.

Arnoldi, A., Arnoldi, C., Baldi, O. and Griffini, A. 1988. Flavor components in the Maillard reaction of different aminoacids with fructose in cocao butter-water. Qualitative and quantitative analysis of pyrazines. Journal of Agricultural and Food Chem., 36,988-992.

Arts, I. C. and Hollman, P. C. 2009. Polyphenols and disease risk in epidemiologic studies. Am. J. Clin. Nutr., 81,317-325.

Aruoma, O. I., Cuppett, S. L., 1997. Antioxidant methodology *in vivo* and *in vitro* concept. AOCS Press, Champaign, Illinois, 241 p.

Ayala-Zavala, J. F., Wang, S.Y., Wang, C.Y. and Gonzalez-Aguilar, G. A. 2004. Effect of storage temperatures on antioxidant capacity and aroma compounds in strawberry fruit. Lebensm. Wiss. Technol., 37,687-695.

Başer, K. H. C. 2003. Industrial plants as sources of dietary supplements. In 'Dietary supplements of origin', M. Maffei (Ed), Taylor and Francis., London, pp. 31-42.

Benjakul, S., Lertittikul, W. and Bauer, F. 2005. Antioxidant activity of Maillard reaction products from a porcine plasma protein-sugar model system. Food Chem., 93, 189-196.

Bolzan, D. A. and Bianchi, N. O. 1997. Superoxide dismutase, catalase and glutathione peroxidase activities in human blood: influence of sex, age and cigarette smoking. Clin. Biochem., 30(6),449-454.

Bravo, L. D. 1998. Polyphenols: chemistry, dietary sources, metabolism and nutritional significance. Nutrition Reviews, 11,317-333.

Buera, M. D., Chirife, J., Resnik, S. L. and Graciela, W. 1987. Nonenzymatic browning in liquid model systems of high water activity: Kinetics of color changes due to Maillard's reaction between different single sugars and glycine and comparison with caramelization browning. J. of Food Sci., 52(4),1063-1067.

Burdurlu, H. S. and Karadeniz, F. 2002. Gıdalarda Maillard reaksiyonu. Gıda, 27(2),77-83.

Burdurlu, H. S. and Karadeniz, F. 2003. Effect of storage on nonenzymatic browning of apple juice concentrates. Food Chem., 80, 91-97.

Burdurlu, H. S., Koca, N. and Karadeniz, F. 2006. Degradation of vitamin C in citrus juice concentrates during storage. J. Food Eng., 74, 211-216.

Chen, Y., Shen, S. and Lin, H. 2003. Rutinoside at C_7 attenuates the apoptosis-inducing activity of flavonoids. Biochem. Pharm., 66, 1139-1150.

Cieslik, E., Greda, A. and Adamus, W. 2006. Contents of polyphenols in fruit and vegetables. Food Chem., 94, 135-142.

Cvetkovic, B. R. and Jokanovic, M. R. 2009. Effect of preservation method and storage condition on ascorbic acid loss in beverages. APTEFF, 40,1-7.

Dewanto, V., Wu, X., Adom, K. K. and Liu, R. H. 2002. Thermal processing enhances the nutritional value of tomatoes by increasing total antioxidant activity. J. Agric. Food Chem., 50, 3010-3014.

Dürüst, N., Sümengen, D. and Dürüst, Y. 1997. Ascorbic acid and element contents of foods of Trabzon (Turkey). J. Agric. Food Chem., 45, 2085-2087.

Einarson, H. 1987. The effect of pH and temperature on the antibacterial effect of Maillard reaction products. Lebensm-Wiss. U.- Technol., 20, 56-58.

Ercişli, S., Güleyrüz, M. and Eşitken, A. 1999. Oltu ilçesinde yetiştirilen ayva çeşitlerinin meyve özellikleri üzerine bir araştırma. Anadolu, 9(2),32-40.

Erge, H. S. 2007. Domateste (*Lycopersicum esculentum*) karotenoid madde dağılımı ve antioksidan aktivite. Doktora tezi (basılmamış). Ankara Üniversitesi, 91s., Ankara.

Eskin, N. A. M. 1990. Biochemistry of food processing: Browning reactions in foods. In 'Biochemistry of Foods', second edition, Academic Press, pp. 240-295, London.

Freed, M. 1966. Methods of Vitamin Assay. 3rd Edition, Interscience Publishers, New York, NY, U.S.A, 424 p.

Gül, M. ve Akpınar, M. G. 2006. Dünya ve Türkiye meyve üretimindeki gelişmelerin incelenmesi. Akdeniz Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi, 19(1),15-27.

Halliwell, B. 1997. Antioxidant and human disease: A general introduction. Nutr. Rev., 55(1),44-52.

Hamauzu, Y., Yasui, H., Inno, T., Kume, C. and Omanyuda, M. 2005. Phenolic profile, Antioxidant property and anti-influenza viral activity of Chinese quince (*Pseudocydonia sinensis* Schneid.), quince (*Cydonia oblonga* Mill.), and apple (*Malus domestica* Mill.) fruits. J. Agric. Food Chem., 53(4),928-934.

Heim, K. E., Tagliaferro, A. R. and Bobilya, D. J. 2002. Flavonoid antioxidants: chemistry, metabolism and structure-activity relationships. J. Nutr. Biochem., 13,572-584.

Hertog, M. G. L., Hollman, P. C. H. and Van de Putte, B. 1993. Content of potentially anticarcinogenic flavonoids of tea infusions, wines, and fruit juices. J. Agric. Food Chem., 41,1242-1246.

Hidalgo, A. and Pompei, C. 2000. Hydroxymethylfurfural and furosine reaction kinetics in tomato products. J. Agric. Food Chem., 48(1),78-82.

Huang, D., Ou, B. and Prior, R. L. 2005. The chemistry behind antioxidant capacity assays. J. Agric. Food Chem., 53(6),1841-1856.

Ibarz, A., Paga´n, J. and Garza, S. 1999. Kinetic models for colour changes in pear puree during heating at relatively high temperatures. J. Food Eng., 39,415–422.

Janzowski, C., Glaab, V., Samimi, E., Schlatter, J. and Eisenbrand, G. 2000. 5-Hydroxymethylfurfural: assessment of mutagenicity, DNA-damaging potential and reactivity towards cellular glutathione. Food and Chem. Toxicology, 38,801-809.

Johnson, J. R., Braddock, R. J. and Chen, C. S. 1995. Kinetics of ascorbic acid loss and nonenzymatic browning in orange juice serum: Experimental rate constants. J. Food Sci., 60(3),502–505.

Jousse, E., Jongen, T., Agterof, W., Russell, S. and Braat, P. 2002. Simplified kinetic scheme of flavor formation by the Maillard reaction. J. Food Sci., 67(7),2534–2542.

Kabasakalis, V., Siopidou, D. and Moshatou, E. 2000. Ascorbic acid content of commercial fruit juices and its rate of loss upon storage. Food Chem., 70, 325-328.

Kahkönen, M. P., Hopia, A. I., Vuorela, H. J., Rauha, J. P., Pihlaja, K., Kujala, T. S. and Heinonen, M. 1999. Antioxidant activity of plant extracts containing phenolic compounds. J. Agric. Food Chem., 47, 3954-3962.

Karadeniz, F. 1994. Elma suyunda fenolik madde dağılımı ve konsantreye işleme sonunda değişimi. Doktora tezi, 80 s., Ankara.

Karadeniz, F., Burdurlu, H. S., Koca, N. and Soyer, Y. 2005. Antioxidant activity of selected fruits and vegetables grown in Turkey. J. Agric. Forestry, 29, 297-303.

Kaur, C. and Kapoor, H.C. 2002. Anti-oxidant activity and total phenolic content of some Asian vegetables. Inter. J. Food Sci. and Tech., 37, 153-161.

Kevers, C., Falkowski, M., Tabart, J., Defraigne, J., Dommes, J. and Pincemail, J. 2007. Evolution of antioxidant capacity during storage of selected fruits and vegetables. J. Agric. Food Chem., 55, 8596-8603.

Klimczak, I., Malecka, M., Szlachta, M. and Gliszczynska-Swiglo, A. 2007. Effect of storage on the content of polyphenols, vitamin C and the antioxidant activity of orange juices. J. of Food Comp. and Analy., 20, 313-322.

Knekt, P., Kumpulainen, J. and Jarvinen, R. 2002. Flavonoid intake and risk of choronic diseases. Am. J. Clin. Nutr., 76, 560-568.

Koca, N. and Karadeniz, F. 2005. Gıdalardaki doğal antioksidan bileşikler. Gıda, 30(4),229-236.

Koca, N. 2006. Havuçlarda (*Daucus carota* L.) karotenoidler ve antioksidan aktivite. Doktora tezi (basılmamış). Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 81 s., Ankara.

Koca, N., Burdurlu, H.S. and Karadeniz, F. 2007. Kinetics of colour changes in dehydrated carrots. J. Food Eng., 78, 449-455.

Kris-Etherton, P., Hecker, K. D., Bonanome, A., Coval, S. M., Binkoski, A. E., Hilpert, K. F., Griel, A. E. and Etherton, T. D. 2002. Bioactive compounds in foods: their role in the prevention of cardiovascular disease and cancer. The American Journal of Medicine, 9B 113,71-88.

Kuzucu, C. F. and Sakaldaş, M. 2008. The effect of different harvest times and packaging types on fruit quality of *Cydonia Oblongo* cv. 'EŞME'. J.Agric. Fac.HR.U., 12(3),33-39.

Labuza, T. P. and Riboh, D. 1982. Theory and application of Arrhenius kinetics to the prediction of nutrient losses in foods. Food Technol., 66-74.

Labuza, T. P. and Schmidl, M. K. 1985. Accelerated shelf-life testing of foods. Food Technol., 39(9),57-62,64.

Laing, B. M., Schlueter, D. L. and Labuza, T. P. 1978. Degradation kinetics of ascorbic acid at high temperature and water activity. J. Food Sci., 43(5), 1440–1443.

Lathia, D. and Blum, A. 1991. Role of vitamin E as nitrite scavenger and N-nitrosamine inhibitor. Fett-Wiss. U.Technol., 93(6),271-274.

Lathrop, P. J. and Leung, H. K. 1980. Rates of ascorbic acid degradation during thermal processing of canned peas. J. Food Sci., 45,152–153.

Lee, H. S. and Nagy, S. 1988. Relationship of sugar degradation to detrimental changes in citrus juice quality. Food Technol., 11,91-97.

Lee, Y., Howard, L. R. and Villalon, B. 1995. Flavonoids and antioxidant activity of fresh pepper (*Capsicum annuum*) cultivars. J.Food Sci. 60,473-476.

Lee, H. S. and Coates, G. A. 1999. Vitamin C in frozen, fresh squeezed, unpasteurized, polyethylene-bottled orange juice: A storage study. Food Chem., 65,165–168.

Mehmetoğlu, İ., Ünlü, M. C., Gökçe, R. and Kurban, S. 2005. Çay, baharat ve bitki kaynaklı bazı gıda maddelerinin flavonoid içerikleri ve antioksidan özellikleri. Türkiye Klinikleri J. Med. Sci., 25,407-411.

Moreira, R., Chenlo, F., Torres, M.D. and Vallejo, N. 2008. Thermodynamic analysis of experimental sorption isotherms of loquat and quince fruit. J. of Food Eng., 88,514-521.

Naczk, M. and Shahidi, F. 2004. Extraction and analysis of phenolics in food. J. Chromatography A. 1054, 95-111.

Naithani, V., Nair, S. and Kakkar, P. 2006. Decline in antioxidant capacity of Indian herbal teas during storage and its relation to phenolic content. Food Research Inter., 39,176-181.

Neuhouser, M. L. 2004. Dietary flavonoids and cancer risk: evidence from human population studies. Nutr. Cancer., 50,1-7.

O'brien, J. 1996. Stability of trehalose, sucrose and glucose to nonenzymatic browning in model systems. J. of Food Sci., 61(4),679-682.

Oliveira, P. A., Pereira, J. A., Andrade, P. B., Valenta, P., Seabra, M. R. and Silva, B. M. 2008. Organic acids composition of *Cydonia Oblonga* Miller leaf. Food Chem., 111,393-399.

Özçağıran, R., Ünal, A., Özeker, E. and İsfendiyaroğlu, M. 2004. Ilıman İklim Meyve Türleri. Cilt 2, Ege Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yayınları No:556, İzmir, 200 s.

Pacheco-Palencia, L. A., Mertens-Talcott, S. and Talcott, S. T. 2008. Chemical composition, antioxidant properties, and thermal stability of a phytochemical enriched oil from Açai (*Euterpe oleracea* Mart.). J. Agric. Food Chem., 56, 4631-4636.

Piljac-Zegarac, J., Valek, L., Martinez, S. and Belscak, A. 2009. Fluctuations in the phenolic content and antioxidant capacity of dark fruit juices in refrigerated storage. Food Chem., 113,394-400.

Polydera, A. C., Stoforos, N. G. and Taoukis, P. S. 2003. Comparative shelf life study and vitamin C loss kinetics in pasteurised and high pressure processed reconstituted orange juice. J. Food Eng., 60,21-29.

Prior, R. L., Wu, X. and Scaich, K. 2005. Standardized methods for the determination antioxidant capacity and phenolics in foods and dietary supplements. J. Agric. Food Chem., 53(8),3110-3113.

Ramirez-Jimenez, A., Garcia-Villanova, B. and Guerra-Hernandez, E. 2001. Effect of toasting time on browning of sliced bread. J. Sci. Food Agric., 81,513-518.

Rauha, J. P., Tammela, P., Summanen, J., Vuorela, P., Kahkönen, M., Heinonen, M., Hopia, A., Kujala, T., Pihlaja, K., Törnquist, K. and Vuorela, H. 1999. Action of some plant extracts containing flavonoids and other phenolic compounds on calcium fluxes in clonal rat pituitary GH4C1 cells. Pharm. Pharmacol. Lett., 9, 66-69.

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

Rice-Evans, C. A., Miller, N. J., Bolwell, P. G., Bramley, P. M. and Pridham, J. B. 1995. The relative antioxidant activities of plant-derived polyphenolic flavonoids. Free Rad. Res., 22,375-383.

Robards, K., Prenzler, P. D., Tucker, G., Swatsitang, P. and Glover, W. 1999. Phenolic compounds and their role in oxidative processes in fruits. Food Chem., 66,401-436.

Robertson, G. L. and Samaniego, C. M. L. 1986. Effect of initial dissolved oxygen levels on the degradation of ascorbic acid and the browning of lemon juice during storage. J. Food Sci., 51(1),184–187.

Shahidi, F., Chavan, U. D., Nack, M. and Amarowicz, R. 2001. Nutrient distribution and phenolic antioxidants in air-classified fractions of beach pea (*Lathyrus maritimus* L.). J. Agric. Food Chem., 49, 926-933.

Shaker, E. S., Ghazy, M. A. and Shibanoto, T. 1995. Antioxidants activity of volatile browning reaction products and related compounds in a hexanol/hexanoic acid system. J. Agric. Food Chem., 43, 1017-1022.

Shallenberger, R. S. and Mattick, L. R. 1983. Relative stability of glucose and fructose at different acid pH. Food Chem., 12, 159–165.

Shinoda, Y., Komura, H., Homma, S. and Murata, M. 2005. Browning of model orange juice solution: Factors affecting the formation of decomposition products. Biotechnol., 69(11),2129-2137.

Shinohara, K., Kim, E. H. and Omura, H. 1986. Furans as the mutagens formed by amino-carbonyl reactions. In 'Amino-carbonyl reactions in food and biological systems', M. Fujimaki, M. Namiki, H. Kato (Eds.), Elsevier, pp. 353-361, Amsterdam.

Silva, B. M., Andrade, P. B., Ferreres, F., Domingues, A. L., Seabra, R. M. and Ferreira, M. A. 2002a. Phenolic profile quince fruit (*Cydonia oblonga* Miller) (Pulp and Peel). J.Agric. Food Chem., 50, 4615-4618.

Silva, B. M., Andrade, P. B., Mendes, G. C., Seabra, R. M. and Ferreira, M. A. 2002b. Study of the organic acids composition of quince (*Cydonia oblonga* Miller) fruit and jam. J.Agric. Food Chem., 50, 2313-2317.

Silva, B. M., Casal, S., Andrade, P. M., Seabra, R. M., Oliveira. M. B. and Ferreira, M. A. 2003. Development and evaluation of a GC/FID method for the analysis of free amino acids in quince fruit and jam. Analy. Sci., 19, 1285-1290.

Silva, B. M., Andrade, P. M., Goncalves, A. C., Seabra, R. M., Oliveira. M. B. and Ferreira M. A. 2004. Influence of jam processing upon the contents of phenolics, organic acids and free amino acids in quince fruit (*Cydonia oblonga* Miller). Eur. J. Food. Res. Technol., 218, 385–389.

Silva, B. M., Andrade, P. B., Martins, R. C., Valentao, P., Ferreres, F., Seabra, R. M. and Ferreira, M.A. 2005. Quince (*Cydonia oblonga* Miller) fruit characterization using principal component analysis. J.Agric.Food Chem., 53, 11-122.

Solomon, O., Svanberg, U. and Sahlstro¨m, A. 1995. Effect of oxygen and fluorescent light on the quality of orange juice during storage at 8 ºC. Food Chem., 53, 363–368.

Summanen, J., Vuorela, P., Rauha, J. P., Tammela, P., Marjamaki, K., Pasternack, M., Törnquist, K. and Vuorela, H. 2001. Effects of simple aromatic compounds and flavonoids on Ca^{+2} fluxes in rat pituitary GH4C1 cells. Eur. J. Pharmacol., 414, 125-133.

Suqiyama, N., Roemer, K. and Bünemen, G. 1991. Sugar patterns of exotic fruits from the Hannover market, Germany. Gartenbauwissenshaft, 56(3),126-129.

Şen, S.M., Karadeniz, T. and Balta, F. 1993. Tirebolu (Harkköyü) yöresinde yetiştirilen önemli mahalli ayva çeşitlerinin morfolojik ve pomolojik özelliklerinin belirlenmesi. Yüzüncü Yıl Üniv. Zir. Fak. Dergisi, 3(1-2),205-219.

Tang, N., Zhou, B., Wang, B., Yu, R. and Ma, J. 2009. Flavonoid intake and risk of lung cancer: A meta analysis. Jpn. J. Clin. Oncol., 39(6),352-359.

Tanner, H. and Brunner, H. R. 1979. Gentranke-Analytik. Germany: Verlag Heller Chemie und Verwaltunsgesllschaft GmbH, 206 p.

Tavarini, S., Degl'Innocenti, E., Remorini, D., Massai, R. and Guidi, L. 2008. Antioxidant capacity, ascorbic acid, total phenols and carotenoids changes during harvest and after storage of Hayward kiwifruit. Food Chem., 107, 282-288.

Tekintaş, F. E., Cangi, R. and Koyuncu, M. A. 1991. Van ve yöresinde yetiştirilen mahalli ayva çeşitlerinin fenolojik ve pomolojik özelliklerinin belirlenmesi. Yüzüncü Yıl Üniv. Zir. Fak. Dergisi, 1(2),56-67.

Temple, J. N. 2000. Antioxidants and disease: more question than answers. Nutrition Research, 20,449-459.

Thaipong, K., Boonprakob, U., Krosby, K., Cisneros-Zevallos, L. and Byrne, D. H. 2006. Comparison of ABTS, DPPH, FRAP and ORAC assays for estimating of antioxidant activity from guava fruit extracts. J. Food Comp. Analysis, 19,669-675.

Theodoratou, E., Janet, K., Cetnarskyj, R., Farrington, S. M., Tenesa, A., Barnetson, R., Porteous, M., Dunlop, M. and Campbell, H. 2007. Dietary flavonoids and the risk of colorectal cancer. Cancer Epidemiol. Biomarkers, 16(4),684-693.

Tiwari, B. K., O'Donnell, C. P., Muthukumarappan, K. and Cullen, P. J. 2009. Ascorbic acid degradation kinetics of sonicated orange juice during storage and comparison with thermally pasteurised juice. Food Sci. and Tech., 42, 700-704.

Toit, R., Volsteedt, Y. and Apostolides, Z. 2001. Comparison of the antioxidant content of fruits, vegetables and teas measured as vitamin C equivalents. Toxicology, 166, 63-69.

Toribio, J. L. and Lozano, J.E. 1984. Nonenzymatic browning in apple juice concentrate during storage. J. Food Sci., 49, 889-892.

Tosi, E., Ciappini, M., Re´, E. and Lucero, H. 2002. Honey thermal treatment effects on hydroxymethlfurfural content. Food Chem., 77,71–74.

Vinson, J. A., Su, X., Zubik, L. and Bose, P. 2001. Phenol antioxidant quantity and quality in foods: fruits. J. Agric. Food Chem., 49, 5315-5321.

Wang, L., Kim, D. and Lee, C. Y. 2000. Effect of heat processing and storage on flavanols and sensory qualities of gren tea beverage. J. Agric. Food Chem., 48,4227-4232.

Yaylayan, V. 1990. In search of alternative mechanism for the Maillard reaction. Trends in Food Science and Technology, 1(7),20-22.

Yılmaz, Y. and Toledo, R. 2005. Antioxidant activity of water-soluble Maillard reaction products. Food Chem., 93,273-278.

Yen, G. C. and Wu, J. Y. 1999. Antioxidant and radical scavenging properties of extracts from *Ganoderma tsugae*. Food Chem., 65,375-379.

Zerdin, K., Rooney, M. L. and Vermue, J. 2003. The vitamin C content of orange juice packed in an oxygen scavenger material. Food Chem., 82,387-395.

Zhang, D. and Hamauzu, Y. 2004. Phenolics, ascorbic acid, carotenoids and antioxidant activity of broccoli and their changes during conventional and microwave cooking. Food Chem., 88,503-509.

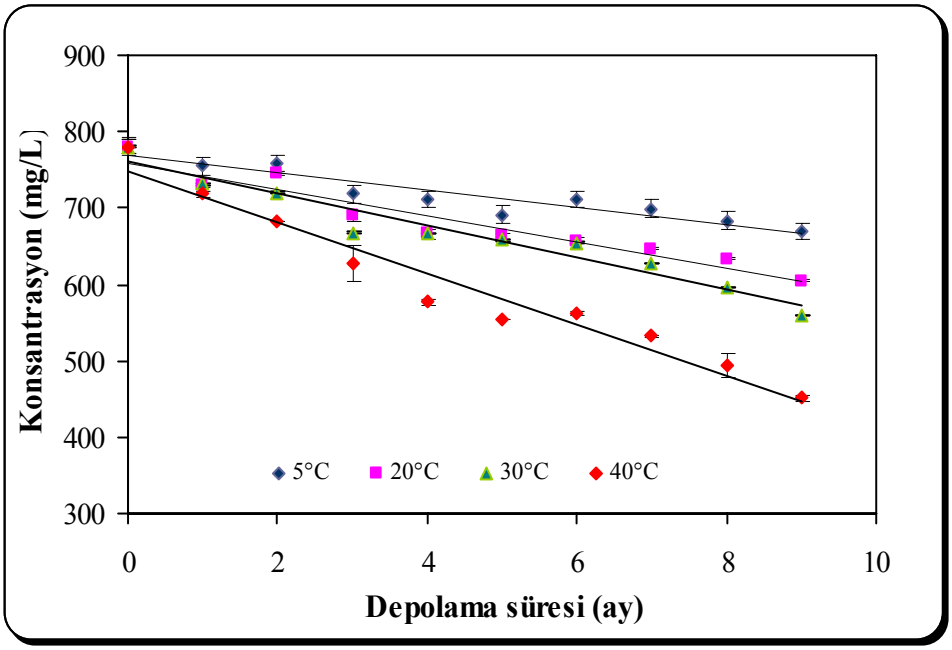
Zhishen, J., Mengcheng, T. and Jianming, W. 1999. The determination of flavonoid contents in mulberry and their scavenging effects on superoxide radicals. Food Chem., 64,555-559.

Zulueta, A., Esteve, M. J. and Frígola, A. 2009. ORAC and TEAC assays comparison to measure the antioxidant capacity of food products. Food Chem., 114,310-316.

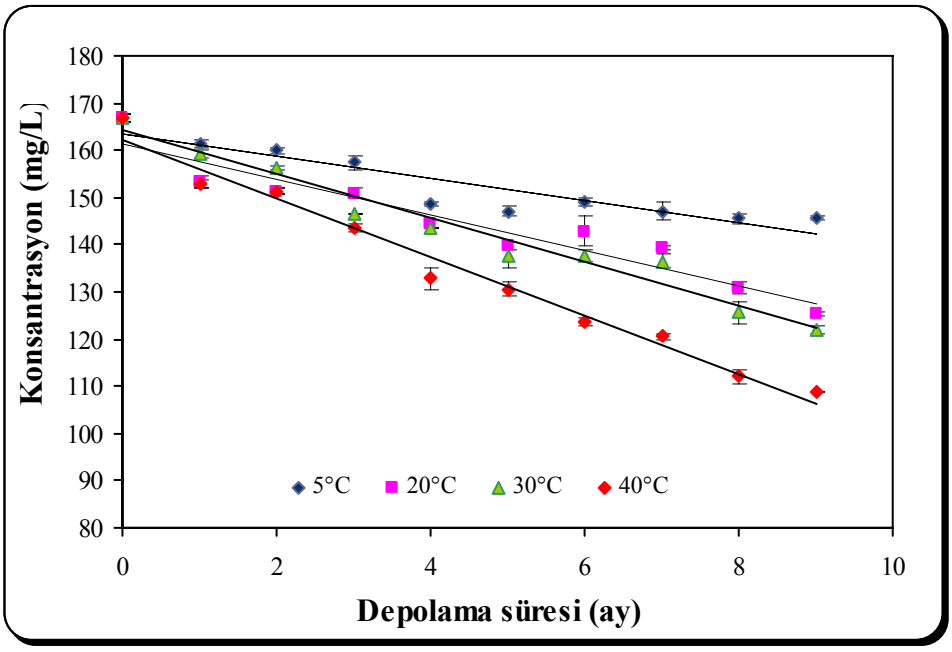
EKLER

EK 1 Farklı sıcaklıklarda depolanan ayva nektarı bileşenlerinin depolama süresince değişim grafikleri .....
EK 2 Farklı sıcaklıklarda depolanan ayva nektarında L-askorbik asit ve HMF değişim reaksiyonlarına ait Arrhenius grafikleri……..
EK 3 Farklı sıcaklıklarda depolanan ayva nektarının CIE-L*a* b* C ve h renk değerleri ……...
EK 4 Farklı sıcaklıklarda depolanan ayva nektarlarında renk parametrelerine ait Arrhenius grafikleri…….

EK 1 FARKLI SICAKLIKLARDA DEPOLANAN AYVA NEKTARI BİLEŞENLERİNİN DEPOLAMA SÜRESİNCE DEĞİŞİM GRAFİKLERİ

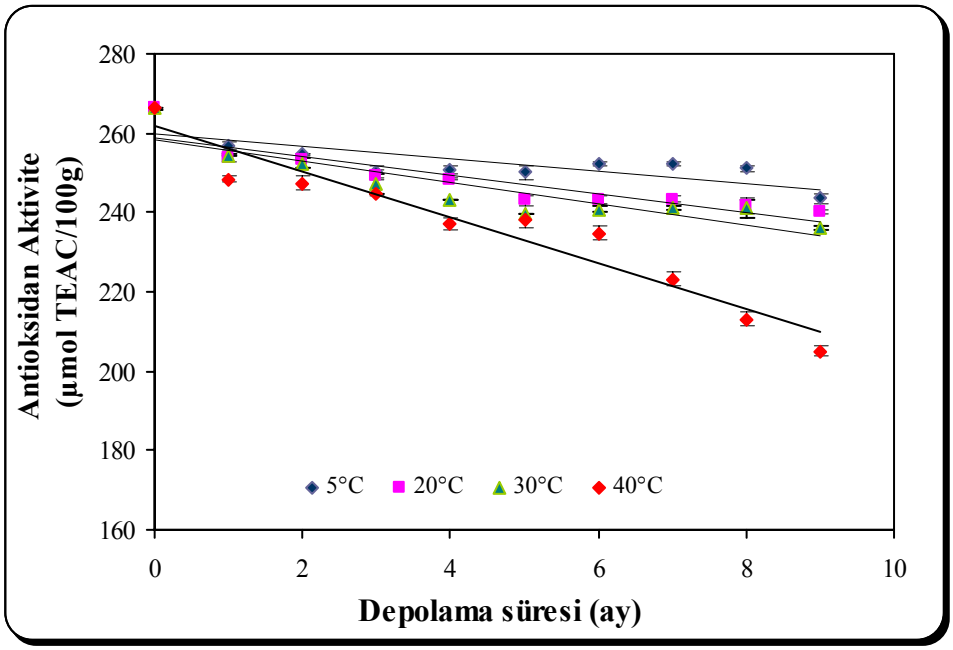


Şekil 1. Ayva nektarının farklı sıcaklıklarda depolanması süresince toplam fenolik madde miktarındaki değişim

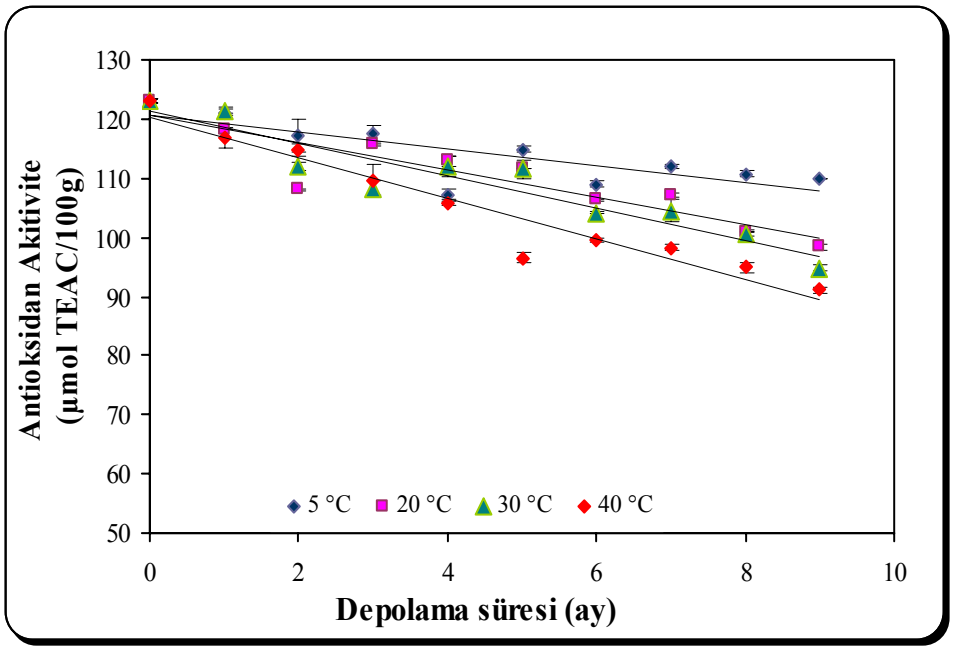


Şekil 2. Ayva nektarının farklı sıcaklıklarda depolanması süresince flavonoid madde miktarındaki değişim

EK 1 (devam)

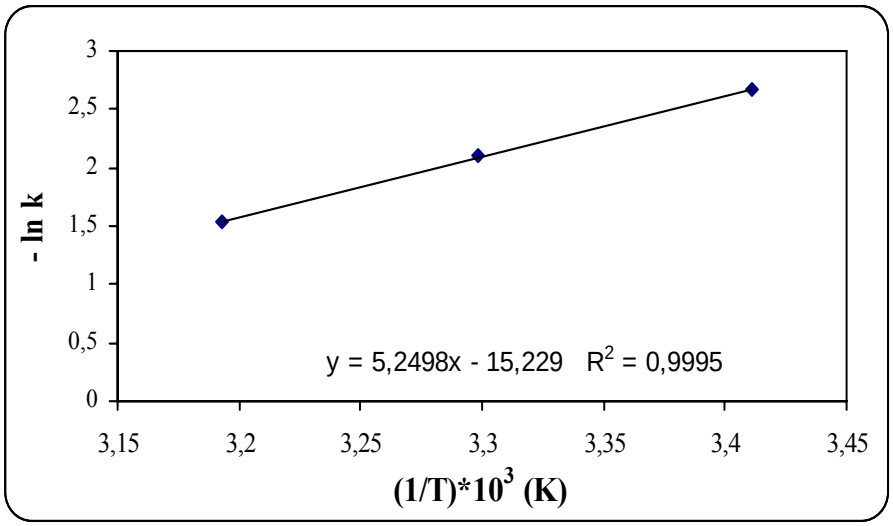


Şekil 3. Ayva nektarının farklı sıcaklıklarda depolanması süresince TEAC yöntemine göre belirlenen antioksidan aktivitedeki değişim

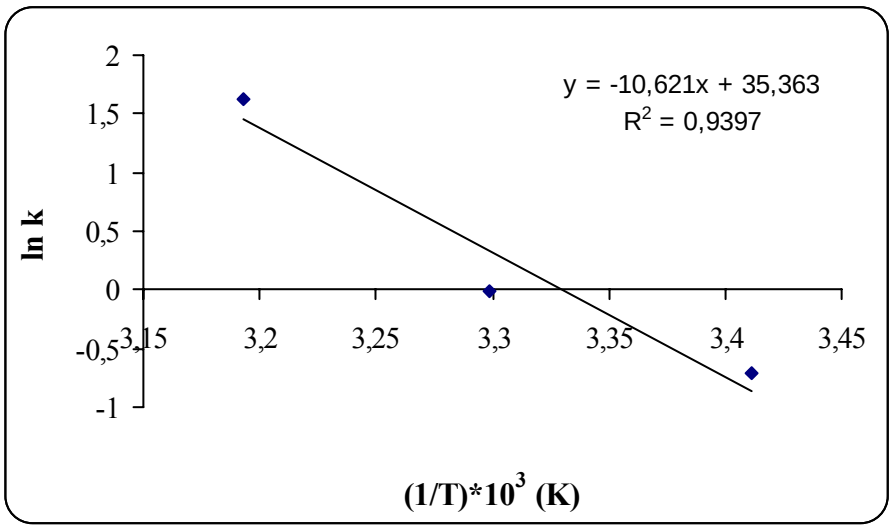


Şekil 4. Ayva nektarının farklı sıcaklıklarda depolanması süresince DPPH yöntemine göre belirlenen antioksidan aktivitedeki değişim

EK 2 FARKLI SICAKLIKLARDA DEPOLANAN AYVA NEKTARINDA L-ASKORBİK ASİT VE HMF DEĞİŞİM REAKSİYONLARINA AİT ARRHENIUS GRAFİKLERİ



Şekil 1. Ayva nektarının farklı sıcaklıklarda depolanması süresince L-askorbik asit parçalanmasına ait Arrhenius grafiği



Şekil 2. Ayva nektarının farklı sıcaklıklarda depolanması süresince HMF oluşumuna ait Arrhenius grafiği

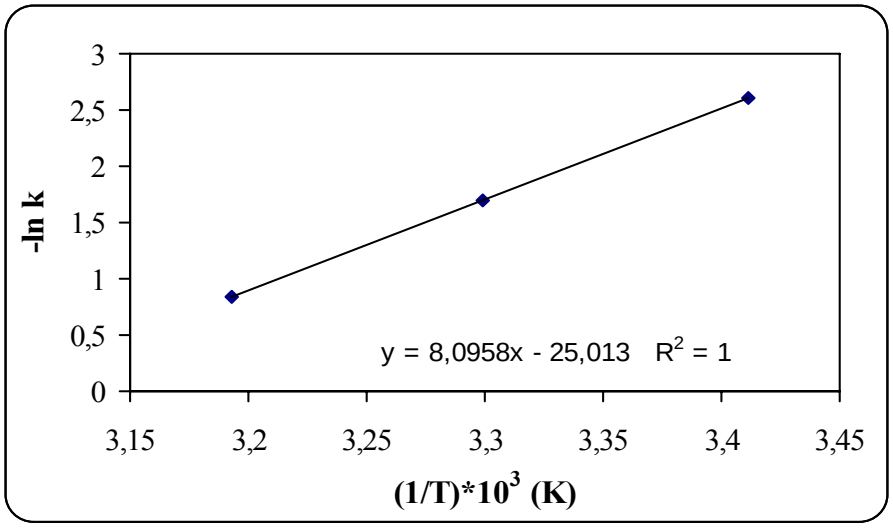
EK 3 FARKLI SICAKLIKLARDA DEPOLANAN AYVA NEKTARININ CIE-L*a* b* C ve h RENK DEĞERLERİ

CIE Renk değerleri	Sıcaklık (C°)	Depolama süresi (ay)																			
		0		1		2		3		4		5		6		7		8		9	
L*	5	39.88 A*	b**	40.53 A	a	40.18 A	ab	40.25 A	ab	40.18 A	ab	39.73 A	b	40.03 A	ab	39.71 A	b	39.87 A	b	39.73 A	b
	20	39.88 A	b	40.59 A	a	40.12 A	ab	40.13AB	ab	39.99 A	b	39.65 A	bc	39.64AB	bc	39.89 A	b	39.24 B	c	39.87 A	b
	30	39.88 A	ab	40.13AB	a	39.79 A	ab	39.63 B	ab	39.38 B	bc	39.03 B	c	39.35 B	bc	38.40 B	d	38.45 C	d	38.32 B	d
	40	39.88 A	a	39.90 B	a	39.15 A	b	38.34 C	c	38.00 C	c	36.56 C	de	37.05 C	d	35.99 C	e	36.33 D	e	36.02 C	e
a*	5	-0.42 A	e	-0.28 C	de	-0.21 C	cd	-0.19 D	bcd	-0.07 D	abc	-0.20 D	bcd	-0.13 D	abcd	0.04 D	a	-0.04 D	ab	0.03 D	a
	20	-0.42 A	g	-0.23 C	f	-0.14 C	ef	-0.04 C	de	0.13 C	bcd	0.05 C	cd	0.12 C	cd	0.29 C	ab	0.18 C	bc	0.36 C	a
	30	-0.42 A	f	0.00 B	e	0.08 B	e	0.15 B	e	0.49 B	d	0.63 B	d	0.85 B	c	1.18 B	ab	1.05 B	b	1.27 B	a
	40	-0.42 A	h	0.59 A	g	0.84 A	f	1.49 A	e	2.26 A	d	2.25 A	d	2.99 A	c	3.32 A	b	3.36 A	ab	3.49 A	a
b*	5	9.58 A	c	10.05 B	ab	10.02 B	ab	9.95 C	b	10.23 C	a	9.87 C	b	10.04 C	ab	9.95 D	b	9.91 D	b	10.07 D	ab
	20	9.58 A	e	9.82 C	d	10.04 B	cd	10.01 C	cd	10.05 C	bcd	10.00 C	cd	10.19 C	abc	10.28 C	ab	10.31 C	a	10.34 C	a
	30	9.58 A	f	10.16 B	e	10.11 B	e	10.26 B	de	10.50 B	c	10.44 B	cd	10.94 B	b	11.04 B	ab	11.08 B	ab	11.19 B	a
	40	9.58 A	f	10.83 A	e	11.11 A	d	11.33 A	cd	11.45 A	c	11.19 A	d	12.24 A	b	12.26 A	b	12.37 A	ab	12 57 A	a
C	5	9.61 A	c	10.01 BC	ab	10.02 B	ab	9.95 C	ab	10.18 C	a	9.97 C	ab	10.04 C	ab	9.89 D	b	9.86 D	b	10.07 D	ab
	20	9.61 A	d	9.88 C	c	10.04 B	bc	10.01 C	bc	10.05 C	bc	10.05 C	bc	10.19 C	ab	10.26 C	ab	10.29 C	ab	10.37 C	a
	30	9.61 A	e	10.17 B	d	10.11 B	d	10.26 B	d	10.51 B	c	10.55 B	c	10.96 B	b	11.10 B	ab	11.13 B	ab	11.23 B	a
	40	9.61 A	g	10.85 A	f	11.14 A	e	11.43 A	d	11.77 A	c	11.76 A	c	12.60 A	b	12.69 A	ab	12.80 A	ab	12.94 A	a
h	5	92.65 A	a	91.52 A	bc	90.89 A	cd	91.04 A	cd	90.24 A	def	91.42 A	bc	90.64 A	cde	89.75 A	f	91.95 A	ab	89.88 A	ef
	20	92.65 A	a	91.70 A	b	90.82 A	c	90.15 B	cd	89.39 B	de	89.65 B	de	89.37 B	de	88.17 B	f	89.11 B	e	89.44 A	de
	30	92.65 A	a	90.48 B	b	89.57 B	c	89.23 C	c	87.42 C	d	86.62 C	d	85.63 C	e	83.99 C	fg	84.55 C	f	83.43 B	g
	40	92.65 A	a	87.44 C	b	85.75 C	c	82.60 D	d	78.77 D	e	78.60 D	e	76.67 D	f	75.90 D	fg	75.10 D	gh	74.68 C	h

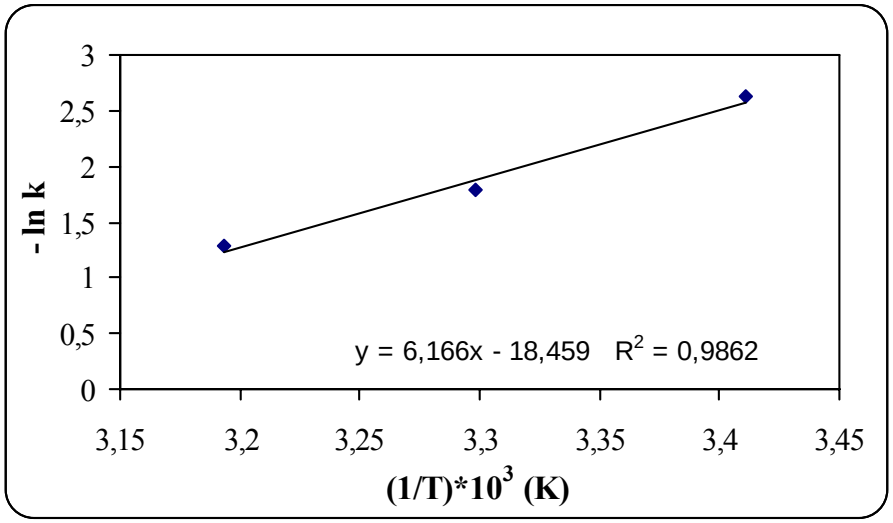
* : Aynı sütunda yer alan farklı büyük harfler depolama sıcaklığına göre farkın önemli olduğunu göstermektedir ($p<0.01$).

** :Aynı satırda yer alan farklı küçük harfler depolama süresince farkın önemli olduğunu göstermektedir ($p<0.01$).

EK 4 FARKLI SICAKLIKLARDA DEPOLANAN AYVA NEKTARLARINDA RENK PARAMETRELERİNE AİT ARRHENIUS GRAFİKLERİ

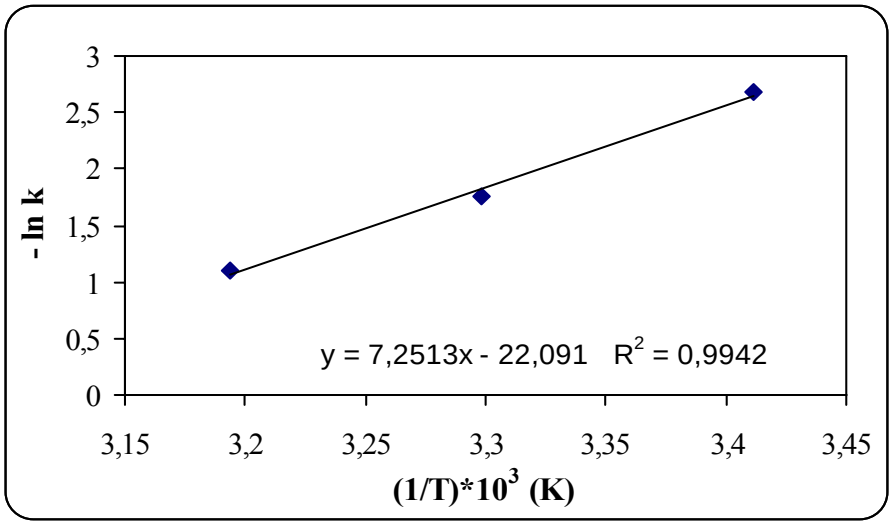


Şekil 1. Ayva nektarının farklı sıcaklıklarda depolanması süresince a* parametresine ait Arrhenius grafiği

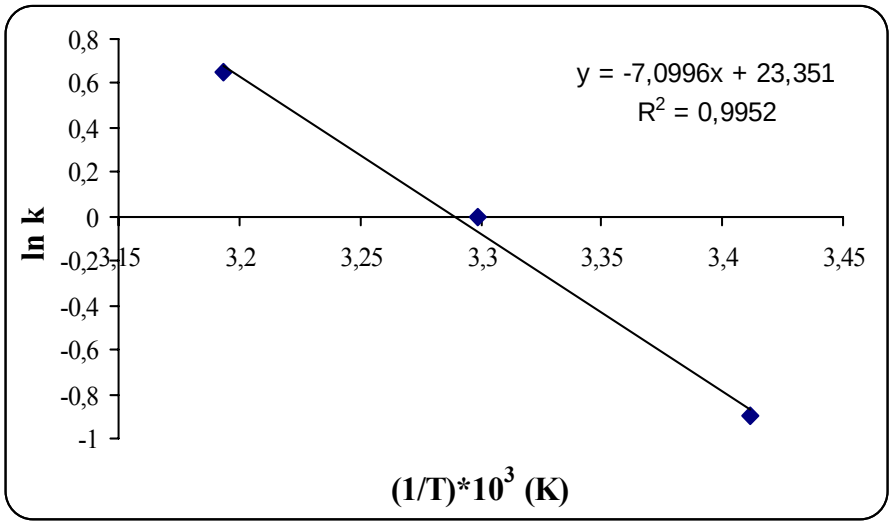


Şekil 2. Ayva nektarının farklı sıcaklıklarda depolanması süresince b* parametresine ait Arrhenius grafiği

EK 4 (devam)



Şekil 3. Ayva nektarının farklı sıcaklıklarda depolanması süresince C parametresine ait Arrhenius grafiği



Şekil 4. Ayva nektarının farklı sıcaklıklarda depolanması süresince h parametresine ait Arrhenius grafiği

ÖZGEÇMİŞ

Adı ve Soyadı:	Emel OĞRAŞICI
Doğum Tarihi ve Yeri:	1984-Edirne
Uyruğu:	T.C.
Medeni durumu:	Bekar
Yabancı Dili:	İngilizce

Eğitim Durumu

Lise:	Edirne Lisesi
Lisans:	Hacettepe Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümü (2002-2007)
Yüksek Lisans:	Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı (Eylül 2007-)

Çalıştığı Kurum

Trakya Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümü

Araştırma Görevlisi, 10.2009 - Halen