İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KARADUTUN MEYVE SUYU VE REÇELE İŞLENMESİ SIRASINDA ANTİOKSİDANLARINDA VE *İN-VİTRO* BİYOERİŞEBİLİRLİĞİNDE MEYDANA GELEN DEĞİŞİMLER

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Merve TOMAŞ

Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

Gıda Mühendisliği Programı

Anabilim Dalı : Herhangi Mühendislik, Bilim
Programı : Herhangi Program

HAZİRAN 2013

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KARADUTUN MEYVE SUYU VE REÇELE İŞLENMESİ SIRASINDA ANTİOKSİDANLARINDA VE *İN-VİTRO* BİYOERİŞEBİLİRLİĞİNDE MEYDANA GELEN DEĞİŞİMLER

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Merve TOMAŞ
506101520

Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

Gıda Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Esra ÇAPANOĞLU GÜVEN
Anabilim Dalı : Herhangi Mühendislik, Bilim
Programı : Herhangi Program

HAZİRAN 2013

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 506101520 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Merve TOMAŞ**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı **"KARADUTUN MEYVE SUYU VE REÇELE İŞLENMESİ SIRASINDA ANTİOKSİDANLARINDA VE *İN-VİTRO* BİYOERİŞEBİLİRLİĞİNDE MEYDANA GELEN DEĞİŞİMLER"** başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı :	**Yrd. Doç. Dr. Esra ÇAPANOĞLU GÜVEN** İstanbul Teknik Üniversitesi	.....
Jüri Üyeleri :	**Prof. Dr. Beraat ÖZÇELİK** İstanbul Teknik Üniversitesi	.....
	Prof. Dr. Güldem ÜSTÜN İstanbul Teknik Üniversitesi	.....

Teslim Tarihi : **20 Mayıs 2013**
Savunma Tarihi : **05 Haziran 2013**

ÖNSÖZ

Öncelikle, tez çalışmam süresince, danışmanlığımı üstlenerek, değerli fikirleri ile beni yönlendiren, ilgi ve desteğini hiçbir zaman esirgemeyen, birlikte çalışmaktan onur ve zevk duyduğum çok değerli hocam ve danışmanım Yrd. Doç. Dr. Esra ÇAPANOĞLU GÜVEN'e saygılarımı ve teşekkürlerimi sunarım.
Her zaman desteğini yanımda hissettiğim ve değerli fikirleri ile beni yönlendiren çok değerli hocam Prof. Dr. Hakkı İsmail ERDOĞAN'a saygılarımı ve teşekkürlerimi sunarım.
İstanbul Teknik Üniversitesi Gıda Mühendisliği hocalarıma teşekkürlerimi sunarım. Deneysel çalışmalarımı yapabilmem için bana imkan sağlayan, çalıştığım kurum İstanbul Sabahattin Zaim Üniversitesi hocalarına teşekkürlerimi sunarım.Çalışmayı destekleyen BAP (İ.T.Ü Bilimsel Araştirma Projeleri) birimine, çalışmada kullanılan meyve suyu örneklerimin temin edilmesini sağlayan ELITE Naturel firmasına, reçel örneklerimin temin edilmesini sağlayan YENİGÜN firmasına ve gıda mühendisi Mine ALPAGOT'a teşekkürlerimi sunarım.
Hiçbir zaman yardımını esirgemeyen değerli arkadaşım Y. Müh. Sezen SÜZME'e tez çalışmamdada göstermiş olduğu ilgi ve destekten dolayı teşekkür ederim. Deneysel çalışmalarım sırasında yardımını esirgemeyen Araş. Gör. Gamze TOYDEMİR'e ve Y. Müh. Senem KAMİLOĞLU'na teşekkürlerimi sunarım.
Destekleri ve sevgileri ile her zaman yanımda olan, varlıkları ile bana güven veren, bugünlere gelmemde büyük emek sahibi olan canım annem Besime TOMAŞ'a, canım babam Mustafa TOMAŞ'a ve canım kızkardeşim Melek TOMAŞ'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Haziran 2013 Merve TOMAŞ

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ ..... **v**
İÇİNDEKİLER ..... **vii**
KISALTMALAR ..... **ix**
ÇİZELGE LİSTESİ ..... **xi**
ŞEKİL LİSTESİ ..... **xiii**
ÖZET ..... **xv**
SUMMARY ..... **xix**
1. GİRİŞ **1**
2. LİTERATÜR **3**
2.1 Karadut ve Ürünleri 3
2.2 Karadut Meyvesinin Kimyasal Kompozisyonu 4
2.3 Karadut Meyvesi İçerisindeki Antioksidan Özelliğe Sahip Bileşikler 5
2.4 Karadutun Sağlık Üzerine Etkileri 7
2.5 İşleme Sırasında Meydana Gelen Değişimler 10
2.5.1 Meyve suyuna işleme 10
2.5.2 Reçele işleme 11
2.6 Biyoyararlılık 12
3. MATERYAL VE METOT **15**
3.1 Materyal 15
3.1.1 Kimyasallar 15
3.1.2 Karadut örnekleri 16
3.2 Metotlar 17
3.2.1 Nem tayini 17
3.2.2 Ekstrakt hazırlama 18
3.2.3 Toplam fenolik madde analizi 18
3.2.4 Toplam flavonoid analizi 18
3.2.5 Toplam antioksidan kapasitesinin tayini 19
3.2.6 Toplam monomerik antosiyanin miktarı analizi 20
3.2.7 Polimerik renk 20
3.2.8 HPLC ile fenolik asit, flavonoid ve antosiyanin profillerinin belirlenmesi 21
3.2.9 *In-vitro* gastrointestinal sindirim sistemi metodu ile karadutun biyoaktif bileşiklerinin biyoerişebilirliğinin tespiti 21
3.2.10 İstatistiksel analiz 22
4. BULGULAR VE TARTIŞMA **23**
4.1 Nem İçeriği 23
4.1.1 Karadut suyu 23
4.1.2 Karadut reçeli 24
4.2 Toplam Fenolik Madde 24
4.2.1 Karadut suyu 24
4.2.2 Karadut reçeli 27

4.3 Toplam Flavonoid Miktarı 29
4.3.1 Karadut suyu 29
4.3.2 Karadut reçeli 31
4.4 Toplam Antioksidan Aktivitesi Analizleri 32
4.4.1 Karadut suyu 32
4.4.2 Karadut reçeli 35
4.5 Toplam Monomerik Antosiyanin Miktarı ve Polimerik Renk 38
4.5.1 Karadut suyu 38
4.5.2 Karadut reçeli 42
4.6 Korelasyon 46
4.6.1 Karadut suyu 46
4.6.2 Karadut reçeli 48
4.7 Biyoerişilebilirlik 50
4.7.1 Karadut suyu 50
4.7.2 Karadut Reçeli 57
4.8 Fenolik Asit Profili 64
4.8.1 Karadut suyu 64
4.8.2 Karadut reçeli 66
4.9 Flavonoid Profili 67
4.9.1 Karadut Suyu 67
4.9.2 Karadut reçeli 69
4.10 Antosiyanin Profili 70
4.10.1 Karadut suyu 70
4.10.2 Karadut reçeli 71
5. SONUÇ VE ÖNERİLER 75
KAYNAKLAR 77
EKLER 85
ÖZGEÇMİŞ ..... Error! Bookmark not defined.

KISALTMALAR

ABTS : 2,2- azinobis 3-etilbenzothiazolin-6-sulfonik asit diammonium Salt
ANOVA : Varyans analizi
CUPRAC : Bakır (II) indirgeyici antioksidan kapasitesi
C3G : Siyanidin-3-glukozit
C3R : Siyanidin-3-rutinozit
DPPH : 1,1-difenil-2- pikrilhidrazil
FRAP : Demir (III) indirgeyici antioksidan kapasitesi
GAE : Gallik asit eşdeğeri
HPLC : Yüksek Basınçlı Sıvı Kromatografisi
M.S : Meyve suyu
M.S.H.B : Meyve suyu hammaddesinin biyoyararlılığı
M.S.B : Meyve suyunun biyoyararlılğı
PDA : Fotodiyot dizisi dedektörü
P3G : Pelargonidin-3-glukozit
P3R : Pelargonidin-3-rutinozit
POL : Polimerik renk
R : Reçel
R.H.B : Reçel hammaddesinin biyoyararlılığı
R.B : Reçelin biyoyararlılığı
SPSS : Sosyal bilimler için istatistik programı
TE : Troloks eşdeğer antioksidan kapasitesi
TF : Toplam flavonoid madde
TP : Toplam fenolik madde
TMA : Toplam monomerik antosiyanin
UV-VIS : Mor ötesi-görünür bölge

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 4.1 : Karadut suyunun proses basamaklarındaki nem içeriği 11
Çizelge 4.2 : Karadut reçelinin proses basamaklarındaki nem içeriği..... 35
Çizelge 4.3 : Karadut suyunun proses basamaklarındaki toplam fenolik madde miktarı..... 37
Çizelge 4.4 : Karadut reçeli proses basamaklarındaki toplam fenolik madde miktarı..... 37
Çizelge 4.5 : Karadut suyunun proses basamaklarındaki toplam antioksidan kapasiteleri..... 40
Çizelge 4.6 : Karadut reçelinin proses basamaklarındaki toplam antioksidan kapasiteleri..... 45
Çizelge 4.7 : Karadut suyunun proses basamaklarındaki toplam antosiyanin ve polimerik renk miktarları..... 53
Çizelge 4.8 : Karadut reçelinin proses basamaklarındaki toplam antosiyanin ve polimerik renk miktarları..... 55
Çizelge 4.9 : Meyve suyu prosesinin toplam fenolik, tolam flavonoid, toplam monomerik antosiyanin ve toplam antioksidan kapasiteleri (CUPRAC, DPPH, FRAP, ABTS) arasındaki korelasyon (R2) sonuçları..... 59
Çizelge 4.10 : Reçel prosesinin toplam fenolik, tolam flavonoid, toplam monomerik antosiyanin ve toplam antioksidan kapasiteleri (CUPRAC, DPPH, FRAP, ABTS) arasındaki korelasyon (R2) sonuçları..... 59
Çizelge 4.11 : Karadut suyunun proses örneklerinin fenolik asit içerikleri 93
Çizelge 4.12 : Karadut reçeli proses örneklerinin fenolik asit içerikleri 93
Çizelge 4.13 : Karadut suyu proses örneklerinin flavonoid içerikleri..... 93
Çizelge 4.14 : Karadut reçeli proses örneklerinin flavonoid içerikleri..... 93
Çizelge 4.15 : Karadut suyu proses örneklerinin antosiyanin içerikleri..... 93
Çizelge 4.16 : Karadut reçeli proses örneklerinin antosiyanin içerikleri..... 93
Çizelge C.1 : Meyve suyu prosesi basamaklarındaki farklılıkları için tek yollu varyans analiz..... 93

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Dut ekstraktlarının LDL oksidasyonuna etkisi..... 3
Şekil 4.1 : Karadut suyunun proses basamaklarındaki toplam fenolik ve flavonoid miktarının yüzde olarak değişimi. 4
Şekil 4.2 : Karadut reçelinin proses basamaklarındaki toplam fenolik ve flavonoid miktarının yüzde olarak değişimi. 27
Şekil 4.3 : Karadut suyunun proses basamaklarındaki antioksidan kapasitesi % değişimi 32
Şekil 4.4 : Karadut reçelinin proses basamaklarındaki antioksidan kapasitesi % değişimi 35
Şekil 4.5 : Karadut suyu proses basamaklarındaki toplam monomerik antosiyanin ve polimerik renk % değişimi 38
Şekil 4.6 : Karadut reçelinin proses basamaklarındaki toplam monomerik antosiyanin % değişimi. 42
Şekil 4.7 : Karadut meyvesi ve suyunun *in vitro* sindiriminden sonraki toplam fenolik madde içeriği.....50
Şekil 4.8 : Karadut meyvesi ve suyunun *in vitro* sindiriminden sonraki toplam flavonoid madde içeriği.....50
Şekil 4.9 : Karadut meyvesi ve suyunun in vitro sindiriminden sonraki toplam monomerik antosiyanin içeriği.....52
Şekil 4.10 : Karadut meyvesi ve suyunun in vitro sindiriminden sonraki toplam fenolik (TP), toplam flavonoid (TF), toplam monomerik antosiyanin (TMA) yüzde geri kazanımı.....52
Şekil 4.11 : Karadut meyvesinin in vitro sindiriminden sonraki toplam antioksidan kapasiteleri.....54
Şekil 4.12 : Karadut suyunun in vitro sindiriminden sonraki toplam antioksidan kapasiteleri.....54
Şekil 4.13 : Karadut meyvesinin ve suyunun in vitro sindiriminden sonraki toplam antioksidan kapasiteleri meydana gelen yüzde değişimi.....55
Şekil 4.14 : Karadut meyvesi ve reçelinin in vitro sindiriminden sonraki toplam fenolik madde miktarı.....56
Şekil 4.15 : Karadut meyvesi ve reçelinin in vitro sindiriminden sonraki toplam flavonoid madde miktarı.....57
Şekil 4.16 : Karadut meyvesi ve reçelinin in vitro sindiriminden sonraki toplam monomerik antosiyanin madde miktarı.....58
Şekil 4.17 : Karadut meyvesi ve reçelinin in vitro sindiriminden sonraki toplam monomerik antosiyanin madde miktarı yüzde değişimi.....58
Şekil 4.18 : Karadut meyvesinin in vitro sindiriminden sonraki antioksidan kapasitesi.....59

Şekil 4.19 : Karadut reçelinin in vitro sindiriminden sonraki antioksidan kapasitesi.....59
Şekil 4.20 : Karadut meyvesinin ve suyunun in vitro sindiriminden sonraki toplam antioksidan kapasiteleri meydana gelen yüzde değişimi.....60
Şekil A.1 : %0.1 formik asit içeren %75'lik su-methanol'deki toplam fenolik madde kalibrasyon eğrisi.....82
Şekil A.2 : %0.1 formik asit içeren %75'lik su-methanol'deki toplam flavonoid madde kalibrasyon eğrisi.....82
Şekil A.3 : %0.1 formik asit içeren %75'lik su-methanol'deki DPPH madde kalibrasyon eğrisi.....83
Şekil A.4 : %0.1 formik asit içeren %75'lik su-methanol'deki ABTS madde kalibrasyon eğrisi.....83
Şekil A.5 : %0.1 formik asit içeren %75'lik su-methanol'deki CUPRAC madde kalibrasyon eğrisi.....84
Şekil A.6 : %0.1 formik asit içeren %75'lik su-methanol'deki FRAP madde kalibrasyon eğrisi.....84
Şekil B.1 : Meyve suyu prosesindeki hammaddenin 270 nm'deki kromatogramı.....85
Şekil B.2 : Meyve suyu prosesindeki meyve suyunun 270 nm'deki kromatogramı..85
Şekil B.3 : Reçel prosesindeki hammaddenin 270 nm'deki kromatogramı.....86
Şekil B.4 : Reçel prosesindeki reçelin 270 nm'deki kromatogramı.....86
Şekil B.5 : Meyve suyu prosesinin hammaddesinin 360 nm'deki kromatogramı.....87
Şekil B.6 : Meyve suyu prosesinin meyve suyunun 360 nm'deki kromatogramı.....87
Şekil B.7 : Reçel prosesinin hammaddesinin 360 nm'deki kromatogramı.....88
Şekil B.8 : Reçel prosesinin reçelinin 360 nm'deki kromatogramı.....88
Şekil B.9 : Meyve suyu prosesinin hammaddesinin 520 nm'deki kromatogramı.....89
Şekil B.10 : Meyve suyu prosesinin meyve suyunun 520 nm'deki kromatogramı....89
Şekil B.11 : Reçel prosesinin hammadesinin 520 nm'deki kromatogramı.....90
Şekil B.12 : Reçel prosesinin reçelinin 520 nm'deki kromatogramı.....90

KARADUTUN MEYVE SUYU VE REÇELE İŞLENMESİ SIRASINDA ANTİOKSİDANLARINDA VE *İN-VİTRO* BİYOERİŞEBİLİRLİĞİNDE MEYDANA GELEN DEĞİŞİMLER

ÖZET

Karadut içerdiği fitokimyasalların sağlık üzerindeki olumlu etkileri ve antosiyaninlerce zengin olması nedeniyle potansiyel bir gıda boyası kaynağı olması sebebiyle önemli bir gıda maddesidir. Karadutun içerdiği fenolik bileşiklerin endüstriyel işlemler sırasındaki değişimi ile ilgili yapılan çalışmalar oldukça sınırlı ve yetersizdir. Ayrıca, karadut ve ürünlerinin *in vitro* absorbsiyonu ve erişebilirliği konusunda herhangi bir çalışma bulunmamaktadır. Bu çalışma ile karadutun meyve suyuna ve reçele işlenmesi sırasında meydana gelen değişimler ve biyoyararlılıkları konusunda bilgi sağlanması planlanmaktadır.

Genel olarak meyve suyu üretimi; hammadde, ezme, mayşeleme, presleme, posa, pastörizasyon (aseptik dolum) aşamalarından, reçel üretimi ise; hammadde, şurup ilavesi, pişirme, katkı maddelerinin ilavesi, çekirdeklerinin ayrılması ve pastörizasyon aşamalarından oluşmaktadır. Bu çalışmada üretim sürecinin her bir aşaması, gravimetrik yöntemle nem içeriği, spektrofotometrik yöntemler ile toplam fenolik, toplam flavonoid, toplam antioksidan kapasitesi, toplam monomerik antosiyanin, polimerik renk, HPLC ile fenolik asit, flavonoid ve antosiyanin profilleri incelenmiştir. Fenolik bileşiklerin biyoerişilebilirliği ise *in vitro* olarak mide-bağırsak simülasyon yöntemi ile incelenmiştir.

Bu çalışmada, karadutun reçel ve meyve suyuna işlenmesi sırasında fenoliklerin, flavonoidlerin ve antosiyaninlerin değişiminin incelenmesi amaçlanmıştır. Proses etkisinin araştırılması için endüstriyel örneklerle çalışılmıştır. Ayrıca yine endüstriyel prosesten alınan taze karadut ve meyve suyu ile donmuş karadut ve reçelinde bulunan fenolik maddelerin biyoerişilebilirliği incelenerek, prosesin biyoerişilebilirlik üzerindeki etkisi incelenmiştir.

Çalışmada elde edilen sonuçlar, karadutun meyve suyu olarak işlenmesi esnasında %31'lik bir nem artışına, reçele işlenmesi esnasındada %73'lük bir nem kaybına sebep olduğunu göstermiştir. Daha sonra yapılan tüm analizler kuru madde üzerinden hesaplanmış ve rapor edilmiştir.

Karadut ve meyve suyunun toplam fenolik madde miktarları sırasıyla 1375.1 ± 30.5 mg GAE/100 g kuru madde ve 1919.0 ± 15.4 mg GAE/100 g kuru madde olarak bulunmuştur. Karadutun meyve suyu olarak işlenmesi esnasında toplam fenolik madde miktarında toplamda %40'lık bir artış gözlenmiştir. Karadut ve reçelinin toplam fenolik madde miktarları sırasıyla 1575.2 ± 9.0 mg GAE/100 g kuru madde ve 192.8 ± 3.6 mg GAE/100 g kuru madde olarak bulunmuştur. Karadutun meyve suyuna işlenmesi esnasında toplam fenolik madde miktarında %88'lik bir azalma tespit edilmiştir. Meyve suyu prosesinde kullanılan karadutun toplam flavonoid miktarının 1472.7 ± 38.3 mg rutin/100 g kuru madde olduğu bulunmuştur. Karadutun

meyve suyuna işlenmesi ile toplam flavonoid miktarında %16'lık bir artış tespit edilmiştir ($p<0.05$). Reçel prosesinde kullanılan karadutun ise toplam flavonoid miktarının 1384.6 ± 190.1 mg rutin/100 g kuru madde olduğu bulunmuştur. Karadutun reçele işlenmesi ile toplam flavonoid miktarında %89'luk bir azalış gözlemlenmiştir ($p<0.05$).

CUPRAC, DPPH, ABTS ve FRAP yöntemleri ile analiz edilen meyve suyu prosesindeki karadut örneklerinin toplam antioksidan kapasitelerinin ortalama değerleri sırasıyla 4046.1 ± 25.0, 945.6 ± 60.5, 2788.1 ± 33.4 ve 1835.6 ± 247.2 mg TE/100 g kuru maddedir. Meyve suyuna işlenmesi sonucunda sırasıyla %29, %32, %81 ve %48'lik bir artış meydana gelmiştir ($p<0.05$). CUPRAC, DPPH, ABTS ve FRAP yöntemleri ile analiz edilen reçel prosesindeki karadut örneklerinin toplam antioksidan kapasitelerinin ortalama değerleri sırasıyla 4085.8 ± 181.4, 3657.0 ± 350.7, 4259.1 ± 112.4 ve 5247.2 ± 11.3 mg TE/100 g kuru maddedir. Reçele işlenmesi ile sırasıyla %90, %93, %88 ve %92'lik bir azalma meydana gelmiştir ($p<0.05$).

Meyve suyu ve reçel prosesinde, karadutun toplam monomerik antosiyanin içerikleri sırasıyla 216.9 ± 23.3 ve 996.5 ± 85.0 mg siyanidin-3-glukozit/ 100 g kuru madde olarak belirlenmiştir. Proses sonunda toplam monomerik antosiyanin miktarı kuru bazda meyve suyunda iki katlık bir artışa neden olurken, reçelde %97'lik bir kayba neden olmuştur. Karadutun reçele ve meyve suyuna işlenmesi sırasında toplam monomerik antosiyanin miktarı prosesin her basamağında istatiksel olarak önemli farklılıklar göstermiştir ($p<0.05$).

Meyve suyu prosesinde polimerik renk miktarı %26.0 ± 1.9 - %58.5 ± 3.0 aralığında reçel prosesinde ise %22.4 ± 4.7 - %100.8 ± 26.2 aralığında değişmiştir. Meyve suyu prosesinde, ezme basamağında hammadeye göre polimerik renk 1.6 kat artmıştır. Diğer yandan, meyve suyunda 1.3 katlık bir düşüş görülürken presleme basamağı sonrası çıkan posada 1.7 kat artış tespit edilmiştir. Reçel prosesinde, reçelde 1.3 katlık, çekirdeklerinde ise 3.5 katlık artışlar görülmüştür ($p<0.05$). Toplam monomerik antosiyanin miktarıdaki düşüşler polimerik renk miktarının artışıyla ilişkilendirilmiştir. Bu artışların antosiyaninlerin polimerleşme reaksiyonlarından kaynaklandığı düşünülmüştür.

HPLC analizleri ile elde edilen sonuçlar, her basamakta fenolik, flavonoid ve antosiyanin profilleri açısından önemli farklılıklar göstermiştir ($p<0.05$). Fenolik asit olarak, gentisik, klorojenik, neoklorojenik ve siyrinjik asit bileşikleri karadut örneklerinde tespit edilmiştir. Gentisik asit karadut numunelerinde en fazla bulunan fenolik asit bileşeni olarak belirlenmiş ve meyve suyunda kullanılan hammaddede 355.4 ± 57.8 mg/100 g kuru madde, reçelde kullanılan hammaddede ise 1002.4 ± 113.8 mg/100 g kuru madde bulunmuştur. Meyve suyuna işleme sırasında gentisik, klorojenik, siyrinjik asit, neoklorojenik asit bileşiklerinde hammaddeye kıyasla sırasıyla 4.5, 4.1, 1.6 ve 5.9 kat artış, reçele işlemede ise gentisik, klorojenik ve neoklorojenik asit bileşiklerinde hammaddeye kıyasla sırasıyla %92, %83 ve %83 oranında bir azalma bulunmuştur. Karadutun hem meyve suyu hem de reçel prosesinde rutin, kuersetin-3-*O*-glukozit ve kaempferol 3-*O*-rutinozit olmak üzere 3 farklı flavonoid bileşiği HPLC ile tespit edilmiştir. Karadutun meyve suyuna işlenmesi ile rutin, kuersetin-3-*O*-glukozit ve kaempferol 3-*O*-rutinozit bileşiklerinde sırasıyla %42, %8 ve %36'lık artış bulunurken, reçele işlenmesi ile %92, %89 ve %94 oranlarında azalış tespit edilmiştir. Karadutun meyve suyu prosesinde siyanidin-3-glukozit, siyanidin-3-rutinozit ve pelorgonidin-3-*O*-glukozit tespit edilirken, reçel

prosesinde bu 3 bileşğin dışında pelargonidin-3-rutinozit ve siyanidin türevi bileşikleri tespit edilmiştir. Meyve suyuna işleme ile siyanidin-3-glukozit, siyanidin-3-rutinozit ve pelorgonidin-3-*O*-glukozit bileşiklerinde sırasıyla %7, %70 artış ve %16 azalma tespit edilmiştir. Reçele işlenmesi ile siyanidin-3-glukozit, siyanidin-3-rutinozit, pelorgonidin-3-*O*-glukozit, pelorgonidin-3-*O*-rutinozit ve siyanidin türevi bileşiklerinde ise sırasıyla meyvesine göre %98, %87, %98, %96 ve %97 oranlarında azalış tespit edilmiştir.

In vitro mide-bağırsak sistemi simülasyonunun ardından, meyve suyu ve reçel olmak üzere 2 farklı prosesin her biri için hammadde ve ürünlerinin (meyve suyu, reçel) toplam fenolik madde, toplam flavonoid madde ve toplam antosiyanin madde içerikleri ve 4 farklı toplam antioksidan kapasitesi değerlendirilmiştir.

In vitro mide-bağırsak sistemi simülasyonu sonucunda meyve suyu prosesinde emilen fenolik madde miktarı karadut meyvesinde %18, meyve suyuna işlenmesi ile de %6 oranında bir artış meydana gelerek %23'e yükselmiştir. Benzer şekilde, toplam flavonoid madde analizinden elde edilen sonuçlara göre de emilen flavonoid miktarında, karadut meyvesinde %33, meyve suyuna işlenmesi ile de %10 oranında bir artış meydana gelerek %43'e yükselmiştir. Bu sonuca göre karadut meyvesinin meye suyuna işlenmesiyle birlikte fenolik ve flavonoidler bakımından biyoerişebilirliğinin artmış olduğu tespit edilmiştir. Karadutun meyve suyuna işlenmesi ile meyvesi ve suyu için, diyalize edilmiş toplam fenolik madde ve flavonoid miktarları, meyvede başlangıçta bulunan miktarlardan önemli oranda farklılıklar göstermiştir ($p<0.05$). Karadutun diyalize edilmiş toplam monomerik antosiyanin miktarları sırası ile hammaddede %8, meyve suyunda %6 olarak bulunmuştur. Karadutun toplam antioksidan kapasitesi geri kazanım (%) oranları, CUPRAC yöntemi ile karadut meyvesinde %24, meyve suyunda da %39, DPPH yöntemi karadut meyvesinde %50, meyve suyunda da %87, ABTS yöntemi ile karadut meyvesinde %14, meyve suyunda da %12, FRAP yöntemi ile karadut meyvesinde %6, meyve suyunda da %5 bulunmuştur. Toplam monomerik antosiyanin ve antioksidan kapasitelerinde başlangıçta bulunan miktarlardan önemli oranda farklılıklar tespit edilmiştir ($p<0.05$).

In vitro mide-bağırsak sistemi simülasyonu sonucunda reçel prosesinde IN fraksiyonunun başlangıç miktarına oranlanması ile elde edilen toplam fenolik madde miktarı karadut meyvesinde %13, reçelinde ise %15 bulunmuştur. Toplam flavonoid analizinden elde edilen sonuçlara göre serumda kalan flavonoid miktarı, karadut meyvesinde %33 iken reçele işlenmesi sonucu %24 oranında azalarak %9'a düşmüştür. Bu sonuca göre karadut meyvesinin reçele işlenmesiyle birlikte fenolik ve flavonoidler bakımından biyoerişebilirliğinin azalmış olduğu tespit edilmiştir. Karadutun reçele işlenmesi ile meyvesi ve reçeli için, diyalize edilmiş toplam fenolik madde ve flavonoid miktarları, meyvede başlangıçta bulunan miktarlardan önemli oranda farklılıklar göstermiştir ($p<0.05$). Karadutun diyalize edilmiş toplam monomerik antosiyanin analizinin madde miktarları sırası ile hammaddede %1 reçelinde %9 olarak bulunmuştur. Karadutun toplam antioksidan kapasitesi geri kazanım (%) oranları, CUPRAC yöntemi ile karadut meyvesinde %7, reçelde de %10, DPPH yöntemi karadut meyvesinde %26, reçelde de %93, ABTS yöntemi ile karadut meyvesinde %14, reçelde de %38, FRAP yöntemi ile karadut meyvesinde %1, reçelde de %2 bulunmuştur. Toplam monomerik antosiyanin ve antioksidan kapasitelerinde başlangıçta bulunan miktarlardan önemli oranda farklılıklar tespit edilmiştir ($p<0.05$).

CHANGES IN ANTIOXIDANTS AND *IN-VITRO* BIOACCESIBILITY DURING BLACK MULBERRY JUICE AND JAM PROCESSING

SUMMARY

Black mulberry is an important foodstuff thanks to positive effects of phytochemicals being wealthy of anthocyanin and being a resource of potential natural colorant. Studies pursued about the change of phenolic compunds that black mulberry contains during the industrial processes are quite limited and insufficient. Besides, there are no studies about the *in vitro* absorption and accessibility of black mulberry and its products. It is planned that this study contributes valuable data to the changes that appear during black mulberry's being processed into fruit juice and jam, and besides the subject of bioaccessibility.

In general, the production of fruit juice consists of stages of raw material, milling, mashing, pressing, press cake, pasteurization; on the other hand the production of jam consists of stages of raw material, syrup addition, cooking treatment, addition of additives, separation of seeds and pasteurization. In this study, every step of processing was investigated in detail to elucidate the changes in antioxidative compounds by analyzing the moisture content by gravimetric method, total phenolic and total flavonoid contents, total antioxidant capacity and polymeric color by spectrophotometric methods and phenolic , flavanoid and anthocyanin contents by HPLC.

In this study is to investigate the effects of processing of black mulberry to juice and jam such on phenolics, flavonoids and anthocyanins by focusing on molecular level. This study performed at industrial-scale processing that will provide information about the effect of processing Moreover, black mulberry and black mulberry juice and jam samples collected from industrial scale processing are being evaluated on the basis of bioaccesibility of their bioactive compounds which will provide additional information on the effect of processing on bioaccesibility.

The results showed that in black mulberry, the total moisture increase was found to be about 31% by processing raw material into the juice. On the other hand, the total moisture loss was found to be about 73% by processing raw material into the jam.

Total phenolic content of black mulberry and fruit juice are respectively found as 1375.1 ± 30.5 and 1919.0 ± 15.4 mg GAE/100 g dried weight. During black mulberry's being processed into fruit juice; totally, 40% of increase in total phenolic content is observed. Total phenolic content of black mulberry and jam are respectively found as 1575.2 ± 9.0 and 192.8 ± 3.6 mg GAE/100 g dried weight. During black mulberry's being processed into fruit juice, 88% of decrease in total phenolic content amount is discovered. Significant ($p \leq 0.05$) changes in the total phenolic content occurred in all processing samples.

It is found that the total flavanoid content of black mulberry used in fruit juice proses is 1472.7 ± 38.3 mg rutin/100 g dried weight. With black mulberry's being processed into fruit juice, 16% of increase in total flavonoid content is observed ($p<0.05$). It is found that the total flavanoid content of black mulberry used in jam proses is 1384.6 ± 190.1 mg rutin/100 g dried weight. With black mulberry's being processed into jam, 89% of decrease in total flavonoid amount is observed ($p<0.05$).

The mean values of total antioxidant capacity of black mulberry samples in fruit juice prosess analyzed with CUPRAC, DPPH, ABTS and FRAP methods are respectively 4046.1 ± 25.0, 945.6 ± 60.5, 2788.1 ± 33.4 and 1835.6 ± 247.2 mg TE/100 g dried weight. As a result of being processed into fruit juice, respectively 29, 32, 81 and 48% of increase have occurred ($p<0.05$). The mean values of total antioxidant capacity of black mulberry samples in jam proses analyzed with CUPRAC, DPPH, ABTS and FRAP methods are respectively 4085.8 ± 181.4, 3657.0 ± 350.7, 4259.1 ± 112.4 and 5247.2 ± 11.3 mg TE/100 g dried weight. With its being processed into jam, respectively 90, 93, 88 and 92% of decrease have occurred ($p<0.05$).

In fruit juice and jam process, total monomeric anthocyanin contents of black mulberry are respectively determined as 216.9 ± 23.3 and 996.5 ± 85.0 mg cyanidin-3-*O*-glukozit/ 100 g dried weight. At the end of process, while total monomeric anthocyanin content in fruit juice has caused two times increase, it has caused 97% of loss in jam.

The percent polymeric color values in fruit juice process has changed in %26.0 ± 1.9 - %58.5 ± 3.0 while in jam proses it has changed in %22.4 ± 4.7 - %100.8 ± 26.2. In fruit juice proses; in the step of milling, polymeric color has increased 1.6 times according to raw material. On the other hand; while it is seen 1.3 times of decrease in fruit juice, it is found out 1.7 times of increase in press cake extracted after pressing step. In jam proses, 1.3 times of increase in jam and 3.5 times of increase in its seeds are seen ($p<0.05$). Decreases in total monomeric anthocyanin content are associated with increase of polymeric color value. It is considered that these increases result from polymerization reactions of anthocyanins.

The results clearly indicate that phenolic, flavanoid and anthocyanin contents of samples collected from each step were found to be statistically different ($p\leq0.05$). As phenolic acid, gentisic, chlorogenic acid, neochlorogenic acid and syringic acid were detected in black mulberry samples. Gentisic acid was most abundant phenolic acid; and it is found out that raw material used in fruit juice is 355.4 ± 57.8 mg/100 g dried weight while raw material used in jam is 1002.4 ± 113.8 mg/100 g dried weight. During being processed into fruit juice; in gentisic, chlorogenic, syringic acid, neochlorogenic acid compounds, in comparison with raw material, respectively 4.5, 4.1, 1.6 and 5.9 times of increase are found out. On the other hand; during being processed into jam, in gentisic, chlorogenic and neochlorogenic acid, in comparison with raw material, respectively 92, 83 and 83 per cent of decrease are found out. In both fruit juice and also jam proses of black mulberry, 3 different flavonoid compunds as rutin, quersetin-3-*O*-glucoside and kaempferol-3-*O*-rutinoside are determined with HPLC. With black mulberry's being processed into fruit juice, respectively 42, 8 and 36% of increase are noted in rutin, quercetin-3-*O*-glucoside and kaempferol-3-*O*-rutinoside; with its being processed into jam, 92, 89 and 84% of decrease are noted. While cyanidin-3-glucoside, cyanidin-3-rutinoside and pelorgonidin-3-*O*-glukozit are determined in fruit juice proses of black mulberry; in

the proses of jam, except these three compunds, pelargonidin-3-rutinoside and cyanidin derivatives are determined. With being processed into fruit juice; in cyanidin-3-glucoside, cyanidin-3-rutinoside and pelorgonidin-3-*O*-glukozit, respectively 7, 70% of increase and 16% of decrease are determined. With its being processed into jam; in cyanidin-3-glucoside, cyanidin-3-rutinoside, pelorgonidin-3-*O*-glukozit, pelorgonidin-3-*O*-rutinoside and cyanidin derivatives, in comparisition with its fruit, respectively 98, 87, 98, 96 and 97% of increase are determined.

After the simulation of *in vitro* gastrointestinal digestion system, total phenolic content, total flavonoid content and total anthocyanin content as well as the total antioxidant capacity of black mulberry, its jam and juice were evaluated. In order to determine the effect of *in vitro* gastrointestinal digestion on the total antioxidant capacity was performed four antioxidant capacity assays .

Results of *in vitro* gastrointestinal digestion showed that 23% by showing 18% of increase in the fruit of black mulberry and 6% of increase with being processed into fruit juice. Likewise; according to the results gained with total flavanoid analysis, in dialyzed flavonoid supply, it has increased to 43% of increase by showing 33% of increase in the fruit of black mulberry and 10% of increase with being processed into fruit juice. According to this result, with the fruit of black mulberry's being processed into fruit juice, it has been stated that its bioaccessibility has increased with regard to phenolic and flavanoid compunds. With black mulberry's being processed into fruit juice, total phenoli and flavanoid contents dialyzed for its fruit and juice have shown differences to a significant extend in comparison with the amount found in the fruit at the beginning ($p<0.05$). Total anthocyanin amounts of black mulberry dialyzed are respectively found as 8% in the raw material and 6% in fruit juice. Total antioxidant capacity retrieval proportions of black mulberry are found out as 24% in black mulberry and 39% in fruit juice with CUPRAC method, 50% in black mulberry and 87% in fruit juice with DPPH method, 14% in black mulberry and 12% in fruit juice with ABTS method, 6% in black mulberry and 5% in fruit juice with FRAP method.

As a result of the simulation of *in vitro* gastrointestinal system, total phenolic substance amount gained with proportion of IN fraction in jam proses to the amount at the beginning is found OUT as 13% in the fruit of black mulberry and 15% in its jam. According to the results taken from total flavanoid analysis, when flavanoid amount remaining in the serum is 33% in the fruit of black mulberry, it has contented to 9% by decreasing in the rate of 24%. According to this result, it is noted that its bioaccessibility has decreased with regard to phenolics and flavanoids with black mulberry's being processed into jam. With black mulberry's being processed into jam, total phenolic substance and flavanoid contents dialyzed for its fruit and jam have shown significant differences in comparison with the amounts found in the fruit at the beginning ($p<0.05$). Dialyzed total monomeric anthocyanin analysis' substance amounts of black mulberry are respectively found as 1% in the raw material and 9% in its jam. Total antioxidant capacity retrieval proportions (%) of black mulberry are found out as 7% in the fruit of black mulberry and 10% in the jam with CUPRAC method, 26% in the fruit of black mulberry and 93% in the jam with DPPH method, 14% in the fruit of black mulberry and 38% in the jam with ABTS method, and 1% in the fruit of black mulberry and 2% in the jam with FRAP method. It is noted significant differences in total monomeric anthocyanin and antioxidant capacities in comparison with the amounts found at the beginning ($p<0.05$).

1. GİRİŞ

Meyve ve sebzeler işlenmemiş olarak doğrudan tüketilebildikleri gibi konserve, meyve suyu ya da reçel gibi farklı ürünlere işlenmiş şekilde, dondurulmuş ya da kurutulmuş halde olmak üzere oldukça geniş kullanım alanlarına sahiptir. Özellikle de içerdikleri vitaminler, karotenoidler veya flavonoidlerin sağlık üzerindeki olumlu etkilerinin birçok çalışma ile ortaya konması bu gıda grubuna olan ilgiyi arttırmıştır. Meyve ve sebze tüketiminin koroner kalp hastalıkları veya kanser gibi hastalıkların engellenmesinde rol oynadıkları bilimsel verilerle ispatlanmıştır (Capanoglu ve diğ, 2012).

Pekçok işlenmiş meyve ve sebze öncelikle kabuk, sap, çekirdek gibi kısımlarından ayrılmaktadır. Ancak yapılan çalışmalar, özellikle çekirdek ve kabuk kısmının uzaklaştırılması ile meyve sebzelerdeki antioksidan kaynaklarında önemli kayıpların meydana geldiğini ortaya koymaktadır (Peschel ve diğ., 2006; Capanoglu ve diğ., 2008).

Karadut (*Morus nigra* L.) içerdiği fitokimyasallardan dolayı gıda endüstrisinde önemli bir role sahiptir (Fazaeli ve diğ., 2011). Bu meyve antosiyanince zengindir ve potansiyel bir doğal gıda boyası kaynağı olarak da düşünülebilir. Meyve özünde belirlenen başlıca antosiyaninler siyanidin-3-glukozit ve siyanidin-3-rutinozittir (Liu ve diğ., 2004). Bu meyvenin biyolojik ve farmakolojik etkileri hala tam olarak tanımlanmamakla beraber, son yıllarda yapılan çalışmalarda, karadut meyvesi özünün biyolojik zarlarda ve biyomoleküllerde oluşabilecek peroksidatif hasara karşı koruma sağladığı kanıtlanmıştır (Özgen ve diğ., 2009; Naderi ve diğ., 2004).

Son zamanlarda, fenolik bileşiklerin biyoyararlılığına olan ilgi giderek artmaktadır. Günlük yediklerimizle önemli miktarda antosiyanin bileşikleri almamıza rağmen, bu bileşiklerin ne kadarının vücudumuz tarafından absorbe edildiğine dair sınırlı sayıda çalışma bulunmaktadır. Ayrıca, insanlarda antioksidanların potansiyel biyoyararlılığını etkileyen birden çok etken bulunmaktadır. Bazı meyve ve sebzelerin biyoyararlılığının belirlenmesinde *in vitro* sindirim metodunun kullanılmasıyla

birçok örneğin karşılaştırılmasına ve gıda matrisindeki bileşenlerin geri kazanımına etkisi hakkında da bilgi edinilmesine yardımcı olmaktadır (Liang ve diğ., 2012; Erdil, 2013).

Bu çalışmanın amacı, sağlık üzerinde önemli etkilere sahip antosiyaninlerce zengin olan karadut meyvesinin, reçel ve meyve suyu olmak üzere 2 farklı ürüne işlenmesi ve işlenmiş ürünlerin antosiyanin içeriği, toplam fenolik madde, toplam flavonoid ve antioksidan kapsitelerinin taze karadut ile mukayese edilmesi amaçlanmaktadır. Çalışmada ayrıca, tüm ürünlerin biyoyararlılıkları tespit edilerek karadutun hangi şekilde tüketiminin en yüksek biyoyararlılığı sağlayacağının belirlenmesi de mümkün olacaktır. Karadutun işlenmesi sonucunda antioksidanlarında meydana gelen değişimler konusunda mevcut literatürde bilgi bulunmamaktadır. Bu çalışma ile işleme etkisiyle antioksidanlarda meydana gelen değişimler belirlenebilecektir.

2. LİTERATÜR

2.1 Karadut ve Ürünleri

Dut, farklı iklim ve toprak şartlarına adaptasyon kabiliyetinin yüksek olması nedeniyle, ılıman, tropik ve subtropik iklim bölgelerinde yetişebilen bir meyve türüdür. Dut (Morus spp.), Urticales takımının Moraceae familyasının Morus cinsine girmektedir. Meyvesinden faydalanılan ve yaygın olarak yetiştiriciliği yapılan dut türleri *M. alba* L., *M. nigra* L., ve *M. rubra* L.'dır (Erdoğan ve Fırlak, 2004; Ercisli ve Orhan, 2007).

Ülkemizde, 2.210.000 adet meyve veren yaşta dut ağacından 55.000 ton ürün elde edilmektedir. Ortadoğu (10.263 ton), Kuzeydoğu (10.134 ton), Orta kuzey (10.043 ton) ve Karadeniz (9.196 ton) dut üretiminin en fazla olduğu tarım bölgelerimizdir (Erdoğan ve Fırlak, 2004). Türkiye İstatistik Kurumu, 2003 yılı gıda maddeleri tüketim harcaması miktarları verilerine göre de taze karadut tüketimi 18.622 kg, karadut reçelinin ise 1.399 kg olduğu rapor edilmiştir.

Anavatanı İran olan karadut, güney Avrupa, güneybatı Asya, Amerika (Meksika, güney Amerika, Peru, Kolombiya, Hawai) ve Akdeniz ülkelerinde yetiştirilmektedir (Fazaeli ve diğ, 2011; Lim, 2012). Karadut Türkiye'de de yaygın olarak yetiştirilen bir meyvedir. Akdeniz ikliminin elverişliliğinden dolayı, Türkiye'nin kuzeydoğu bölümünde, özellikle Çoruh vadisinde, kayda değer miktarda yenilebilir lezzette karadut meyvesi yetiştirilmektedir (Ercisli ve Orhan, 2008).

Karadut, çiğ, kurutulmuş veya işlenmiş olarak değişik şekillerde tüketilebilmektedir. Karadut sevilerek tüketilen bir meyve olmasına rağmen saklama süresi çok kısa olmasından dolayı sadece hasat dönemi ile tüketimi yapılan bir meyvedir. Ülkemizde dut meyvesinden yörelere bağlı olarak, taze ve kurutulmuş olarak yararlanıldığı gibi meyvesinden pekmez, reçel, marmelat, meyveli yoğurt, dut ezmesi, pestil, cevizli sucuk, köme, sirke, meyveli çay, meyve suyu konsantresi ve ispirto gibi ürünler de elde edilmektedir. Genel olarak dut ülkemizde %70 pekmez, %10 köme, %3 pestil

üretiminde, %4 kuru dut ve %5 de sofralık olarak değerlendirilmektedir. Diğer ülkelerde ise dut meyveleri taze ve kurutulmuş olarak tüketildiği gibi ekmek, çörek, pasta, puding, dut şarabı, likör ve dondurma yapımında değerlendirilmektedir Ayrıca karadut meyvesinden ziyade ipekböcekçiliği ile ipek yapımında da kullanılmaktadır (Hepsag ve diğ., 2012; Erdogan, 2003; Sengül ve diğ., 2005).

2.2 Karadut Meyvesinin Kimyasal Kompozisyonu

Karadut meyvesi, içerdiği şeker, organik asitler, mineraller, antosiyanin ve vitaminler nedeniyle beslenmede önemli bir kaynaktır. Karadut meyvesiyle özellikle günlük kalsiyum, demir, B ve C vitamini ihtiyaçlarının büyük bir kısmı karşılanabilmektedir (Hepsağ ve diğ, 2012). Imran ve diğ. (2011) yaptıkları bir çalışmada karadut meyvesinin kimyasal içeriğini incelemişler ve nem miktarını 82.4 g/100 g yaş madde, kül miktarını 0.5 g/100 g kuru madde, yağ miktarını 0.55 g/100 g kuru madde, protein miktarını 0.96 g/100 g kuru madde, lif miktarını 11.75 g/100 g kuru madde, toplam karbonhidrat miktarını 13.83 g/100 g kuru madde, enerji değerini 64.11 kcal/100 g, pH'ını 3.68, toplam şeker'i 6.64 g/100 g yaş madde, indirgen şeker'i 4.94 g/100 g yaş madde, indirgen olmayan şekeri 1.7 g/100 g yaş madde, pektin'i 0.76 g/100 g yaş madde, vitaminlerden riboflavini 0.04 mg/100 g yaş madde, niasini 1.60 mg/100 g yaş madde ve askorbik asiti 15.37 mg/100 g yaş madde, minerallerdende potasyum'u 1270 mg/100 g, kalsiyumu 470 mg/100 g, sodyumu 272 mg/100 g, magnezyumu 240 mg/100 g, demiri 77.6 mg/100 g, çinko'yu 59.2 ve nikeli 1.6 mg/100 g tespit etmişlerdir.

Yapılan bir başka çalışmadada, karadut meyvesinin şeker kompozisyonu incelenmiştir. Buna göre fruktoz miktarı 5.77 g/100 mL, glukoz miktarı 6.39 g/100 mLve sakkaroz miktarınında 0.03 g/100 mL olduğu tespit edilmiştir (Ozgen ve diğ, 2009).

Üç dut türünün (*M. nigra, M. alba, M. rubra*) yağ asit profilinin incelendiği bir diğer çalışmada, linoleik asitin (C18:2) %43.4 - 61.9, ardındanda palmitik asitin (C16:0) %12.1 - %24.8 oranında bulunduğunu tespit etmişlerdir. Birbirlerinden farklı olarakta, behenik asit (%0.26) ve palmitoleik asit (%0.67) sadece *M. alba* cinsinde, *cis*-C18:3 ώ3 (%8.5) ve cis-C19:1 ώ7 (%1.09) sadece *M. rubra* cinsinde ve oleik asit

(C18:1) sadce *M. nigra*'da %14.8, *M. alba*'da %10.5 oranında bulunduğu tespit edilmiştir.

Gecgel ve Velioglu (2011) karadut meyvesinin çekirdeklerinin yağ asiti kompozisyonunu incelemişlerdir. Buna çalışmanın sonucundada karadut çekirdeklerinde 20 çeşit yağ asidi tespit etmişlerdir. Bu yağ asitlerininde %78.7'sinin esansiyel yağ asidi olan linoleik asit (C18:2) içerdiğini ve %0.3 oranında linolenik asit (C18:3) içeriğinide bulmuşlardır. Linolenik asitin hidrokarbonlarında 3 tane çift bağ içermesinden dolayı, okside olmaya daha yatkın olduğunu bu nedenle de karadut çekirdeklerinin linolenik asiti çok az miktarda içermesinin stabilte, raf ömrü ve insan sağlığı açısından açısından daha avantajlı olduğu rapor edilmiştir.

Elmacı ve Altuğ (2002), karadutun lezzet bileşenlerini GC/MS ile tespit etmeye çalışmışlardır. Bunun sonucunda da 18 adet adet lezzet bileşeni tespit edilmiştir. Bu bileşenler için tanımlayıcı analizden faydanılarak panelistler eşliğinde duyasal analiz yapılmış ve panelistler sadece etil linolenat'ta direkt olarak karadut tadını aldıkları belirtmişlerdir. Bu sonuca görede karadutun tadını eşsiz ve özel yapan lezzet bileşeninin etil linoleat olduğu tespit edilmiştir.

2.3 Karadut Meyvesi İçerisindeki Antioksidan Özelliğe Sahip Bileşikler

Gıda bileşeni olarak fenolik bileşikler; insan sağlığı açısından işlevleri, tat ve koku oluşumundaki etkileri, renk oluşumu ve değişimine katılmaları, antimikrobiyal ve antioksidatif etki göstermeleri, enzim inhibisyonuna neden olmaları, değişik gıdalarda saflık kontrol kriteri olmaları gibi birçok açıdan önem taşımaktadır (Acar ve Gokmen, 2004). Fenolik bileşikler bitkilerde fazla miktarda bulunan sekonder metabolitlerdir ve gıdanın tat ve aromasına katkıda bulunabilirler. Özellikle gıdaların acılık ve burukluğun kaynağıdır. Fenolik bileşiklerin alt grubu olan flavonoidlerin geniş bir grubu gıdaların rengindende sorumludur (Nizamlıoğlu ve Nas, 2010). Flavonoidler önemli düzeyde antioksidan ve şelatlama özelliklerine sahip difenilpropanoidler olup genellikle bitkilerde bulunmakta ve insanlar tarafından sentezlenememektedirler (Capanoğlu ve Boyacıoğlu, 2009). Antosiyanidinler, doğal olarak genellikle antosiyanin adı verilen glikozit formunda bulunmaktadırlar. Meyve ve sebzelerin kırmızıdan mora kadar değişen tipik renkleri bu glikozitlerden

kaynaklanmaktadır. 6 çeşit antosiyanin bulunmaktadır: Pelorgonidin, siyanidin, peonidin, delfinidin, petunidin ve malvinidindir. Fenolikler, flavonoidler ve antosiyaninler güçlü antioksidan bileşenlerdir (Acar ve Gokmen, 2005).

Yapılan çalışmalarda, HPLC ile karadut meyvesindeki tespit edilen antosiyaninler: siyanidin-3-O-glukozit, siyanidin-3-O-rutinozit, pelargonidin-3-O-glukozit, pelargonidin-3-O-rutinozit flavonoidler: kuersetin-3-O-rutinozit, kaempferol-3-O-rutinozit, kuersetin-3-O-glukozit, rutin, Taksifolin-hekzoside, Taksifolin, Kamepferol-hekzoside, fenolik asitler: protokateşuik asit, klorojenik asit, 4-CQA (CAE), 3,5-diCQA (CAE) olarak tespit edilmiştir. (Pawlowska ve diğ., 2008; Song ve diğ., 2009; Stefanut ve diğ., 2011; Zhang ve diğ., 2008). Karadut, antosiyanince zengindir ve potansiyel bir doğal gıda boyası kaynağı olarak da düşünülebilir. Meyve özünde belirlenen başlıca antosiyaninler siyanidin-3-glukozit ve siyanidin-3-rutinozittir (Liu ve diğ., 2004).

Karadut (*Morus nigra)* içerdiği fitokimyasallardan dolayı gıda endüstrisinde önemli bir role sahiptir (Fazaeli ve diğ., 2011). Genel olarak yapılan çalışmalarda karadut meyvesinde bulunan fenolik madde, flavonoid, antosiyanin ve antioksidan kapasitesi miktarlarında farklı sonuçlar gözlemlenmiştir. Bunun nedenleri de kullanılan meyvenin varyete ve cinsinden, yetiştirildiği iklim koşullarından, uygulanan ekstarksiyon yöntemlerinin farklılığından, kullanılan enstürmental cihazlardan kaynaklanmaktadır (Capanoglu ve Boyacıoglu, 2009).

Karadut meyveleri bilinen en iyi doğal gıda boyaları olan antosiyaninlerce zengindirler. Antosiyaninler, gıdaların renklendirilmesinde yüksek boyama güçleri ve yüksek kalitede ürün oluşumunu sağlamaları nedenleriyle aranan bileşiklerdir. Ayrıca antosiyanin kullanımı ile yapay renklendirici kullanımı azaltmaktadır. Antosiyanin ekstraktlarının gıdalara yalnızca çekici renk özellikleri kazandırmamakta, aynı zamanda yüksek antioksidan kapasiteleri nedeniyle eklendikleri gıdalarda serbest radikallerin neden olduğu reaksiyonları durdurarak ve/veya engelleyerek oksidatif stabilitelerini de artırmaktadır (Hepsag et al., 2012).

2.4 Karadutun Sağlık Üzerine Etkileri

Son yıllarda bitkisel kökenli gıdalarda bulunan fenolik bileşiklerin yoğun bir şekilde incelenmesi, bunların insan sağlığı ile yakından ilişkisi olduğunun saptanmasından ve özellikle de kanser insidansını azalttığı yönündeki epidemiyolojik bilgilerden kaynaklanmaktadır. Meyve ve sebze tüketiminin yararları sonsuzdur. Salgın hastalıklarla ilgili birçok araştırma kalp hastalığı ve kanserle meyve sebze tüketimi arasında ters bir ilişki olduğunu göstermiştir (Acar ve Gokmen, 2005; Walker, 2007).

Üzümsü meyvelerde bulunan fenolik bileşiklerden antosiyanin, kuersetin, kamferol, mirisetin ve ellagik asit antikanserojenik, antibakteriyal, antiviral ve antioksidan aktiviteye sahiptirler. Genel olarak dut, çilek, böğürtlen, ahududu, frenk üzümü, bektaşi üzümü, yaban mersini, mürver meyvesi gibi türleri içeren meyvelerin antioksidan kapasiteleri oldukça yüksektir (Nizamlıoğlu ve Nas, 2010).

Tüm dünyada ve özellikle gelişmiş ülkelerde oldugu gibi ülkemizde de insan saglığı açısından büyük öneme sahip antioksidan kapasitesi yüksek, antosiyanin bakımından zengin meyvelere ve bu meyvelerden üretilen ürünlere olan ilgi gittikçe artmaktadır (Scheerens, 2001). İçerdigi yüksek antosiyanin ve diger fitokimyasallar açısından karadut da tercih edilen bu meyveler sınıfına girmektedir ve karadut, besin değeri ve lezzetiyle bilinen bir meyve olmakla beraber aynı zamanda tıp dünyasında doğal ilaç olarak kullanılmaktadır (Fazaeli ve diğ., 2011).

Karadutun kanı beslediği, böbreklere faydalı olduğu, ve halsizlik, yorgunluk, anemi gibi pek çok rahatsızlığa karşı tedavilerde başarılı olduğu bilinmektedir (Kim ve diğ., 2006). Dut meyvesi, ayrıca insan vücudunun sentezleyemediği (esansiyel) yağ asitlerini de içerirler. Bu yağ asitleri uzun zincirli çoklu doymamış yağ asitleri olup, sağlıklı hücre membranının şekillenmesi, beyin ve sinir sisteminin fonksiyonlarını uygun şekilde yürütebilmesi ve eikosanoid diye adlandırılan hormon benzeri maddelerin üretimi için gereklidirler (Simopoulos ve Salem, 2009). Özellikle karadut şurubu gargara olarak ağız ve bogaz hastalıklarına, özellikle de bebeklerde pamukçuklara karşı uygulanır (Erdogan ve Pırlak, 2005).

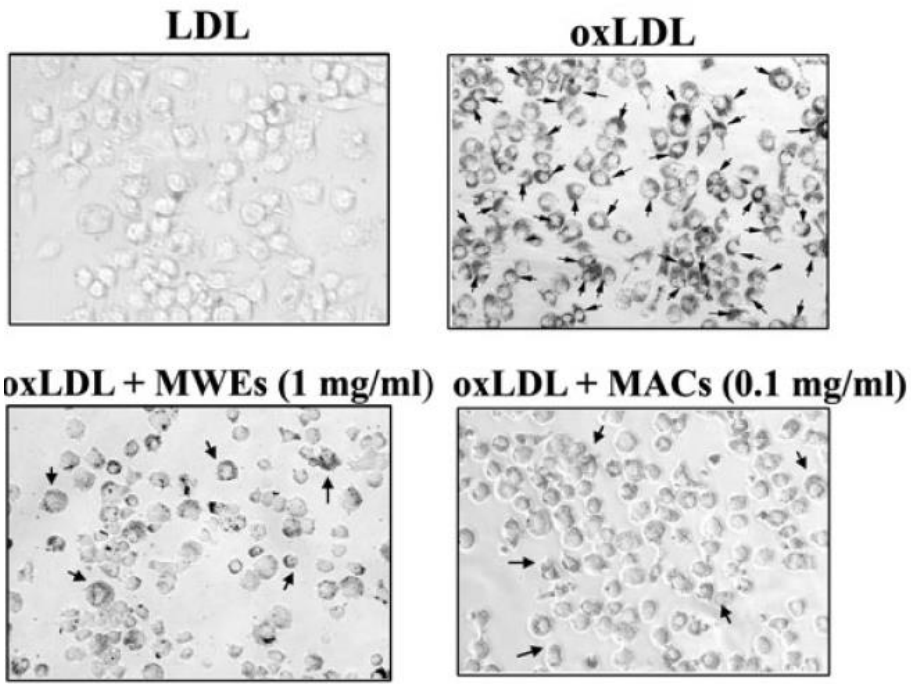
Son yıllarda modern tıptaki gelismeler kırmızı renkli meyvelerin yüksek antioksidan özelligine sahip olduklarını işaret etmiştir. Karaduta kırmızı rengi veren antosiyaninlerle yapılan çalısmalarda; agız gırtlak, yemek borusu, mide ve kolon gibi

sindirim sistemi kanser tiplerinde koruyucu ve tedavi edici özellikler gözlemlenmiştir (Özgen ve diğ., 2009).

Bilesiminde bulunan papyriflavonal A, kuraridin, saphoraflavanon D ve saphoraiso flavanon A iyi bir antifungal ve güçlü antimikrobiyel aktivite göstermektedir. Özellikle C. Albicans üzerinde antifungal aktivite göstermektedir. Karadut meyvelerinden elde edilen morin flavanoid yapısında bir maddedir ve bu maddenin makrofajlar üzerinde antiinflamator aktivitesi belirlenmiştir (Tokbaş, 2009).

Karadutun içerisinde bulunan kuersetin gibi antioksidan flavonoidlerin *in vitro* çalışmalarda, düşük yoğunluklu lipoprotinlerin oksidasyonu ve hücre toksikasyonunu azalttığı bildirilmiştir (Luzia ve diğ., 1998).

Bilindiği üzere koroner kalp hastalığı Yirmibirinci Yüzyılın ilk çeyreği boyunca yine bir numaralı öldürücü olarak devam edeceği gerçeği koroner kalp hastalığının en sık nedeni olan aterosklerozdan korunmanın önemini yaşamsal boyuta çıkarmaktadır (Oto, 2001). Liu ve diğ. (2008) yaptıkları çalışmada dutun *Morus alba* türünden su ile ve methanol ile ekstraksiyon gerçekleştirilerek 2 şekilde ekstraksiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Antioksidatif etkisi *in vitro* olarak tespit edilmiştir. Veriler, elde edilen iki ekstaraktında LDL oksidasyonunu önlediğini ve özellikle methanol ile ekstraksiyon gerçekleştirildiğinde büyük ölçüde diğerine nazaran 10 kat daha etkili bir şekilde LDL oksidasyonu önlemekte ve damar içi duvarında daralma yapan makrofaj hücre boyutlarını küçülttüğü tespit edilmiştir. Bu veriler sayesindede duttan elde edilen antosiyaninler koroner arter hastalığını önlemede yakından ilişkili olduğu anlaşılmıştır. Şekil 2.1'de de LDL oksidasyonuna etkisi görülmektedir.



Şekil 2. 1 : Dut ekstraktlarının LDL oksidasyonuna etkisi.

Karadutun içerisinde bulunan alfa-glukosidaz enzim inhibitörü olan 1-dexoynojirimycin (DNJ) tip 2 diyabette glisemik indeksi kontrol altına aldığı ve AIDS virüsüne karşıda antikanserojonik etki gösterdiği yapılan çalışmalarla desteklenmiştir (Kumar ve Chauhan, 2008).

Alzheimer hastalığı, demans tablosunun en sık nedeni (%60-80) olan kronik nörodejeneratif bir hastalıktır. Her yıl tüm dünyada 4.6 milyon yeni AH olgusu geliştiği tahmin edilmektedir (Karan ve Ozturk). Alzheimer hastalığı, neokortikal atrofi, nöron ve sinaps kaybı ve hücre dışı senil plaklar ile hücre içi mekik şeklinde nörofibriler yapıların oluşmasına bağlı olarak gelişen, ilerleyici nitelikte beyin hasarı oluşturan çok faktörlü bir hastalıktır (Celik ve Uzbay, 2003) Hastaliğin temel ayirdedici bulgusu hücre dışı amiloid birikimi olan nörotik plaklar ile hücre içinde mikrotübüllerde fosforile TAU proteini çökmesi ile oluþan nörofibriler mekik şeklindeki lezyonlardir. Bilimsel fonksiyonlar bozulmasa bile bu lezyonlarin varliği anlamli miktarda nöron kaybini gösterir ve hastaliğin teşhisinde en temel bulgudur (Celik ve Uzbay, 2003). Karadut içerisinde bulunan resveratrol isimli madde de, kansere karşı koruyucu etkiye sahip olup Alzheimer tedavisinde de amiloid birikimi olan nörotik plak oluşumunu önleyerek tedavi için uygun olduğu bulunmuştur.

Dut yapraklarından izole edilen flavonoidlerin kanında yüksek oranda kolesterol bulunan farelere enjekte edilmiş ve 12 saat sonra serum yağ düzeylerinde büyük

ölçüde azalma olmuştur. Trigiserid 540 mg/100 ml'den 388 mg/100 ml'ye, Toplam kolesterol 464 mg/100 ml'den 257 mg/100 ml'ye, düşük yoğunluklu kolesterol 299 mg/100 ml'den 189 mg/100 ml'ye düşürerek hiperlipidemiyi kontrol eder (Kumar ve Chauhan, 2008).

Akciğer kanseri, akciğer dokularındaki hücrelerin kontrolsüz çoğaldığı bir hastalıktır. Bu kontrolsüz çoğalma, hücrelerin çevredeki dokuları istila etmeleri veya akciğer dışındaki organlara yayılmaları ile sonuçlanabilir. Chen ve diğ. (2006) yaptığı çalışmada duttan ekstrakte edilen siyanidin 3-rutinozit, siyanidin 3-glukozit antosiyaninlerinin akciğer kanserini önlediği ve var olan kanserli hücrenin yayılmasını engellediği tespit edilmiştir.

2.5 İşleme Sırasında Meydana Gelen Değişimler

Meyve ve sebzelerin işlenmesi sırasında kesme, parçalama, kabuk soyma, ön-haşlama, evaporasyon, pastörizasyon, sterilizasyon gibi çok çeşitli endüstriyel işlemlerin uygulandığı bilinmektedir. Çeşitli çalışmalarda bu işlemlerin flavonoid veya diğer antioksidatif bileşenler üzerindeki etkileri incelenmiştir (Justesen ve diğ., 1998; Robards et al., 1999). Meyve ve sebzelerin işlenmeleri ile başlıca hidrolitik, oksidatif, mikrobiyolojik ve ısı etkisiyle oluşan değişimler tespit edilmiştir (Acar ve Gokmen, 2005).

2.5.1 Meyve suyuna işleme

Pekçok işlenmiş meyve ve sebze öncelikle kabuk, sap, çekirdek gibi kısımlarından ayrılmaktadır. Ancak yapılan çalışmalar, özellikle çekirdek ve kabuk kısmının uzaklaştırılması ile meyve sebzelerdeki antioksidan kaynaklarında önemli kayıpların meydana geldiğini ortaya koymaktadır (Peschel ve diğ., 2006; Capanoglu ve diğ., 2008). Örneğin, yabanmersininin meyve suyu üretimi için işlenmesi sırasında da çeşitli kayıplar tespit edilmiş ve kalan antosiyanin, prosiyanidin, ve klorojenik asit miktarları sırasıyla %32, %43 ve %53 olarak bulunmuştur. Yabanmersinindeki antosiyaninlerin yaklaşık olarak %20'sinin meyve suyu hazırlama işleminden sonra presden çıkan posada bulunduğu görülmüştür (Skrede ve diğ., 2000; Kalt, 2005). Bu nedenle, antioksidanlarda meydana gelen kayıplar göz önünde bulundurularak, üretim yöntemlerinde değişikliklere gidilmesi ve üretim esnasında ayrılan kabuk ve

çekirdek bölümlerinin değerlendirilmesi ile önemli antioksidan kaynakları sağlanabileceği dikkate alınmalıdır.

Yaban mersini meyvesinin pilot skalada meyve suyuna işlendigi bir başka çalışmada ise, çözündürme, parçalama, enzimasyon ve presleme aşamalarından sonra elde edilen ham meyve suyunda başlangıçta taze meyvede bulunan antosiyanin miktarının %22'sinin korundugu saptanmistir. Pastörizasyon işleminden sonra elde edilen pastorize meyve suyunda, taze meyvede bulunan antosiyanin miktarinin %76'sinin yok oldugu belirlenmistir. Posa ile birlikte uzaklaştırılan antosiyanin miktarı (meyvedeki miktarın %42-55'i) göz önünde bulundurulduğunda antosiyaninlerin %25-35 kadarının bozunmaya uğradığı ortaya çıkmaktadır (Lee ve diğ., 2002).

Bu çalışmaların tam tersi olarak son yıllarda araştırıcılar meyve ve sebze ürünlerinin besleyicilik özelliklerinin çeşitli endüstriyel işlemlerle arttırıldığını rapor etmeye başlamıştır. Örneğin, Gahler ve diğ. (2003)'nin sonuçlarına göre, domates suyu üretiminde homojenizasyon ve ısıl işlemler hidrofilik ve lipofilik antioksidan aktivitesinde artışa sebep olmuştur. Dewanto ve diğ. (2002) ısıl işlemin domates matriksinde bulunan bazı fitokimyasalların serbest hale geçmesini sağladığını öne sürmüştür. Yine, ısıl işlem uygulanmış ve uygulanmamış kan portakalı suyunda antosiyanin ve diğer bazı fenolik bileşiklerin seviyelerinin ısıl işlemle ne yönde değiştiğine ilişkin olarak yapılan bir çalışmada, antosiyanin miktarının pastörize edilmiş meyve suyunda pastörize edilmemiş olana göre %48 daha fazla olduğu tespit edilmiştir. Sadece haşlama işlemi hafif bir azalmaya neden olmuştur (Scalzo ve diğ, 2004). Ayrıca, meyve suyu işlemede, özellikle de narenciyelerde, ekstraksiyon işlemleri sırasında kabuktaki flavonoidlerin serbest hale geçmesi sonucunda flavonoid miktarının artabildiği de ortaya konan sonuçlar arasındadır (Peterson ve Dwyer, 1998).

2.5.2 Reçele işleme

Meyvelerin uzun süre tüketimini mümkün kılmak amacıyla en yaygın olarak yapılan uygulamalardan biri de reçele işlemedir. Reçele işleme sırasında antioksidanlarda meydana gelen değişimler konusunda literatürde mevcut çalışmalar oldukça sınırlıdır. Yapılan bir çalışmada yaban mersini örneklerinden şekerli ve tatlandırıcılı

olarak iki farklı şekilde reçel yapılmış ve 6 ay 4 °C ve 25 °C'de saklanmıştır. Altı ay sonunda polifenol içeriğine, polimerik renk yüzdesine ve antioksidan kapasitesine bakılmıştır. Proses sırasında, antosiyanin, prosiyanidin, klorojenik asit ve ORAC değerlerinin tüm reçel tiplerinde azaldığı ancak flavonollerin aynı değerde kaldığı görülmüştür. 4 °C'de depolanan reçellerde daha yüksek değerde antosiyanin, prosiyanidin ve ORAC değerleri tespit edilmiş olup 25 °C'de depolanan reçellerden daha düşük polimerik renk değeri gösterdiği tespit edilmiştir. Tatlandırıcı kullanılarak hazırlanan reçellerde daha yüksek değerlerde antosiyanin ve daha az polimerik renk oluştuğu tespit edilmiştir (Howard ve diğ., 2010).

Kiraz, erik ve ahududu meyveleri ile yapılan bir diğer çalışmada ise toplam fenolik madde miktarı, antioksidan kapasitesi ve toplam antosiyanin miktarı reçel yapımından önce ve sonra olmak üzere iki sefer ölçülmüştür. Meyvelerde toplam fenolik madde miktarının 245.7 mg GAE/100g - 398.5 mg GAE/100g aralığında değiştiği tespit edilmiştir. Toplam antioksidan kapasitesi ise 354.8-692.3 mg C Vit. ek/100 g aralığında bulunmuştur. Çalışmanın sonucunda antosiyanin miktarının %90 oranında azaldığı tespit edilmiştir. Diğer taraftan, toplam fenolik madde içeriğinin %73, toplam antioksidan kapasitesinin ise %65 oranında korunduğu belirlenmiştir (Kim ve Padilla-Zakour, 2004).

2.6 Biyoyararlılık

Amerikan Gıda ve İlaç Dairesi'nin tanımına göre biyoyararlılık, bir ilaç içinde bulunan aktif bileşenlerin veya tedavi edici maddelerin emilim hızı ve aktivite göstereceği bölgedeki yararlılık derecesidir. Bu tanım, aynı zamanda gıdalarda bulunan aktif maddeleri de kapsamaktadır. Bir diğer ifadeyle, biyoyararlılık, alınan besinin normal fizyolojik fonksiyonlarda kullanılmak ve depolanmak için erişilebilir durumdaki kısmıdır (Capanoglu ve diğ., 2010; Parada ve diğ., 2007). Herhangi bir fitokimyasalın biyoyararlılığının değerlendirilmesi için absorpsiyonu, metabolizması, doku ve organlarda dağılımı ve boşaltımı gibi konularda verilere ihtiyaç duyulmaktadır. Hayvanlar ve insanlar üzerinde yapılan bu tür çalışmalar, hem karmaşık ve pahalı olmaları, hem de ahlaki ve etik soruları gündeme getirmeleri nedeniyle tercih edilmemektedir. Biyoyararlılık çalışmalarında karşılaşılan bir diğer

problem de emilimin etkinliği ve alınan besinlerin metabolik kullanımı gibi konuların netlik kazanmamış olmasıdır (Capanoglu ve diğ., 2010).

Günlük yediğimiz yiyeceklerle birlikte aldığımız biyoaktif bileşiklerin ne kadarının vücudumuz tarafından absorbalanıp ne kadarının sağlığımız için faydalı olup olmadığı bilinmemektedir. Bununla ilgili olarakta literatürde oldukça sınırlı sayıda bilgi mevcuttur (Liang ve diğ., 2012). McDougall ve diğ. (2005) *in vitro* sindirim motodunun taze ve işlenmiş gıdalarda fitokimyasalların biyoyararlılığın tespiti için basit ve hızlı bir yöntem olduğunu rapor etmişlerdir.

Morus atropurpurea Roxb. türünün *in vitro* olarak biyoerişebilirliğinin incelendiği bir çalışmada, antosiyaninlerin %98.37'si mide çıkışında, %0.34'ü ince bağırsağa geçen kısımda, %4.58'si kolona geçen kısımda, fenoliklerinde %68.38'i mide çıkışında, %7.33'ü ince bağırsağa geçen kısımda ve %54.71'i kolona geçen kısımda tespit edilmiştir. Antosiyeninlerin geri kazanımının çok az olmasının nedenide antosiyaninlerin renksiz olan kalkon formu formunun oluşmasından kaynaklandığı rapor edilmektedir (Liang ve diğ., 2012).

3. MATERYAL VE METOT

3.1 Materyal

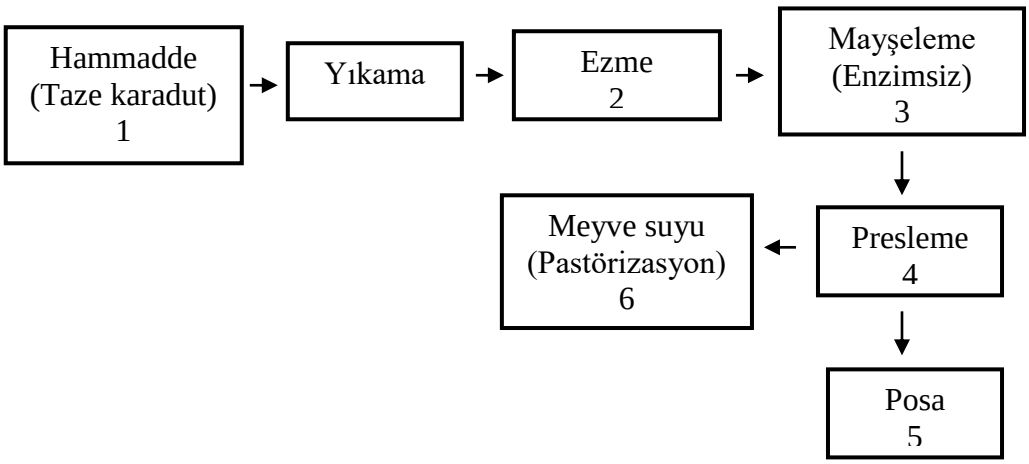
3.1.1 Kimyasallar

Toplam fenolik, toplam flavonoid, antosiyanin, polimerik renk, antioksidan kapasitesi ve ekstrakt hazırlamak için kullanılan kimyasallar; gallik asit (≥98%), kuersetin (≥%98), ethanol (≥%99.8), Folin-Ciocalteu fenol reaktifi, 1,1-diphenyl-2-picrilhidrazil (DPPH), potasyum disulfit ($K_2S_2O_5$), ve neocuprain (Nc) Sigma-Aldrich Chemie GmbH (Steinheim, Germany)'den; methanol (≥%99.9), formik asit (≥%98), hidroklorik asit (%37), sodyum karbonat (Na_2CO_3), sodyum nitrit ($NaNO_2$), sodium hidroksit (NaOH), sodyum asetat trihidrat ($CH_3COONa.3H_2O$), dipotasyum hidrojen fosfat (K_2HPO_4), potasyum dihidrojen fosfat (KH_2PO_4), bakır (II) klorür (CuCl2) ve amonyum asetat (NH_4Ac) Merck KGaA (Darmstadt, Germany)'den; 6-hydroxy-2,5,7,8-tetramethylkroman-2-karboksilik asit (Troloks) ve alüminyum klorür ($AlCl_3$) Fluka Chemie (Buchs, Switzerland)'den; potasyum klorür (KCl) Riedel-de Haen Laborchemikalien GmbH (Hanover, Germany)'den temin edilmiştir. Fenolik asit, antosiyanin, flavanoid profillerini belirlemek için kullanılan standartlar: gallik asit (≥%99), siyanidin 3-*O*-glukozit (≥%96), siyanidin 3-*O*-rutinozit (≥%96), kafeik asit (≥%98), klorojenik asit (5-caffeoylquinic acid, ≥%98), kuersetin-3-*O*-glukozit (≥%98) Fluka'dan; neoklorojenik asit (≥98%), siyringik asit ((≥%95), 2,5-Dihidroksibenzoik asit (≥%99.5), Kaempferol 3-*O*-β–rutinozit(≥98.0%) 3,4-Dihidroksibenzoik asit (≥%97), rutin (%95), kuromanin klorür(%95), kallistephin klorür (≥%97), trifluoroasetik asit (TFA, ≥%99) ve asetonitril (≥%99.8) Sigma-Aldrich'den temin edilmiştir. *In vitro* gastrointestinal sistem, pepsin, pankreatin, safra tuzu, dializ poşeti (Membra-Cel MD34) Sigma-Aldrich'den ve sodyum bikarbonat BDH Chemicals Ltd. (Poole, UK)'den temin edilmiştir. Tüm analizlerde distile su cihazından elde edilen distile su kullanılmıştır (TKA GenPure).

3.1.2 Karadut örnekleri

3.1.2.1 Meyve suyu

Çalışmada taze ve proses sırasında işlem gören karadut örnekleri ile çalışılmıştır. Örnekler endüstriyel olarak üretim yapan Elite Naturel Firmasından (Ankara, Türkiye), üretim basamaklarının her birinden 3 tekrarlı olarak toplamda 18 örnek olarak temin edilmiştir. Alınan örnekler doğrudan sıvı azot ile dondurularak öğütülmüş (IKA Model A10) ve -80°C'lik dolaplarda saklanmıştır. Proses basamakları hammadde, ezme, mayşeleme, presleme, posa ve meyve suyu (pastörizasyon) aşamalarından oluşmaktadır. Hammadde olan karadut ilk önce taş, kum, çöp vb. yabancı maddelerden arındırılmak için yıkanır, yıkanan meyveler mekanik olarak ezilir ve enzimsiz olarak sadece ısıtma işlemi ile mayşeleme işlemi gerçekleştirilir. Daha sonra presleme yapılarak posa ayrılır ve preslenen ürün pastörizasyon için 105°C'de 4 dakika ısıtılır. Son olarak oda sıcaklığına soğutulan ürünler paketlenir. Karadut suyu akım şeması Şekil 3.1'de örnek toplanan noktalar ile beraber gösterilmektedir.

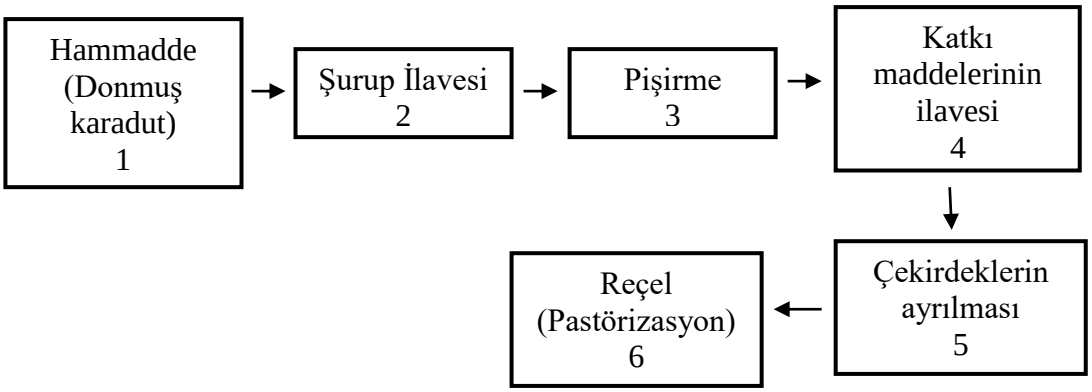


Şekil 3.1: Karadut suyu akım şeması

3.1.2.2 Reçel

Reçel üretimi için kullanılan karadut örnekleri donmuş olarak temin edilmiştir. Örnekler endüstriyel olarak üretim yapan Yenigün Firmasından (Antalya, Türkiye), üretim basamaklarının her birinden 3 tekrarlı olarak toplamda 18 örnek temin edilecek şekilde gerçekleştirilmiştir. Alınan örnekler doğrudan sıvı azot içinde dondurularak öğütülmüş (IKA Model A10) ve -80°C'lik dolaplarda saklanmıştır. Proses basamakları hammadde, şurup ilavesi, pişme, katkı maddelerinin ilavesi,

çekirdeklerin ayrılması ve pastörizasyon sonucu reçel son ürününün elde edilmesi aşamalarından oluşmaktadır. Buna göre, donmuş karadut örnekleri vakum altında (550 mmHg) 78°C'de pişirilmektedir. İçerisine glikoz-fruktoz şurubu ve su eklenmekte ve Briks 71° ve pH 3.25 oluncaya kadar pişirme işlemine devam edilmektedir. Daha sonra katkı maddeleri (sitrik asit, elma pektini, sıcak suda çözünmüş şeker) eklenmektedir. Üstte kalan çekirdekler ayrıldıktan sonra elde edilen ürün 95°C'de 25 dk. pastörizasyon işlemine tabi tutulmakta ve ardından paketlenmektedir. Karadut reçelinin akım şeması Şekil 3.2'de örnek toplanan noktalar ile beraber gösterilmektedir.



Şekil 3.2 : Karadut reçeli akım şeması

3.2 Metotlar

3.2.1 Nem tayini

Karadut işleme prosesindeki her bir basamağın nem miktarının tayini için TS 1129 ISO 1026 (TSE, 1998) standardından yararlanılmıştır. Deneyde kullanılacak kapların dara ölçümleri yapıldıktan sonra üzerlerine 2 gr numune tartılmıştır. Tartımı yapılan numuneler vakumlu etüvde (Gallenkamp) 70°C sıcaklıkta 6 saat bekletildikten sonra desikatörde soğutulmuştur. Ardından ağırlık ölçümleri tekrar yapılarak üründeki nem kaybı hesaplanmıştır. Tüm basamaklar için üç paralel şeklinde çalışılıp ortalama değerler rapor edilmiştir.

3.2.2 Ekstrakt hazırlama

Proses basamaklarından alınan her bir örnek homojen bir şekilde öğütülmüş ve Capanoglu ve diğ. (2008)'nin metoduna göre 2 ± 0.01 g tartılarak, 5 ml %75 metanolde (%0.1 formik asit içeren) ekstrakte edilmiştir. 15 dakika ultrasonik banyoda (Azakli, Turkey) tutulan örnekler, 4000 rpm'de 15 dakika santrifüjlenmiştir (Hettich Zentrifugen Universal 320R, Tuttlingen, Germany). Üst faz yeni bir falkon tüpüne alınırken kalan kalıntıya yeniden 5 ml %75 metanol ilave edilerek işlem tekrarlanmıştır. Toplam 4 sefer olacak şekilde bu işeleme devam edilmiş ve yaklaşık 20 ml ekstrakt elde edilmiştir. Hazırlanan ekstraktlar analizlenene kadar -20°C'de saklanmıştır.

3.2.3 Toplam fenolik madde analizi

Toplam fenolik madde analizi yaygın olarak kullanılan Folin-Ciocalteu yöntemine göre yapılmıştır. Velioğlu ve diğ. (1998)'nin uyguladığı yöntem bazı değişiklikler yapılarak kullanılmıştır. Standart olarak gallik asit kullanılmıştır. Bu amaçla, uygun oranlarda seyreltilmiş 100 µl karadut ekstraktları %10'luk 0,75 ml Folin-Ciocalteu reaktifi ile karıştırılmıştır. Daha sonra bu karışıma 0,75 ml (% 6'lık) doymuş sodyum karbonat çözeltisi ilave edilerek iyice karıştırılmıştır. Elde edilen karışım oda sıcaklığında 90 dakika karanlıkta bekletildikten sonra oluşan rengin absorbansı spektrofotometrede (Shimadzu UV-1700, Tokyo, Japan) 725 nm'de okunmuştur. Toplam fenolik madde içeriği gallik asit kalibrasyon eğrisinden yararlanılarak gallik asit eşdeğeri (GAE) olarak verilmiştir. Deneyler 3 tekrarlı olarak gerçekleştirilmiş ve sonuçların ortalaması alınarak rapor edilmiştir. Kalibrasyon eğrisi Ekler, Şekil A.1 de gösterilmektedir.

3.2.4 Toplam flavonoid analizi

Toplam flavonoid içeriği kalorimetrik olarak Kim ve diğ. (2003)'nin yöntemine göre yapılmıştır. Bu yönteme göre 1 ml örnek ya da standart gerekli seyreltimler yapıldıktan sonra tüpe konulmuştur. Kronometre ile süre başlatılmış ve sırasıyla 0,3 ml %5'lik $NaNO_2$ (t=0 dk anında), 0,3 ml %10'luk $AlCl_3$ (t=5 dk anında) ve 2 ml 1M NaOH (t=6 dk anında) ilave edilmiştir. En son 2,4 ml su ilave edilerek karıştırılmış ve 510 nm'de absorbans okunmuştur. Sonuçlar, rutin eşdeğer (RE) cinsinden

hesaplanarak sunulmuştur. Deneyler 3 tekrarlı olarak gerçekleştirilmiş ve sonuçların ortalaması alınarak rapor edilmiştir. Kalibrasyon eğrisi Ekler, Şekil A.2 de gösterilmektedir.

3.2.5 Toplam antioksidan kapasitesinin tayini

Meyve ve sebzelerde başarılı sonuçlar verdiği bilinen dört farklı metot kullanılarak her bir üretim basamağındaki toplam antioksidan aktivitesi ölçülmüştür. Deneyler 3 tekrarlı olarak gerçekleştirilmiş ve sonuçların ortalaması alınarak rapor edilmiştir. Sonuçlar, Troloks eşdeğeri (TE) cinsinden ifade edilmiştir. Kalibrasyon eğrisi Ekler, Şekil A.3–A.6' da gösterilmektedir.

3.2.5.1 DPPH radikal yakalama yöntemi

Tüpe konulan 100 µL ekstrakt ya da standart üzerine 2 ml 0.1 mM DPPH (1,1-difenil-2- pikrilhidrazil) eklenmiştir. Karıştırma ve 30 dakika oda sıcaklığında karanlıkta bekletme sonrasında 517 nm'de metanole karşı absorbanslar okunmuştur. (Kumaran ve Karunakaran, 2002).

3.2.5.2 ABTS radikal yakalama yöntemi

Tüpe konulan 0,1 ml ekstrakt ya da standart 1 ml ABTS (2,2- azinobis 3-etilbenzothiazolin-6-sülfonik asit diamonyum tuzu) reaktifi eklenmiştir. 10 sn karıştırıldıktan sonra toplam bekleme süresi 30 sn olacak şekilde beklenerek 734 nm'de suya karşı spektrofotometrede okuma yapılmıştır (Miller ve Rice-Evans, 1997).

3.2.5.3 CUPRAC metodu (Bakır indirgeyici antioksidan kapasitesi)

Tüpe konulan 0,1 ml ekstrakt, sırasıyla, 1 ml 10 mM $CuCl_2.2H_2O$ çözeltisi, 1 ml 7,5 mM Neocuproine çözeltisi ve 1 ml 1 M amonyum asetat (pH=7) çözeltisi ile karıştırılmış, son hacim 4,1 ml olacak şekilde 1 ml su ilave edilmiş ve 1 saat bekletildikten sonra absorbans 450 nm'de köre karşı ölçülmüştür (Apak ve diğ., 2004; Apak ve diğ., 2006).

3.2.5.4 FRAP metodu (Demir indirgeyici antioksidan gücü)

Ekstrakt (0,1 ml), 0,9 ml FRAP (Ferric Reducing Antioxidant Power-Demir İndirgeyici Antioksidan Gücü) reaktifi (pH 3,6'da 0,3 M CH_3COOH / CH_3COONa

(asetik asit) tampon çözeltisi, 10 mM TPTZ (2,4,6-Tri(2-pridil)-1,3,5 triazin) çözeltisi, 20 mM $FeCl_3.6H_2O$ çözeltisi sırasıyla 10:1:1 hacim oranında karıştırılarak elde edilmiştir) ile karıştırılarak 20˚C'de 4 dk inkübe edilmiştir ve 593 nm'de suya karşı absorbans ölçülmüştür (Benzie ve Strain, 1996).

3.2.6 Toplam monomerik antosiyanin miktarı analizi

Örneklerin toplam antosiyanin içeriği pH diferansiyel yöntemine göre tespit edilmiştir (Lee ve diğ., 2005). Bu yöntemde, pH 1 ve pH 4,5 olan tampon çözeltilerin absorbansları 520 ve 700 nm'de ölçülmüştür. Hesaplamalar yapılırken 3.1 numaralı eşitlikten yararlanılmıştır. Buna göre, pH 1 ve pH 4,5 için yapılan ölçümlerin farkı alınmış daha sonra siyanidin-3-glukozit klorürün moleküler ağırlığı ve siyanin-3-glukozit klorürün molekül ağırlıklarına oranlanmıştır. Daha sonra seyreltme faktörü ile çarpılmış ve sonuç mg/100 g cinsinden verilmiştir.

$$\text{Toplam monomerik antosiyanin} = (A \times MW \times SF \times 10^3)/(\varepsilon \times l) \quad \textbf{(3.1)}$$

A = (A520nm - A700nm)pH 1.0 - (A520nm - A700nm)pH 4.5, MW siyanidin-3-glukozit'in moleküler ağırlığı (449.2 g/mol), SF seyreltme faktörü, 10^3 g'ı mg'a çevirmek için çevirme faktörü, ε siyanidin-3-glukozit'in molar absorbansı (26900 L/(mol.cm)), ve l ölçüm küvetinin tabaka kalınlığı (cm). Toplam monomerik antosiyanin miktarı 100 gram'da bulunan miligram siyanidin-3-glukozit cinsinden kuru madde olarak ifade edilmiştir. Deneyler 3 tekrarlı olarak gerçekleştirilmiş ve sonuçların ortalaması alınarak rapor edilmiştir.

3.2.7 Polimerik renk

Polimerik renk yüzde olarak, Giusti ve Wrolstad (2001) yöntemine göre analizlenmiştir. Bu yönteme göre ekstratlar su ile seyreltilerek spektrofotometrede (Shimadzu UV-1700, Japan) 520 nm'de 0.5 ile 1.0 arasındaki değerlerde ölçülmüştür. Daha sonra analiz için her örnek için iki adet test tüpünün her birine 2.8 ml seyreltilen örneklerden eklenmiştir. Bu test tüplerinin birine 0.2 ml bisulfite çözeltisi, diğerine de 0.2 ml su eklenmiştir. 15 dk karanlıkta bekletildikten sonra örneklerinin her birinin absorbans değerleri 700, 520, 420 nm'de ölçülmüştür. Renk yoğunluğu 3.2'deki formüle göre hesaplanmıştır.

Renk Yoğunluğu= [(A420nm − A700nm) + (A512nm − A700nm)] × seyreltme faktörü **(3.2)**

Yüzde Polimerik Renk **3.3**'teki formüle göre hesaplanmaktadır (Giusti and Wrolstad, 2001):

% Polimerik Renk = (polimerik renk / renk yoğunluğu) × 100 **(3.3)**

3.2.8 HPLC ile fenolik asit, flavonoid ve antosiyanin profillerinin belirlenmesi

Örneklerdeki fenolik asit, flavonoid ve antosiyanin profilleri Capanoglu ve diğ. (2008)'nin metoduna göre analizlenmiştir. Her örnek için hazırlanan ekstraktlar 0.45 µm'lik filtrelerden süzüldükten sonra HPLC sistemine verilmiştir. HPLC sistemi Waters 600 kontrol birimi, Waters 996 photodiode array (PDA) dedektör ve 40 °C'deki kolon inkübatöründen oluşmaktadır. Kullanılan kolon, Nucleosil 3 µ C18 (2) 150x4.60 mm'dir. Çözgen sistemi olarak A (%0.05 formik asit ile asitlendirilmiş su) ve B (%0.05 formik asit içeren asetonitril) kullanılmıştır. Akış hızı dakikada 1 ml şeklinde ayarlanmış ve ekstrakttaki bileşenlerin ayrılması, %5'den %30'a kadar çıkan lineer asetonitril gradiyenti kullanılarak 60 dakikalık analiz süresince gerçekleştirilmiştir. Ölçümler 280, 312, 360 ve 512 nm'de gerçekleştirilmiştir. Deneyler 3 tekrarlı olarak gerçekleştirilmiş ve sonuçların ortalaması alınarak rapor edilmiştir.

3.2.9 *In-vitro* gastrointestinal sindirim sistemi metodu ile karadutun biyoaktif bileşiklerinin biyoerişebilirliğinin tespiti

Örneklerin hazırlanması aşamasında 5 gr örnek 250 ml'lik behere tartılmış ve üzerine 20 ml su eklenmiştir. Karışım homojen oluncaya dek karıştırılmış ve pH 1.7'ye ayarlanmıştır. Daha sonra, 1,5 ml pepsin ilave edilmiş ve çalkalayıcılı su banyosunda (Memmert, Schwabach, Germany) 2 saat süreyle 37°C'de bekletildikten sonra 2 saat sonunda 2 ml mide çıkışı olarak kabul edilen PG (Post Gastric) kodu verilen örnek alınmıştır. Bağırsak ortamını sağlamak için ise pankreatin ve safra tuzları ilave edilerek pH 7.0'ye ayarlanmıştır. Diyaliz poşetinin içine 20 ml sodyum bikarbonat eklenmiş ve iki ucu bağlanarak beherin içine bırakılmıştır. Bağırsak sistemini taklit etmek üzere 2 saat süreyle 37 ^{0}C'de bekletilmiştir. Diyaliz tüpünün içindeki kısım IN (serum), beherde kalan diyaliz tüpünün dışındaki kısım ise OUT (kolondan ayrılan)

olarak ayrılmıştır (McDougall ve diğ, 2005). Ependorf tüplerinde 4°C'de 18000 rpm'de santrifüjlenerek (Hettich Zentrifugen Universal 32R) ayrılan numunelere daha sonra toplam fenolik madde, toplam flavonoid ve antioksidan aktivitesi analiz yöntemlerinden CUPRAC, DPPH, ABTS ve FRAP metodu uygulanmıştır. Deneyler 3 tekrarlı olarak gerçekleştirilmiş ve sonuçların ortalaması alınarak rapor edilmiştir.

3.2.10 İstatistiksel analiz

Analiz sonuçlarının tümü istatiksel olarak SPSS 21.0 yardımı ile tek yönlü varyans analizi (ANOVA) sonrasında Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi ile 0.05 önem düzeyinde değerlendirilmiştir. Analizler her bir örnek için üç kez tekrarlanmış ve sonuçlar ortalama değer ± standart sapma olarak verilmiştir. İstatistik çizelgeleri, Ekler, Çizelge C.1'de gösterilmektedir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada, karadut meyvesinden başlanarak karadut reçeli ve karadut suyu üretimi için uygulanan proses basamaklarının her aşamasındaki nem, toplam fenolik madde ve toplam flavonoid miktarları, antioksidan kapasiteleri, polimerik renk, fenolik asit ve antosiyanin profilleri analizlenmiştir.

4.1 Nem İçeriği

4.1.1 Karadut suyu

Karadut suyunun proses basamaklarındaki nem değişimi Çizelge 4.1'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.1 : Karadut suyu proses basamaklarının nem içeriği[1].

Proses Basamakları	Nem İçerikleri %
Hammadde	67.6 ± 1.3 c
Ezme	81.9 ± 0.8 b
Mayşeleme	81.1 ± 0.9 b
Presleme	87.9 ± 1.6 c
Posa	67.4 ± 0.6 a
Meyve suyu	88.4 ± 0.5 a

[1]Veriler 3 ayrı işlem tekrarı sonucunda elde edilen ortalama ± standart sapma değerlerini temsil etmektedir. Her özellik için kolonlarda farklı harf taşıyan değerler arasında istatistiksel olarak önemli bir farklılık vardır ($P<0.05$).

Karadut suyu üretimi için kullanılan hammaddenin nem miktarı %67.6 bulunmuştur. Imran ve diğ. (2010) karadutun kimyasal bileşimi ile ilgili yapmış oldukları çalışmada nem içeriği %82.4, Kumar ve Chauhan'ın (2008) yaptıkları bir diğer çalışmada ise %85.5 bulunmuştur. Iqbal ve diğ. (2010) yaptığı bir çalışmada ise bu çalışmada elde edilen verilere uygun olarak %68.5 nem içeriği tespit edilmiştir. Nem içeriğinin bu şekilde farklılık göstermesi meyvenin varyetesinden, olgunluk düzeyinden ve farklı iklim koşullarında yetişmesinden kaynaklanabilmektedir (Capanoglu ve Boyacıoglu, 2009). Analiz sonuçlarına göre hammaddenin karadut suyuna işlenmesi sonucunda %30'luk bir nem artışı görülmüştür ($p<0.05$).

4.1.2 Karadut reçeli

Karadut reçelinin proses basamaklarındaki nem değişimi Çizelge 4.2'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.2 : Karadut reçeli proses basamaklarının nem içeriği[1].

Proses Basamakları	Nem İçerikleri %
Hammadde	80.0 ± 0.7 a
Şurup	19.0 ± 2.8 c
Pişme	22.7 ± 0.5 b
Katkı	21.0 ± 0.3 bc
Çekirdek	14.2 ± 0.7 d
Reçel	21.4 ± 0.1 b

[1]Veriler 3 ayrı işlem tekrarı sonucunda elde edilen ortalama ± standart sapma değerlerini temsil etmektedir. Her özellik için kolonlarda farklı harf taşıyan değerler arasında istatistiksel olarak önemli bir farklılık vardır ($P<0.05$).

Karadut meyvesinin reçele işlenmesi sonucunda hammaddeye kıyasla en son basamak olan pastörizasyon aşamasında %73.2'lik bir azalma meydana gelmiştir ($p<0.05$). Diğer taraftan, glikoz-fruktoz şurubu ilavesinden pastörizasyon basamağına gelene kadar da nem miktarının %19.0-%21.4 arasında değiştiği görülmüştür. Elde edilen son ürünün nem içeriği %21.4 olarak tespit edilmiş olup, Pinto ve Lajolo (2007) tarafından çilek reçelinde rapor edilen değerlere (%21-%28.8) uygunluk göstermektedir.

4.2 Toplam Fenolik Madde

4.2.1 Karadut suyu

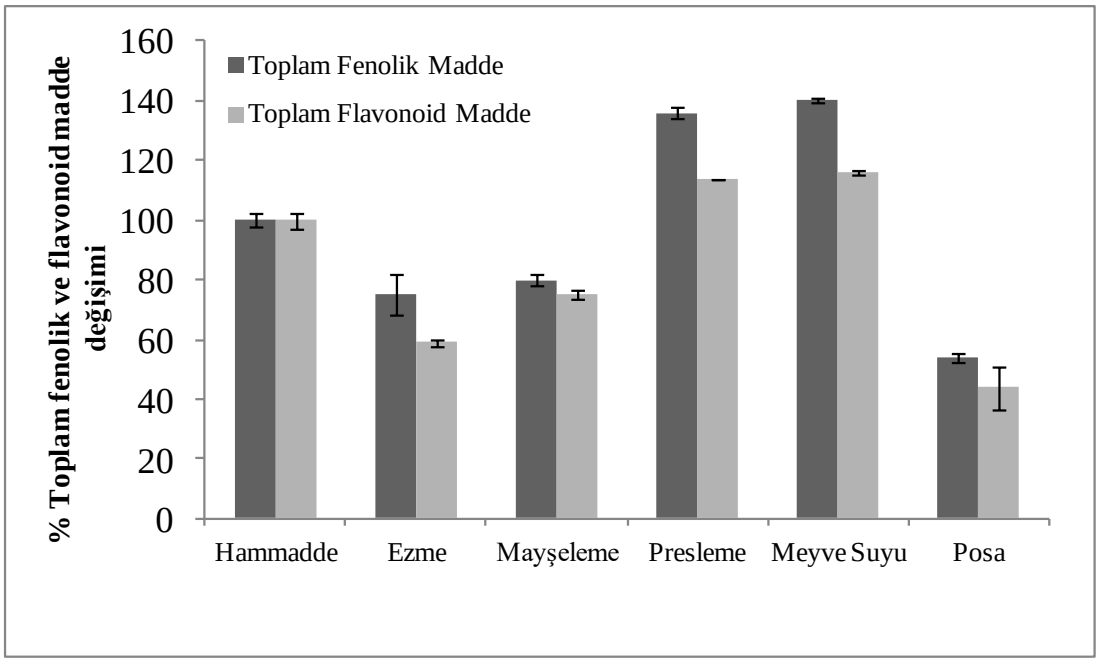
Karadut suyunun proses basamaklarındaki toplam fenolik madde miktarları kuru madde olarak ifade edilmiş olup proses basamakları arasındaki değişim Çizelge 4.3 ve Şekil 4.1'de gösterilmektedir.

Karadut suyunda kullanılan hammaddenin toplam fenolik madde miktarı 1375.1 ± 30.5 mg GAE/100 g kuru madde (424.4 ± 8.4 mg GAE/100 g yaş madde) olarak bulunmuştur.

Çizelge 4.3 : Karadut suyunun proses basamaklarındaki toplam fenolik madde miktarı[1].

Proses Basamakları	Toplam fenolik (mg GAE/100 g kuru madde)	Toplam flavonoid (mg rutin/100 g kuru madde)
Hammadde	1375.1 ± 30.5 b	1472.7 ± 38.3 b
Ezme	1032.8 ± 68.5 c	873.4 ± 12.0 d
Mayşeleme	1307.7 ± 25.5 b	1103.3 ± 5.5 c
Presleme	1865.9 ± 40.2 a	1684.2 ± 0.3 a
Posa	744.3 ± 11.5 d	645.4 ± 45.7 e
Meyve suyu	1919.0 ± 15.4 a	1709.0 ± 15.6 a

[1]Veriler 3 ayrı işlem tekrar sonucunda elde edilen ortalama ± standart sapmayı temsil etmektedir. Her özellik için kolonlarda farklı harfi taşıyan ortalamalar arasında istatistiksel olarak önemli bir farklılık vardır (P<0.05).



Şekil 4.1 : Karadut suyunun proses basamaklarındaki toplam fenolik ve flavonoid miktarının yüzde olarak değişimi.

Elde edilen sonuçlara göre, karadut suyunun proses basamaklarındaki toplam fenolik madde miktarı 744.3 ± 11.5 ve 1375.1 ± 30.5 mg GAE/100 g kuru madde (Çizelge 4.3) aralığında değişmiştir. Karadut meyvesinde toplam fenolik madde miktarları, Özgen ve diğ. (2009) yapmış oldukları çalışmada 273.7 ± 480 mg GAE/100 g yaş madde, Ercisli ve Orhan'ın yaptıkları çalışmada da 1422 mg GAE/100 g yaş madde olarak rapor edilmiştir. Sonuçların birbirinden farklı olmasının nedeni, meyve ve sebzenin varyete veya cinsinden, yetiştirildiği iklim koşullarından, meyvenin

büyüklüğünden, olgunluk düzeyinden ve uygulanan işlem koşullarından kaynaklanmaktadır (Capanoğlu ve Boyacıoglu, 2009).

Karadutun meyve suyuna işleme aşamalarında en büyük kayıp proses basamaklarından ezme, mayşeleme ve posa aşamasında meydana gelerek fenolik madde miktarında sırasıyla %25, %5, %46,'lık azalmaya sebep olmuştur. Karadut meyvesindeki fenolik maddelerin yaklaşık olarak %54'ünün meyve suyu hazırlama işleminden sonra presten çıkan posada bulunduğu tespit edilmiştir. Benzer şekilde Fang ve diğ. (2006)'nin yaban mersini meyvesinin meyve suyuna işleme prosesinin ezme aşamasında toplam fenolik madde miktarında büyük oranda azalma tespit etmişlerdir. Ezme aşamasından önce buharda haşlama yapılmasıyla birlikte oksidaz enzimleri inaktive edileceği için fenolik madde miktarında geri kazanım oranının artabileceği rapor edilmiştir (Brambilla ve diğ., 2008). Skede ve diğ. (2000) yaban mersininden meyve suyu ve konsantre üretilmesi aşamalarından parçalama ve depektinizasyon sırasında meydana gelen kayıpların polifenol oksidazlar tarafından gerçekleştiğini belirtmişlerdir. Buna göre de kalan klorojenik asit miktarı %53 olarak bulunmuştur. Kara havuçta presleme öncesi pektinaz enzimi uygulamasının fenolik madde, flavonoid ve antioksidan kapasitesi üzerine etkisi araştırıldığında 0.2 ml/kg enzim kullanımı toplam fenolik madde içeriğini %27, toplam flavonoid içeriğini %46 ve toplam antioksidan kapasitesini %30 arttırırken, 0.25 ml/kg enzim kullanımı ise değerlerde azalmaya sebep olmuştur (Khandere ve diğ., 2011). Mayşeleme işleminin enzim ile birlikte yapılmasının nedeni fenolik bileşiklerin açığa çıkmasını sağlamak ve son ürün olan meyve suyunda yüksek oranda fenoliklerin geri kazanımını sağlamaktır. Çilek meyvesine uygulanan mayşeleme sonucunda fenolik madde miktarında, enzim ile birlikte uygulanınca %72, enzim olmadan uygulanıncada %55 geri kazanım olduğu bulunmuştur (Hartman ve ark., 2008). Karadutun meyve suyuna işlenmesi sırasında fenolik madde miktarı %40 oranında artış göstermiştir. Benzer şekilde Gahler ve diğ. (2003) sonuçlarına göre domates suyu üretiminde homojenizasyon ve ısıl işlemler hidrofilik ve lipofilik antioksidan aktivitesinde artışa sebep olmuştur. Dewanto ve diğ. (2006) da ısıl işlemin domates matriksinde bulunan bazı fitokimyasalların serbest hale geçmesini sağladığını öne sürmüştür. Reyes ve diğ. (2003)'nin yaptığı bir çalışmada da berelenmiş mor patateslerde abiyotik stresten dolayı fenolik madde miktarında %60'lık artış tespit edilmişitir. Yapılan bir diğer çalışmada ise ısıl işlemler sonucu fenolik madde miktarlarındaki artışlar havuç,

kuşburnu ve adaçayı gibi farklı örneklerde de görülmüştür. Bu artışların nedenleri proses sırasında hücre duvarının parçalanmasıyla fenolik bileşiklerin ortaya çıkışından, ısıl işlemlerle sıcaklığın artmasıyla birlikte suda çözünebilen fenolik bileşiklerin ortaya çıkışından, antioksidatif moleküllerin katabolizmasında rol alan enzimlerin sıcaklıkla inaktive edilmesinden, ekstrakte edilebilen antioksidan moleküllerinin ısı etkisi sonucunda kompleks oluşturmasından yada indirgen şekerler ve serbest halde bulunan amino asitlerin ısı artışıyla birlikte Maillard reaksiyonu sonucu oluşan ürünlerinden kaynaklandığı rapor edilmektedir (Renard *ve diğ.*, 2011; Hartman ve diğ., 2008; Scalzo ve diğ., 2004). Toplam fenolik madde miktarı meyve suyu prosesinin her basamağında istatistiksel olarak önemli farklılıklar göstermiştir ($p<0.05$).

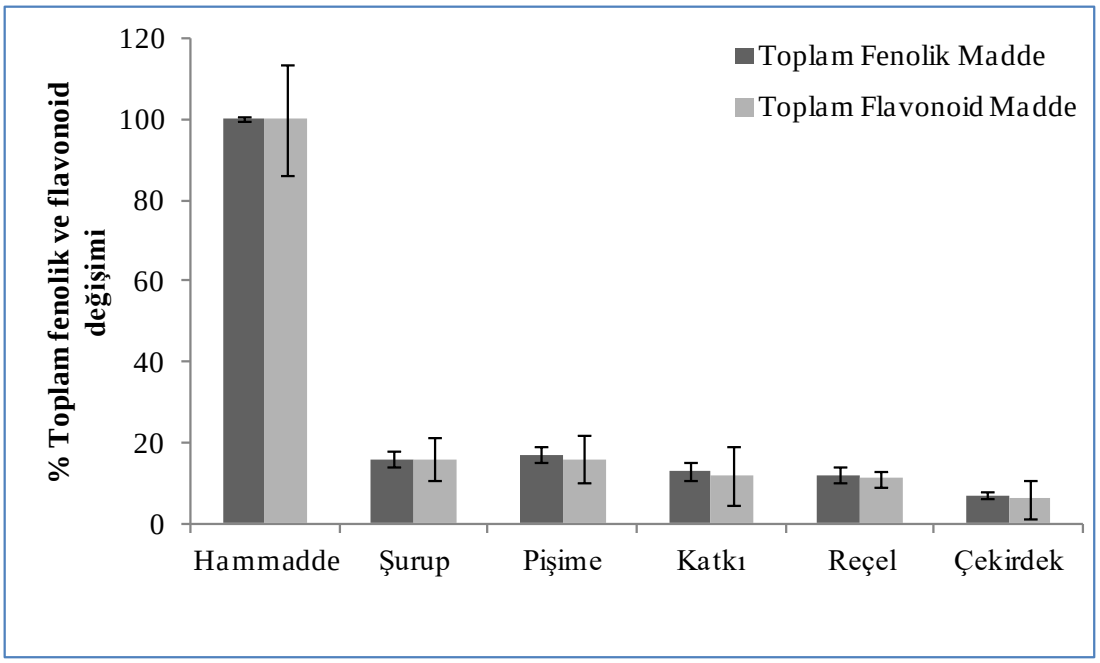
4.2.2 Karadut reçeli

Karadut reçelinin proses basamaklarındaki toplam fenolik madde miktarları kuru madde olarak ifade edilmiş olup proses basamakları arasındaki değişim Çizelge 4.4 ve Şekil 4.2'de gösterilmektedir.

Çizelge 4.4 : Karadut reçeli proses basamaklarındaki toplam fenolik madde miktarı.[1]

Proses Basamakları	Toplam fenolik (mg GAE/100 g kuru madde)	Toplam flavonoid (mg rutin/100 g kuru madde)
Hammadde	1575.2 ± 9.0 a	1384.6 ± 190.1 a
Şurup	255.8 ± 5.5 b	215.7 ± 11.1 b
Pişme	267.6 ± 5.2 b	217.3 ± 12.6 b
Katkı	210.8 ± 4.6 b	165.2 ± 12.1 bc
Çekirdek	117.1 ± 1.1 c	82.3 ± 3.9 c
Reçel	192.8 ± 3.6 bc	158.3 ± 2.8 d

[1]Veriler 3 ayrı işlem tekrar sonucunda elde edilen ortalama ± standart sapmayı temsil etmektedir. Her özellik için kolonlarda farklı harfi taşıyan ortalamalar arasında istatistiksel olarak önemli bir farklılık vardır ($P<0.05$).



Şekil 4.2 : Karadut reçelinin proses basamaklarındaki toplam fenolik ve flavonoid miktarının yüzde olarak değişimi.

Karadut reçelinin proses basamaklarındaki toplam fenolik madde miktarı 117.1 ± 1.1 ve 1575.2 ± 9.0 mg GAE/100 g kuru madde (Çizelge 4.4) aralığında değişmiştir. Toplam fenolik madde miktarı reçel prosesinin her basamağında istatistiksel olarak önemli farklılıklar göstermiştir ($p<0.05$). Karadutun reçele işlenmesi sırasında fenolik madde miktarı %88'lik oranda azalma göstermiştir. Prosesin hammadde aşamasından sonraki aşamalarda fenolik madde miktarında %83-%93 arasında değişen büyük oranda azalmalar tespit edilmiştir. Karaduttaki fenolik maddenin yaklaşık olarak %7'sinin reçel hazırlama işleminden sonra ayrılan karadut çekirdeklerinde bulunduğu görülmüştür. Benzer şekilde Kim ve Padilla-Zakour (2004) vişne, ahududu ve erik meyvelerinin reçele işlenmesiyle toplam fenolik maddelerin yaklaşık %27'ye kadar azaldığını rapor etmiştir. Havuç, ıspanak, patates ve çeşitli yeşilliklerin incelendiği bir çalışmada da haşlama ve uzun süre dondurulmuş muhafazanın toplam fenolik miktarlarını %20-30 düzeyinde azalttığı ortaya konmuştur (Capanoglu ve Boyacıoglu, 2009). Vakum ve açıkta pişirme yöntemiyle karadut meyvesinden reçel yapımının karadut toplam fenolik madde miktarlarına etkisinin araştırıldığı bir çalışmada vakum uygulaması ile üretilen reçellerde fenolik maddede %4.48 oranında azalma olurken açık kazanda pişirme tekniği ile üretilen reçellerde toplam fenolik maddedeki azalma %16.64 olarak bulunmuştur. Açık kazanda pişirme tekniği ile üretilen reçellerde toplam fenolik maddeki azalma oranlarının vakumlu teknik ile üretilmiş reçellere göre daha fazla

olduğu tespit edilmiştir (Sağlam, 2007). Holtung ve diğ. (2011)'nin yaptığı bir çalışmada ise çilek püresi üretimi işlemlerinde fenolik madde miktarında %57'lik bir azalma tespit edilmiştir.

Bu azalmalar meyvelerde doğal olarak bulunan polifenol oksidaz enzimin fenolik bileşikleri bozmada önemli bir rol oynamasından kaynaklanmaktadır. Bu nedenle prosesin başında haşlama yapılması bazı araştırıcılar tarafından tavsiye edilmektedir (Skrede ve diğ., 2000). Fenolik maddelerin azalışındaki bir diğer neden ise antosiyaninlerin fenolik bileşikleri ile reaksiyonundan kaynaklı polimerizasyon reaksiyonlarıdır (Reed ve diğ., 2005).

4.3 Toplam Flavonoid Miktarı

4.3.1 Karadut suyu

Karadut suyunun proses basamaklarındaki toplam flavonoid madde miktarları kuru madde olarak ifade edilmiş olup proses basamakları arasındaki değişim Çizelge 4.3, Şekil 4.1'de gösterilmektedir.

Karadut suyunda kullanılan hammaddenin toplam flavonoid madde miktarı 1472.7 ± 38.3 mg rutin/100 g kuru madde (454.0 ± 12.8 mg rutin/100 g yaş madde) olarak bulunmuştur. Elde edilen sonuçlara göre, karadut suyunun proses basamaklarındaki toplam flavonoid madde miktarı 645.4 ± 45.7 ve 1472.7 ± 38.3 mg rutin/100 g kuru madde (Çizelge 4.3) aralığında değişmiştir. Karadut meyvesinde yapılan çalışmalarla rutin, izokuersetin, kuersetin-3-glukozit ve morin flavonoidlerini fazla miktarda içerdiği tespit edilmiştir (Gultekin-Ozguven ve Ozcelik, 2013). Buna bağlı olarak, karadut ile ilgili yapılan çalışmalarda da flavonoid miktarı ifade edilirken farklı flavonoid türlerine rastlanmaktadır. Karadut meyvesinde toplam flavonoid madde miktarları, Song ve diğ.(2009) yapmış oldukları çalışmada 8.66-191.30 mg rutin/L, Ercisli ve Orhan'ın (2007) yaptıkları çalışmada da 276 mg kuersetin/100 g olarak rapor edilmiştir. Sonuçların birbirinden faklılık göstermesi toplam fenolik madde miktarında meydana gelen farklılıklarla belirtilen aynı nedenlerden dolayıdır. Toplam flavonoid miktarında meydana gelen değişimler toplam fenolik madde miktarında meydana gelen değişimlerle prosesin her basamağında aynı trendi göstermiştir. Karadutun meyve suyuna işleme aşamalarında en büyük kayıp proses

basamaklarından ezme, mayşeleme ve posa aşamasında meydana gelerek flavonoid madde miktarında sırasıyla %41, %25, %56,'lık azalış göstermiştir. Karadut meyvesindeki flavonoid maddelerin yaklaşık olarak %44'ünün meyve suyu hazırlama işleminden sonra presten çıkan posada bulunduğu tespit edilmiştir. Pekçok işlenmiş meyve ve sebze öncelikle kabuk, sap, çekirdek gibi kısımlarından ayrılmaktadır. Yapılan çalışmalar, özellikle çekirdek ve kabuk kısmının uzaklaştırılması ile meyve sebzelerdeki antioksidan kaynaklarında önemli kayıpların meydana geldiğini ortaya koymaktadır (Capanoglu ve diğ., 2008). Benzer şekilde domatestin kabuk, pulp, çekirdek kısımlarından alınan örneklerin toplam flavonoid içeriğinin incelendiği bir çalışmada kabuk bölümündeki toplam flavonoid miktarı pulp ve çekirdek kısmından daha fazla miktarda bulunmuştur. Bunun nedeni de fenolik bileşiklerin kabuk kısmında daha fazla olması, flavonoidlerin bitkiyi ultraviyole radyasyona ve patojenlere karşı korumadaki rolleri nedeniyle bitkinin dermal dokularında birikme eğiliminden kaynaklanmaktadır. Bunun için de maksimum sağlık yararı elde etmek için kabuk ve çekirdekleriyle beraber tüketilmesi gerektiği rapor edilmiştir (Toor ve diğ., 2005). Ezme ve mayşeleme aşamalarındaki azalışların nedeni ise hücre duvarına bağlanan flavonollerin ekstrakte edilememesinden kaynaklı olabilmektedir (White ve diğ., 2011). Karadutun meyve suyuna işlenmesi sırasında flavonoid madde miktarı %16 ($p<0.05$) oranında artış göstermiştir. Bununla ilgili olarak meyve suyu işlemede özellikle de narenciyelerde, ekstraksiyon işlemleri sırasında kabuktaki flavonoidlerin serbest hale geçmesi sonucunda flavonoid miktarının artabildiği rapor edilmiştir (Peterson ve diğ., 1998). Capanoglu ve diğ. (2008) yapmış oldukları çalışmada domatesin salçaya işlenmesi sırasındaki parçalama aşamasında toplam flavonoid ve rutin miktarının iki katı oranında arttığı tespit edilmişitir. Bu artışın nedeni proses sırasında domatesin aldığı berelenmelere karşı tepki olarak sentezlenen flavonoide bağlı bulunmuştur (Capanoglu ve diğ., 2008). Yapılan başka bir çalışmada da yaban mersininin meyve suyuna işlenmesi sırasında epidermal dokulardaki yada hücre duvarında bulunan flavonol miktarında %22 oranında artış olduğu bulunmuştur. Bunun nedeni olarak fenolik bileşiklerin yaban mersininin dokusunda farklı şekillerde bulunmasından, suda çözünen fraksiyonlarda kolayca çökebilmesinden ve hücre yapısına sıkı bağlanmış fraksiyon yapısına bağlılığından kaynaklandığı rapor edilmektedir (Brambilla ve diğ., 2008).

4.3.2 Karadut reçeli

Karadut reçelinin proses basamaklarındaki toplam flavonoid madde miktarları kuru madde olarak ifade edilmiş olup proses basamakları arasındaki değişim Çizelge 4.4 ve Şekil 4.2'de gösterilmektedir.

Karadut reçelinin proses basamaklarındaki toplam flavonoid madde miktarı 82.9 ± 3.9 ve 1384.6 ± 190.1 mg rutin/100 g kuru madde (Çizelge 4.4) aralığında değişmiştir. Karadut meyvesinde toplam flavonoid madde miktarları, Radojković ve diğ.(2012) yapmış oldukları çalışmada 72.6 mg rutin/100 g, Aydın ve diğ.yapmış olduğu bir başka çalışmada ise 76.87 µg rutin/g olarak bulunmuştur.

Karadutun reçele işlenmesi sırasında flavonoid madde miktarı %89'luk ($p<0.05$) bir azalma göstermiştir. Prosesin hammadde aşamasından sonraki aşamalarda flavonoid madde miktarında %84-%94 arasında değişen oranlarda büyük azalmalar görülmüştür. Karaduttaki flavonoid maddenin yaklaşık olarak %6'sının reçel hazırlama işleminden sonra ayrılan karadut çekirdeklerinde bulunduğu görülmüştür. Yapılan çalışmalar, özellikle çekirdek ve kabuk kısmının uzaklaştırılması ile meyve sebzelerdeki antioksidan kaynaklarında önemli kayıpların meydana geldiğini ortaya koymaktadır (Peschel ve diğ., 2006; Capanoglu ve diğ., 2008). Bu çalışmada karadut çekirdeklerinin ayrılmasının karaduttaki antioksidan kapasitelerinde önemli bir kayıp meydana getirmediği görülmüştür. Diğer taraftan şurup ilavesi, pişme ve katkı maddelerinin ilavesi ile yaklaşık %84'lük bir azalma görülmüştür. Benzer şekilde domates ve soğanda bulunan kuersetinin pişme etkisi ile değişiminin incelendiği bir çalışmada da kaynatma işleminin %80, mikrodalga uygulamasının %65 ve kızartma işlemininde %30 kayıpla sonuçlandığı belirtilmiştir (Crozier ve diğ., 1997). Zafrilla ve diğ.(2001) ahududu meyvesinin reçele işlenmesiyle kuersetin 3-glukozitte %6 oranında bir azalma, kaempferol 3-glukozitte ise %20 oranında bir artış tespit etmişlerdir. Bu çalışmaların tam tersine Amakura ve diğ.(2000) defne, siyah kuş üzümü, yaban mersini, çilek ve kızılcık meyvelerinin reçele işlenmesiyle fenolik ve flavonoid miktarlarındaki değişimi incelediklerinde çok az bir değişim olduğunu bulmuşlardır. Proses etkisiyle flavonoid miktarlarındaki değişimin nedeni ısıl işlemlerin etkisiyle flavonoid yapılarında değişimler olduğu, glikozit formlarının aglikozit forma dönüşme eğlimi gösterdiğinden kaynaklandığı rapor edilmiştir.

4.4 Toplam Antioksidan Aktivitesi Analizleri

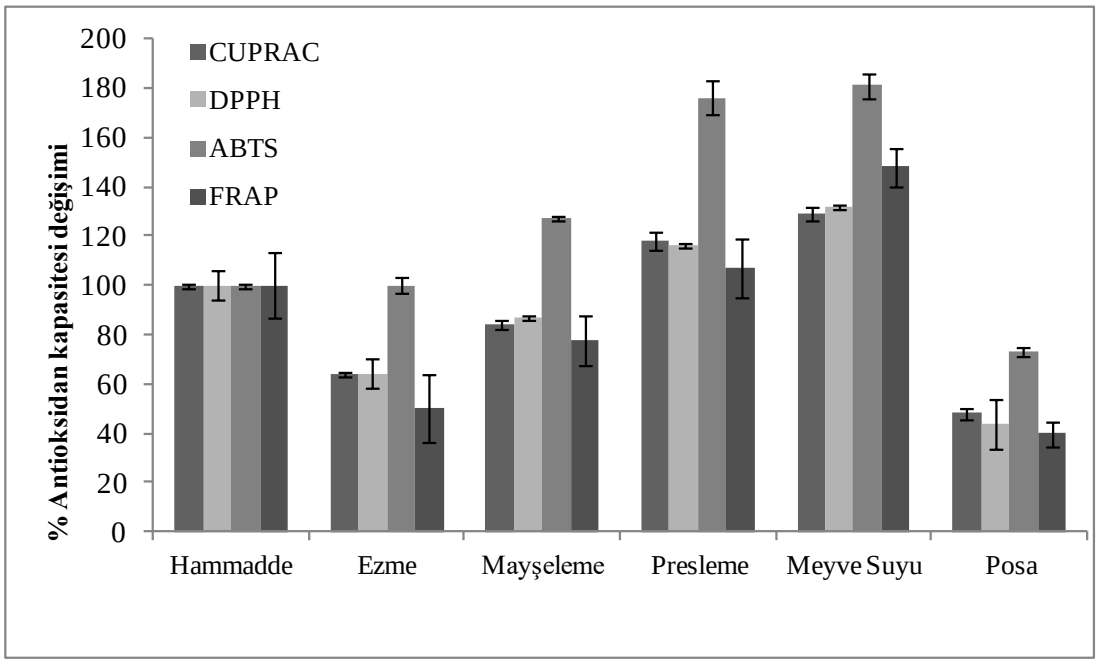
4.4.1 Karadut suyu

Karadut suyunun proses basamaklarındaki toplam antioksidan kapasiteleri 4 farklı metod ile ölçülmüştür ve sonuçlar kuru madde olarak ifade edilmiş olup proses basamakları arasındaki değişim Çizelge 4.5 ve Şekil 4.3'de gösterilmektedir. ABTS, CUPRAC, DPPH, FRAP metotlar ile elde edilen tüm sonuçlar birbirine paralellik göstermektedir.

Çizelge 4.5 : Karadut suyunun proses basamaklarındaki toplam antioksidan kapasiteleri[1]

Proses Basamakları	**CUPRAC (mg TE/100g)**	**DPPH (mg TE/100g)**	**ABTS (mg TE/100g)**	**FRAP (mg TE/100g)**
Hammadde	4046.1 ± 25.0 b	945.6 ± 60.5 c	2788.1 ± 33.4 c	1835.6 ± 247.2 b
Ezme	2575.0 ± 33.5 d	609.2 ± 36.0 e	2787.9 ± 96.5 c	910.7 ± 124.2 c
Mayşeleme	3385.1 ± 54.3 c	820.9 ± 8.1 d	3553.2 ± 49.2 b	1427.5 ± 143.3 bc
Presleme	4780.8 ± 192.6 a	1099.1 ± 15.8 b	4899.5 ± 329.3 a	1971.1 ± 237.1 b
Posa	1939.7 ± 41.7 e	412.2 ± 40.4 f	2040 ± 41.9 d	736.7 ± 37.4 c
Meyve Suyu	5232.0 ± 153.0 a	1248.4 ± 11.0 a	5035.5 ± 242.6 a	2722.8 ± 228.8 a

[1]Veriler 3 ayrı işlem tekrar sonucunda elde edilen ortalama ± standart sapmayı temsil etmektedir. Her özellik için kolonlarda farklı harfi taşıyan ortalamalar arasında istatistiksel olarak önemli bir farklılık vardır ($P<0.05$).



Şekil 4.3 : Karadut suyunun proses sırasındaki antioksidan kapasitesi % değişimi

Toplam antioksidan kapasitesi karadutun meyve suyuna işlenmesi ile istatistiksel olarak önemli farklılık göstermiştir ($p<0.05$). CUPRAC, DPPH, ABTS ve FRAP metotları ile karadut meyvesindeki toplam antioksidan kapasiteleri sırasıyla 4046.1 ± 25.0, 945.6 ± 60.5, 2788.1 ± 33.4, 1835.6 ± 247.2 mg TE/100g kuru madde olarak bulunmuştur. CUPRAC, DPPH ve FRAP aynı trendi gösterirken, ABTS metodunda biraz farklılıklar gözlemlenmiştir. Karadutun meyve suyuna işlenmesi sırasında ezme aşamasında CUPRAC, DPPH, FRAP metotlarıyla antioksidan kapasitelerinde sırasıyla %36, %36, %50 oranında bir azalış gözlemlenirken ABTS metodunda %27'lik oranda bir artış gözlemlenmişitir. Aynı şekilde mayşeleme basamağında da CUPRAC, DPPH, FRAP metotlarıyla yaklaşık olarak %13-%22 arasında bir azalış görülürken, ABTS metodunda %76'lık bir artış gözlemlenmiştir. Preslemeden sonra çıkan posada da CUPRAC, DPPH, FRAP metotlarıyla yaklaşık olarak %52-%60 arasında bir azalma görülürken, ABTS metodunda diğer metotlara kıyasla %27'lık bir oranda daha az azalma tespit edilmiştir. Presleme ve son aşama olan pastörizasyon aşamasında antioksidan kapasitelerinde artış meydana gelmiştir. Presleme aşamasında en fazla miktarda artış %76 oranla ABTS metodunda, daha sonra CUPRAC ve DPPH metodunda %29-%32 aralığında ve en az artış da %7'lik bir oranla FRAP metodunda görülmüştür. Karadutun meyve suyuna işlenmesi sırasında CUPRAC, DPPH, ABTS, FRAP metotlarıyla antioksidan kapasite miktarlarında sırasıyla %29, %32, %81, %40 oranında artış göstermiştir. Scalzo ve

diğ.(2004) kan portakalı suyunda yapmış oldukları çalışmada ısıl işlem uygulanmış, ısıl işlem uygulanmamış, haşlama yapılmış, haşlama ve pastörizasyon işleminin birlikte uygulandığında antioksidan kapasitesinin DPPH metodu ile ısıl işlemle ne yönde değiştiğine ilişkin yapmış oldukları çalışmada, ısıl işlem uygulanmamış kan portakalı suyunda %49.1, ısıl işlem uygulandığında %43.2, haşlama yapıldığında %43.1 ve hem ısıl işlem hem de haşlama yapıldığında ise %42.9 olduğu rapor edilmiştir. Yapılan başka bir çalışmada da narın meyve suyuna işlenmesi sırasındaki antioksidan kapasitesindeki değişimler ABTS, DPPH, FRAP, DMPD metodlarıyla incelenmiş olup kırmızı şarap ve yeşil çayın antioksidan kapasiteleriyle bir kıyas yapılmıştır. Bunun sonucunda da 4 farklı metotla da nar suyunun antioksidan kapasitesinin kırmızı şarap ve yeşil çaydan daha yüksek olduğu ve DMPD metodunun daha yüksek antioksidan kapasitesi gösterdiği rapor edilmiştir (Gil ve diğ., 2000). Böğürtlenin meyve suyuna işlenmesi sonrasında antioksidanlarda meydana gelen değişim ORAC ve PCL (photochemiluminescence) metodu ile proses sonunda sırasıyla %55-56, %48-52 olarak bulunmuştur. Böğürtlenin antioksidan kapasitesinin yaklaşık olarak %48-65'inin meyve suyu hazırlama işleminden sonra ayrılan böğürtlen posasında bulunduğu görülmüştür. Polimerleşmenin yüksek oranda olmasının çıkan posada antioksidan kapasitesini arttırdığı rapor edilmiştir (Hager ve diğ., 2008). Hartman ve ark. (2008)'nın yapmış olduğu bir diğer çalışmada da çilek meyvesinin meyve suyuna işlenmesi sırasındaki ısıl işlem uygulamasıyla antioksidan kapasitesi metotlarından FRAP ve TE'ta önemli bir fark gözlemlenmez iken, DPPH metodunda %6-10'luk oranda bir artış tespit edilmiştir. Toplam fenolik madde ve antosiyanin miktarı azalırken antioksidan kapasitesindeki artışın nedeninin ısı etkisiyle oluşan yeni antioksidan bileşikler olabileceği rapor edilmiştir (Hartman ve diğ., 2008). Bazı çalışmalarda da meyve ve sebzelerin kesilmesi sonucunda berelenme etkisi yaratarak bitkinin tepki olarak daha fazla fenolik bileşik üretmesi ve bu şekilde de toplam antioksidan kapasitesini arttırdığı, bitkilerin oksidatif strese karşı tepki olarak antioksidanlardan sorumlu bazı enzimleri aktive etmesiyle de antioksidan miktarını arttırdığına ilişkin çalışmalarada rastlamak mümkündür (Capanoglu ve Boyacıoglu., 2009). Domateste ısıl işlem süresi ile antioksidan aktivitesinin ilişkisinin incelendiği bir çalışmada da ısıl işlemin süresi arttıkça, ilk önce antioksidan kapasitesinde düşüş gözlemlenirken daha sonra uzayan ısıl işlem süresi ile antioksidan aktivitesinde artış olduğu bulunmuştur. Bunun da nedeni Maillard reaksiyonu sonucu antioksidan özelik gösteren yeni ürünlerin oluşması

olarak rapor edilmiştir (Anese ve diğ., 1999). Yapılan bir başka araştırmada da antioksidan etkileri daha önce bilinen antosiyanin pigmentleri ve bazı fenolik asitlerin biraraya geldikleri durumdaki etkileri incelenmiştir. Sonuç olarak ferulik asitin, kuromonin ve kerasiyanin ile oluşturduğu kopigmentlerin aktivitesinin, bunların her birinin aktivitesinden daha yüksek olduğu ve oldukça yüksek değerlere ulaştığı ortaya konulmuştur. Sentetik bir antioksidanın %83'ü düzeyinde etki göstermiştir (Poyrazoğlu ve diğ., 2002).

Bu çalışmada, 4 farklı metot ile karadut meyvesinin meyve suyuna işlenmesi ile antioksidan kapasitesindeki artış tespit edilmiştir. Bu artış oranlarının birbirinden farklı olmasının nedeni metot farklılıklarından kaynaklanmaktadır. Uygulanan işlem basamaklarıyla ve ısıl işlemin de etkisi ile meydana gelen toplam antioksidan kapasitelerindeki artışların nedenlerinin; Maillard reaksiyonu ürünlerinin oluşumu, ısıl işlemin artması ile polimerizasyon reaksiyonlarının meydana gelerek antioksidan özellikte bileşikler oluşturması, antosiyanin pigmentleri ve bazı fenolik asitler ile reaksiyon sonucu olabileceği düşünülmekte ya da kesme ve parçalamanın etkisiyle meydana gelebileceği öngörülmektedir.

4.4.2 Karadut reçeli

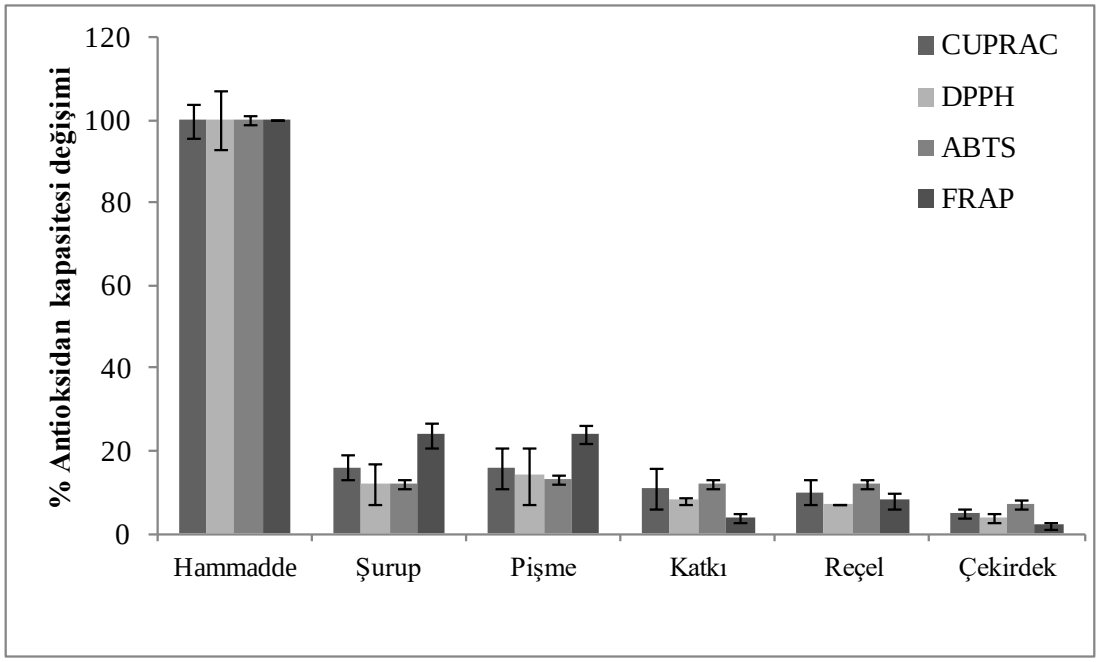
Karadut reçelinin proses basamaklarındaki toplam antioksidan kapasiteleri 4 farklı metot ile ölçülmüştür ve sonuçlar kuru madde olarak ifade edilmiş olup proses basamakları arasındaki değişim Çizelge 4.6 ve Şekil 4.4'de gösterilmektedir. ABTS, CUPRAC, DPPH, FRAP metotlar ile elde edilen tüm sonuçlar birbirine paralellik göstermektedir. Toplam antioksidan kapasitesi karadutun reçele işlenmesi ile istatistiksel olarak önemli farklılık göstermiştir ($p<0.05$).

CUPRAC, DPPH, ABTS ve FRAP metotları ile karadut meyvesindeki toplam antioksidan kapasiteleri sırasıyla 4085.8 ± 181.4, 3657.0 ± 350.7, 4259.1 ± 112.4, 5247.2 ± 11.3 mg TE/100g kuru madde olarak bulunmuştur. CUPRAC, DPPH, FRAP ve ABTS metotlarında azalma gösteren bir trend gözlemlenmiştir. Karadutun reçele işlenmesi sırasında şurup ilavesi aşamasında CUPRAC, DPPH, FRAP, ABTS metotlarıyla antioksidan kapasitelerinde sırasıyla %84, %88, %76, %88 oranında bir azalış gözlemlenmiştir.

Çizelge 4.6 : Karadut reçelinin proses basamaklarındaki toplam antioksidan kapasiteleri[1]

Proses Basamakları	CUPRAC (mg TE/100g)	DPPH (mg TE/100g)	ABTS (mg TE/100g)	FRAP (mg TE/100g)
Hammadde	4085.8 ± 181.4 a	3657.0 ± 350.7 a	4259.1 ± 112.4 a	5247.2 ± 11.3 a
Şurup	648.4 ± 21.4 b	442.9 ± 65.4 b	510.7 ± 7.9 b	1234.5 ± 40.4 b
Pişme	642.7 ± 35.1 b	502.6 ± 79.7 b	533.4 ± 21.1 b	1280.2 ± 30.2 b
Katkı	461.7 ± 22.3 bc	290.9 ± 2.9 c	493.3 ± 30.0 b	225.7 ± 3.0 d
Çekirdek	221.6 ± 2.1 c	146.5 ± 4.8 d	306.5 ± 21.5 b	109.0 ± 2.8 d
Reçel	423.4 ± 11.8 bc	254.7 ± 1.1 c	514.8 ± 10.0 b	426.8 ± 8.8 c

[1]Veriler 3 ayrı işlem tekrar sonucunda elde edilen ortalama ± standart sapmayı temsil etmektedir. Her özellik için kolonlarda farklı harfi taşıyan ortalamalar arasında istatistiksel olarak önemli bir farklılık vardır (P<0.05).



Şekil 4.4 : Karadut reçelinin proses sırasındaki antioksidan kapasitesi % değişimi.

Benzer şekilde pişme basamağında da CUPRAC, DPPH, FRAP, ABTS metotlarıyla yaklaşık olarak %76-87 arasında bir azalış görülürken, katkı maddelerinin ilavesi ile birlikte toplamda yaklaşık olarak %88-96'lık bir azalış gözlemlenmiştir. Yapılan çalışmalar, proses esnasında ayrılan kabuk ve çekirdek bölümlerinin önemli antioksidan kaynağı olabileceğinden dolayı dikkate alınması yönündedir. Yapılan bu çalışmada reçel prosesinden ayrılan karadut çekirdeklerinin antioksidan kapasitesinin yaklaşık olarak %2-7 arasında düşük bir değere sahip olduğu bulunmuştur. Son aşama olan karadutun reçele işlendiği pastörizasyon aşamasında da %8-12 ($p<0.05$) arasında çok düşük miktarda antioksidan kapasitesine sahip olduğu tespit edilmiştir.

Saglam'ın (2007) yapmış olduğu çalışmada en düşük antioksidan kapasitesine 12.14 mM troloks/g olarak kiraz-beyaz meyve çeşidinde rastlanırken, en yüksek değer ise 33.21 mM troloks/g ile karadut meyvesinde belirlenmiştir. Vakum üretim tekniği ile üretilen karadut reçelinde 28.36 mM troloks/g arasında bulunurken açık kazanda pişirme tekniği ile üretilen karadut reçelinde 23.92 mM troloks/g olduğu görülmüştür. Vakum uygulaması ile üretilen reçellerde antioksidan kapasitesi yaklaşık olarak %14.6'lık oranda azalış gösterirken, açık kazanda pişirme tekniği ile üretilen reçellerde ise bu azalmanın daha fazla olduğu tespit edilmişitir. Yapılan başka bir çalışmada da vişne, erik ve ahududu meyvelerinin açık kazanda pişirme yöntemi ile reçele işlenmesiyle antioksidan kapasitesi değerlerinde yaklaşık olarak %13-35 arasında kayıpların olduğu tespit edilmiştir (Kim ve Padilla-Zakour., 2004). Yapılan bir diğer çalışmada da çilek meyvesinin püreye işlenmesiyle FRAP metodu ile antioksidan kapasitesinin %34 oranında azaldığı bulunmuştur (Klopek ve diğ., 2005). Benzer şekilde Hager ve ark. (2008) yaban mersini meyvesinin meyve suyuna işlenmesiyle $ORAC_{FL}$ metoduna göre antioksidan kapasitesinde %55'lik oranda azalma tespit etmiştir. Bu çalışmada elde edilen sonuçlarla literatürde rapor edilen çalışmalardaki sonuçlar arasında benzerlikler ve farklılıklar görülmektedir. Karadutun toplam fenolik miktarı, toplam flavonoid miktarı ve antosiyanin miktarının reçele işlenmesiyle herbirinde aynı trendde azalış göstermesi antioksidan kapasitesindeki düşüklüğün nedeninide açıklamaktadır. Çünkü bu bileşikler yüksek antioksidan kapasitesine sahip bileşiklerdir. Yüksek sıcaklıklarda fenolik bileşiklerde büyük oranda kayıplar meydana gelmektedir. Bu kayıplarla birlikte antioksidan kapasitesinde de önemli azalmalar gözlemlenmektedir. Literatürdeki sonuçlardan farklı veriler elde edilmesinin nedenleri farklı antioksidan kapasitesi tayin metotlarının uygulanmasından, meyvenin varyete veya cinsinden, yetiştirildiği iklim koşullarından ve işlemde uygulanan sıcaklık, ışık gibi parametrelerden kaynaklanmaktadır.

Antioksidan kapasite testleri farklı bitki maddelerini ya da bunların ürünlerini karakterize etmek için başka analizlerle birlikte yaygın bir şekilde kullanılır (Arnao, 2000). Ancak, mevcut antioksidan testleri dokulardaki mevcut bulunan tüm antioksidantları analiz edememektedir ve metotların her biri birçok avantaj ve dezavantaj gösterir. Metodun prensipleri büyük oranda reaksiyonda oluşan radikallere bağlı olarak değişir. Aynı prensibe sahip metotlar dahi, ABTS ve DPPH

gibi, farklı tipteki antioksidanlara karşı farklılıklar gösterir. Radikal oluşum reaksiyonları veya farklı çözücü sistemlerindeki radikallerin çözünürlüğü bile her bir metot için değişir (Arnao, 2000). Antioksidan aktivitelerinin ölçümü, özellikle çok fonksiyonlu ya da kompleks çok fazlı sistemlerde sonuçları etkileyen birçok değişkenden dolayı basit antioksidant testi olarak istenilen düzeyde değerlendirilemez. Bu yüzden, bitki dokularının antioxidant aktivitelerini değerlendirmek için birkaç test prosedürünü uygulamak tavsiye edilendir.

4.5 Toplam Monomerik Antosiyanin Miktarı ve Polimerik Renk

4.5.1 Karadut suyu

Karadut suyunun proses basamaklarındaki toplam monomerik antosiyanin miktarları kuru madde olarak ifade edilmiş ve proses basamakları arasındaki değişimi gösteren Çizelge 4.7 ve Şekil 4.5'de sunulmaktadır.

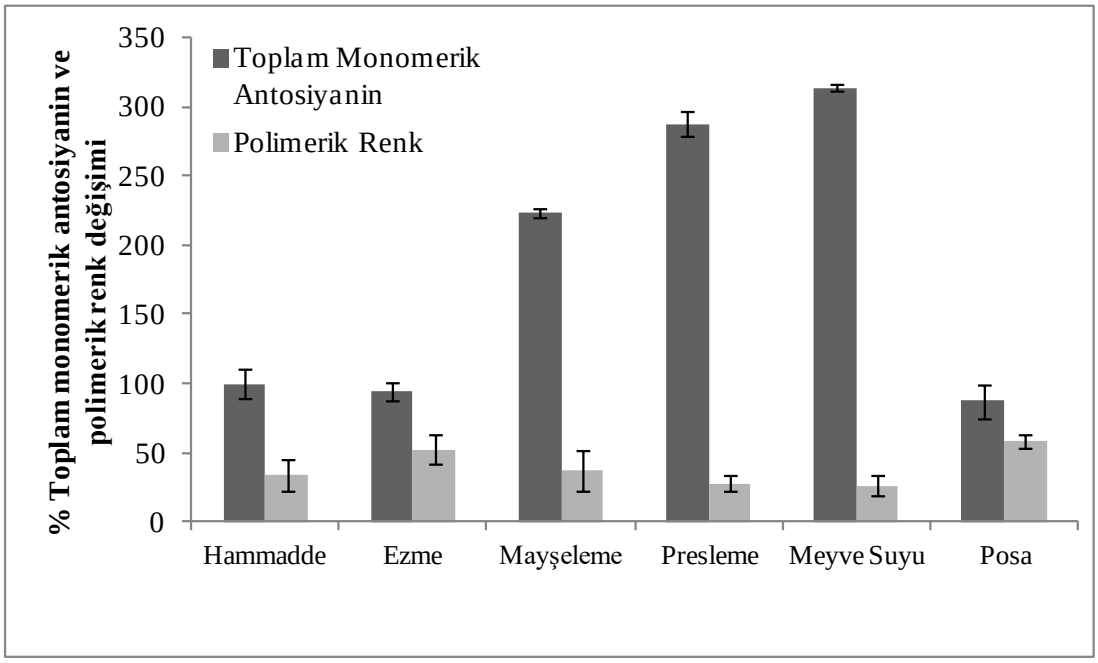
Karadut suyunda kullanılan hammaddenin toplam monomerik antosiyanin miktarı 216.9 ± 23.3 mg siyanidin-3-glukozit/100 g, suyunun ise 680.5 ± 13.0 mg siyanidin-3-glukozit/100 g olarak bulunmuştur. Yapılan bir çalışmada karadut meyvesinin antosiyanin miktarı 571 ± 23 μg cy-3-glu/g yaş madde olarak bulunmuşur (Ozgen ve diğ., 2009). Yapılan bir başka çalışmada da 925 mg siyanidin-3-glukozit/100 g kuru madde olarak bulunmuştur. Karadut suyunun antosiyanin içeriğinin belirlendiği bir çalışmada karadut meyve suyunun antosiyanin içeriği 367.7 ± 4 mg/L, polimerik renk ise %39.39 ± 0.10 olarak bulunmuştur. Sonuçların farklılık göstermesinin nedenleri karadut meyvesinin varyete ve cinsinden, yetiştirilme koşullarından, ekstraksiyon işlemlerinin farklılık göstermesinden ve ekstraksiyonun etkinliğinden kaynaklanabilmektedir (Capanoğlu ve Boyacıoglu., 2009).

Elde edilen sonuçlara göre, karadut suyunun proses basamaklarındaki toplam monomerik antosiyanin miktarı 203.6 ± 13.7 ve 680.5 ± 13.0 mg siyanidin-3-glukozit/100 g (Çizelge 4.7) aralığında değişmiştir.

Çizelge 4.7 : Karadut suyunun proses basamaklarındaki toplam antosiyanin ve polimerik renk miktarları[1]

Proses Basamakları	Toplam Monomerik Antosiyanin (siyanidin-3-glukozit/100 gr kuru madde)	Polimerik Renk, %
Hammadde	216.9 ± 23.3 d	33.6 ± 4.0 a
Ezme	203.6 ± 13.7 d	52.5 ± 5.7 c
Mayşeleme	484.9 ± 16.9 c	36.9 ± 5.7 bc
Presleme	624.1 ± 56.8 b	28.0 ± 1.3 bc
Posa	188.7 ± 24.1 d	58.5 ± 3.0 c
Meyve Suyu	680.5 ± 13.0 a	26.0 ± 1.9 ab

[1]Veriler 3 ayrı işlem tekrar sonucunda elde edilen ortalama ± standart sapmayı temsil etmektedir. Her özellik için kolonlarda farklı harfi taşıyan ortalamalar arasında istatistiksel olarak önemli bir farklılık vardır (P<0.05).



Şekil 4.5 : Karadut suyu proses basamaklarındaki toplam monomerik antosiyanin ve polimerik renk % değişimi

Karadutun meyve suyuna işlenmesi sırasında toplam monomerik antosiyanin miktarı %214 oranında artış göstermiştir (p<0.05). Presleme, mayşeleme aşamalarında da sırasıyla %124, %188 oranında bir artış gözlemlenmiştir. Benzer şekilde Turkyılmaz ve ark. (2012)'nın kara havucun suyuna işlenmesi prosesi ile ilgili yapmış oldukları çalışmada depektinizasyon aşamasında %7-2, jelatin-kieselsol eklenmesi aşamasında da %10 oranında bir artış gözlemlenirken, pastörizasyon aşamasında %3-16 oranında bir azalış tespit etmişlerdir. Bu çalışmaya paralel olarak Brownhiller ve ark. (2008)'nın yaban mersini suyunun pastörizasyon aşamasının kısa süreli uygulanması

ile son üründe %10'dan daha az miktarda antosiyanin kaybı bulduklarını rapor etmişlerdir. Bu çalışmaların tam tersi olarak Lee ve ark. (2002)'nın yaban mersini suyunda yapmış oldukları çalışmada antosiyanin miktarında %76'lık oranda bir azalma tespit etmişlerdir. Antosiyanin miktarındaki artışların ısıl işlem uygulamasıyla birlikte hem polifenoloksidaz enzim aktivitesini önlemesinden hem de dokulardaki ve hücrelerdeki geçirgenliği arttırarak daha çok miktarda antosiyaninin ekstrakte edilebilirliği arttırdığından kaynaklandığı rapor edilmiştir (Fang ve diğ., 2006).

Ezme basamağı incelendiğinde %6'lık bir azalma meydana geldiği görülmektedir. Klopek ve diğ. (2005)'nın yaptığı çalışmada ise çilek meyvesinin meyve suyuna işlenmesi sonucu %65'lik oranda bir azalma tespit etmişlerdir. Yapılan bir diğer çalışmada karadut suyunun düşük basınç altında mikrodalga ısıtma yöntemiyle diğer geleneksel ısıtma yöntemlerine kıyasla antosiyanin bozulmasını azaltarak antosiyanin kararlılığını daha iyi sağladığı rapor edilmiştir (Fazaeli ve diğ., 2011).

Literatürde yabanmersininin meyve suyu üretimi için işlenmesi sırasındaki presleme basamağında haşlama işlemi uygulanmış çalışmadaki kayıp %42 (Skrede ve diğ., 2000) oranındayken, haşlama işlemi uygulanmayan çalışmada ise kayıp %55 (Lee ve diğ., 2002) olarak rapor edilmişitr. Brambilla ve ark. (2008)'nın yaban mersininin meyve suyuna işlenmesi prosesinde polifenoloksidaz enziminin aktivitesinin önlediği ve antosiyanin miktarında daha az kayıplara sebep olduğu, pigment stabilitesini koruması nedeniyle de proseste haşlama işleminin yapılması gerektiği rapor edilmiştir.

Karaduttaki antosiyaninlerin yaklaşık olarak %87'sinin meyve suyu hazırlama işleminden sonra presden çıkan posada bulunduğu görülmüştür. Benzer şekilde yaban mersinindeki antosiyaninlerin %42-55'inin meyve suyunu hazırlama prosesindeki posada bulunduğu tespit edilmiştir. Bu nedenle, antioksidanlarda meydana gelen kayıplar göz önünde bulundurularak, üretim yöntemlerinde değişikliklere gidilmesi ve üretim esnasında ayrılan kabuk ve çekirdek bölümlerinin değerlendirilmesi oldukça önem taşımaktadır.

Yapılan bir diğer çalışmada ise ahududu meyvesinin meyve suyuna işlenmesi sırasında uygulunan enzimasyon (pektik enzimler), durultma ve pastörizasyon (85-90˚C, 1 dk) işlemleri sonunda antosiyanin miktarında %27,9 oranında önemli bir

düşüş olduğu belirlenmiştir. Enzimasyon prosesi tek başına % 15,1 oranında azalmaya neden olurken; enzimasyon ve pastörizasyon prosesleri birlikte %16,4, durultma ve pastörizasyon prosesleri ise birlikte %13,7 oranında azalmayla sonuçlanmıştır (Rommel ve diğ., 1990)

Antosiyanin kaybındaki başlıca etkenler, sıcaklık, ışık, oksijen, ortamda bulunan askorbik asit, şekerler ve şekerlerin parçalanma ürünleri ile enzimlerdir (Asafı ve Cemeroglu., 2000). Ayrıca yüksek sıcaklıklar antosiyaninlerin kararlılıklarını büyük ölçüde etkilemektedir. Sıcaklık artışı ile birlikte antosiyaninlerin bozunma hızı da artmaktadır. Yapısında açillenmiş durumdaki antosiyaninleri bulunduran kara havuç gibi meyvelerinde ısıl işlem uygulamalarına daha kararlı olduğu rapor edilmiştir (Ersus ve Yurdagel., 2006).

Karadut suyunun ve reçelinin proses basamaklarındaki polimerik renk yüzdelerindeki değişim Çizelge 4.6, Çizelge 4.7, Şekil 4.5, Şekil 4.6'da gösterilmektedir. Karadut suyunda kullanılan hammaddenin polimerik renk yüzdesi 33.6 ± 4.0 g olarak, suyunun ise 26.0 ± 1.9 olarak bulunmuştur. Yapılan bir çalışmada bu sonuçalara benzer olarak karadut suyunun polimerik renk yüzdesi 39.39 ± 0.10 olarak bulunmuştur. Elde edilen sonuçlara göre, karadut suyunun proses basamaklarındaki polimerik renk yüzdesi 26.0 ± 1.9 ve 58.5 ± 3.0 (Çizelge 4.7) aralığında değişmiştir.

Polimerik renk yüzdesi ezme basamağında hammaddeye göre 1.6 kat artış göstermiştir. Bunun nedeni ezme işlemi ile hücre duvarının parçalanması ile açığa çıkan polifenoloksidaz enzimleri ve antosiyaninlerin hızlı bir şekilde okside olması ile kahverengi pigmentlerin oluşmasından kaynaklandığı rapor edilmektedir (Fang ve diğ., 2006; Hager ve diğ., 2008). Mayşeleme ve posa aşamasında da sırasıyla 1.1 ve 1.7 kat ($p<0.05$) artış meydana gelmiştir. Presleme ve meyve suyu aşamalarında da 0.8 kat azalış meydana gelirken bu aşamalarda antosiyanin miktarlarında artış meydana gelmiştir. Ayrıca, meyve suyu prosesinde ısıl işlem uygulamasıyla monomerik antosiyaninlerin bozulduğu ve polimerleşme reaksiyonları ile yeni bileşiklerin oluştuğu rapor edilmiştir (Turfan ve diğ., 2011).

4.5.2 Karadut reçeli

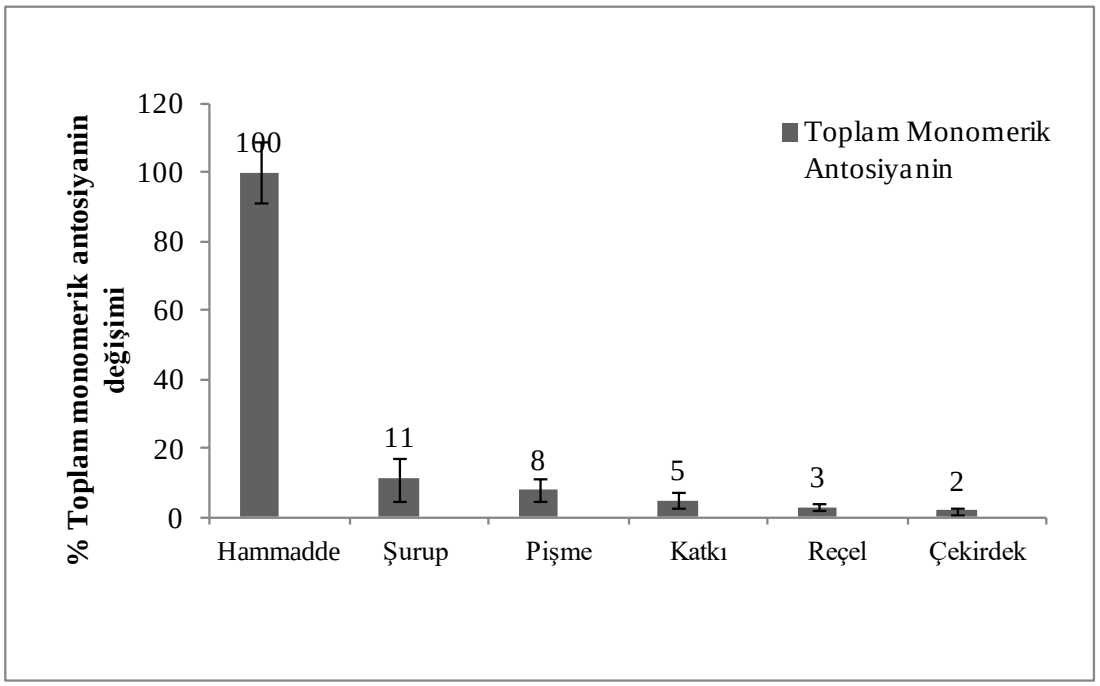
Karadut reçelinin proses basamaklarındaki toplam monomerik antosiyanin miktarları kuru madde olarak ifade edilmiş ve proses basamakları arasındaki değişimi gösteren Çizelge 4.8 ve Şekil 4.6'de gösterilmektedir.

Karadut reçelinde kullanılan hammaddenin toplam monomerik antosiyanin miktarı 996.5 ± 85.0 mg siyanidin-3-glukozit/100 g, suyunun ise 33.3 ± 4.3 mg siyanidin-3-glukozit/100 g olarak bulunmuştur. Elde edilen sonuçlara göre, karadut reçelinin proses basamaklarındaki toplam monomerik antosiyanin miktarı 996.5 ± 85.0 ve 17.7 ± 3.1 mg siyanidin-3-glukozit/100 g aralığında değişmiştir. Karadutun reçele işlenmesiyle genel olarak proses basamaklarında azalan bir trend tespit edilmiştir.

Çizelge 4.8 : Karadut reçelinin proses basamaklarındaki toplam antosiyanin ve polimerik renk miktarları[1]

Proses Basamakları	Toplam Monomerik Antosiyanin (siyanidin-3-glukozit/100 gr kuru madde)	Polimerik Renk, %
Hammadde	996.5 ± 85.0 a	29.2 ± 4.3 d
Şurup	111.4 ± 6.3 b	22.4 ± 4.7 e
Pişme	78.8 ± 2.5 bc	39.5 ± 11.3 e
Katkı	51.6 ± 6.2 bc	37.1 ± 6.8 b
Çekirdek	17.7 ± 3.1 c	100.8 ± 26.2 a
Reçel	33.3 ± 4.3 c	36.4 ± 7.0 c

[1]Veriler 3 ayrı işlem tekrar sonucunda elde edilen ortalama ± standart sapmayı temsil etmektedir. Her özellik için kolonlarda farklı harfi taşıyan ortalamalar arasında istatistiksel olarak önemli bir farklılık vardır ($P<0.05$).



Şekil 4.6 : Karadut reçelinin proses basamaklarındaki toplam monomerik antosiyanin yüzde değişimi

Karadutun reçele işlenmesi sırasında toplam monomerik antosiyanin miktarı %97 ($p<0.05$) oranında önemli bir azalış olduğu belirlenmiştir. Şurup ilavesi, pişme, katkı maddelerinin eklenmesi ile sırasıyla %89, %92 ve %95'lik oranda azalış meydana gelmişitir. Karaduttaki antosiyaninlerin yaklaşık olarak %3'ünün meyve suyu hazırlama işleminden sonra presten çıkan posada bulunduğu görülmüştür.

Vakumda pişirme tekniği ile üretilen karadut reçelinde antosiyanin miktarı 56.75 ± 4.63 mg siyanidin-3-glukozit/100 g'dan (taze meyve), 11.64 ± 0.84 mg siyanidin-3-glukozit/100 g'a (reçel) düşerek %64'lük oranda bir azalma göstermiştir. Açık kazanda pişirme tekniği ile üretilen karadut reçelinde de antosiyanin miktarı 10.47 ± 1.82 mg siyanidin-3-glukozit/100 g'dan (taze meyve), 5.90 ± 1.21 mg siyanidin-3-glukozit/100 g'a (reçel) düşerek %82'lik oranda azalış tespit edilmiştir. Bu sonuçlara göre de açık kazanda pişirme tekniği ile üretilen reçellerde toplam antosiyanin miktarındaki azalma oranlarının vakumlu teknik ile üretilmiş reçellere göre daha fazla olduğu görülmektedir. Bizim çalışmamızda da vakumlu pişirme yöntemi kullanılmasına rağmen %97 oranında önemli bir azalış meydana gelmiştir. Benzer şekilde kuş üzümünün mayşeleme ile %30, meyve suyuna işlenmesiyle %38, pastörizasyon yapılan nektarda da %76'lık azalma meydana gelmiştir. Bu azalmanın nedeninde enzimatik uygulama ve ısıl işlem uygulaması ile antosiyaninlerin

bozulduğu ve miktarlarında proses sonunda büyük oranda düşüş göstermelerinden kaynaklandığı rapor edilmektedir (Iversen 1999).

Kırca ve ark (2007)'nın kara havuçta yapmış oldukları çalışmada 70-90 °C değişen pH'ada bağlı olarak suda çözünür katı maddenin artmasıyla doğru orantılı olarak antosiyaninlerin bozulması artarak büyük miktarlarda antosiyanin miktarında kayıplar meydana geldiğini bulmuşlardır. Karadutun reçele işleme prosesi basamaklarından şeker ilavesi aşamasındaki suda çözünür katı madde 68° Brix olup, antosiyanin miktarındaki kayıp %89 oranında iken, bir sonraki basamak olan pişme aşamasında sıcaklıkta 75°C'ye yükseltilip suda çözünür katı madde 71° Brix değerine ulaştığında da antosiyanin miktarında beklenildiği gibi %92 oranında bir azalış meydana gelmiştir. Bununla ilgili olarak yapılan bir başka çalışmada da yaban mersini örneklerinden şekerli ve tatlandırıcılı olarak iki farklı şekilde reçel yapılmış ve 6 ay 4 °C ve 25 °C'de saklanmıştır. Altı ay sonunda polifenol içeriğine, polimerik renk yüzdesine ve antioksidan kapasitesine bakılmıştır. Proses sırasında, antosiyanin, prosiyanidin, klorojenik asit ve ORAC değerlerinin tüm reçel tiplerinde azaldığı ancak flavonollerin aynı değerde kaldığı görülmüştür. 4 °C'de saklanan reçellerde daha yüksek değerde antosiyanin, prosiyanidin ve ORAC değerleri tespit edilmiş olup 25 °C'de depolanan reçellerden daha düşük polimerik renk değeri gösterdiği tespit edilmiştir. Tatlandırıcı kullanılarak hazırlanan reçellerde daha yüksek değerlerde antosiyanin ve daha az polimerik renk oluştuğu tespit edilmiştir (Howard ve diğ., 2010).

Karadutun reçele işlenmesi basamaklarından olan katkı ilavesi aşamasında katkı olarak pH'ı ayarlamak için sitrik asitin ilavesi ile pH 3.73'ten 3.25'e düşmüştür. Pektin ilavesi (elma pektini) ile birliktede antosiyanin miktarında %95'lik bir düşüş tespit edilmiştir. Benzer olarak Melgarejo ve ark. (2011)'nın nar reçelinde yapmış oldukları çalışmada da 5 °C ve 25 °C'lerde yüksek ve düşük metoksik içerikli pektinin depolama süresince antosiyanin miktarına olan etkisini ve renk kalitesini incelemişlerdir. Bunun sonuncunda da 5 ayın sonunda 5 °C'de yüksek metoksik içerikli pektin ilaveli olan reçelde antosiyanin miktarında %32'lik azalma meydana gelirken, düşük metoksik içerikli pektin ilaveli reçelde ise %14'lik daha az bir azalma meydana geldiği bulunmuştur. Bunun nedeninde antosiyaninlerin pektin ile olan reaksiyonundan kaynaklandığı rapor edilmektedir. Pektinin antosiyaninler

üzerine olan etkisi henüz netlik kazanmamasına rağmen, bazı çalışmalar pektinin kopigment gibi davranarak renk yoğunluğunu arttırdığını rapor ederken (Lewis ve diğ., 1995), bazı çalışmalarda renk yoğunluğunu azaltığını rapor etmektedir (Dervisi ve diğ., 2001).

Bir diğer çalışmada, üç farklı pektin çeşidinin çilek reçelinin renk ve yapı (tekstür) özellikleri üzerindeki etkileri incelenmiştir. Fruktoz ve aspartam ya da fruktoz şurubu ve aspartam içeren reçeller incelendiğinde en yüksek antosiyanin içeriği ve toplam fenolik madde içeriğinin düşük metoksi pektinden elde edildiği belirlenmiştir. Saklama/depolamadan sonra ise 4. ve 6. Haftalarda hem oda sıcaklığında depolama hem de 4°C'de depolama durumunda antosiyanin içeriği ve toplam fenolik madde miktarının azaldığı görülmüştür. Ayrıca serbest radikal yakalama aktivitesi depolama süresince azalmıştır (Kopjar ve diğ., 2009).

Karadutun reçele işlenmesi sırasında 95 °C 25 dk. pastörizasyon aşamasıyla toplam monomerik antosiyanin miktarı %97 oranında önemli bir azalış olduğu belirlenmiştir. Benzer şekilde Rababah ve ark. (2011)'ı çilek, kayısı, incir, portakal, ve çilek meyvelerinin reçele işlenmesiyle meydana gelen antosiyanin miktarlarındaki değişimleri incelemişlerdir. Buna göre sırasıyla %97, %67, %72, %60 ve %71'lik azalış meydana geldiğini bulmuşlardır. Kiraz, erik ve ahududu meyveleri ile yapılan bir diğer çalışmada ise toplam fenolik madde miktarı, antioksidan kapasitesi ve toplam antosiyanin miktarı reçel yapımından önce ve sonra olmak üzere iki sefer ölçülmüştür. Çalışmanın sonucunda antosiyanin miktarının %90 oranında azaldığı tespit edilmiştir. Diğer taraftan, toplam fenolik madde içeriğinin %73 toplam antioksidan kapasitesinin ise %65 oranında korunduğu belirlenmiştir (Kim ve Padilla-Zakour, 2004). Brownmiller ve ark. (2008)'nın yaban mersini suyunda yapmış oldukları çalışmada pastörizasyon sıcaklığını 90 °C, süreyide 60-90 sn. uyguladıkları zaman antosiyanin miktarında %10'dan daha az kayıp tespit etmişlerdir. Kalan antosiyanin miktarında, uygulanan ısıl işlemin süresi ve düşük derecelerde olması büyük önem taşımaktadır (Keshinski ve diğ., 2010).

Literatürde bu azalmaların parçalama, ezme gibi işlemlerle hücre duvarının yada membranının zarar görmesiyle hücrelerden polifenol oksidaz enzimlerinin ortaya çıkışı ile birlikte antosiyaninleri bozmasından, antosiyaninlerin fenolik bileşiklerle

birlikte polimerleşme reaksiyonlarının meydana gelmesinden kaynaklandığı rapor edilmektedir (Rans ve diğ., 2009; Hager ve diğ., 2008).

Karadut reçelinde kullanılan hammaddenin polimerik renk yüzdesi 29.2 ± 4.3 olarak, reçelinin ise 36.4 ± 7.0 olarak bulunmuştur. Elde edilen sonuçlara göre, karadut reçelinin proses basamaklarındaki polimerik renk yüzdesi 22.4 ± 4.7 ve 100.8 ± 26.2 (Çizelge 4.6) aralığında değişmiştir.

Polimerik renk yüzdesi şurup ilavesi aşamasında 0.8 kat azalış (hammaddeye göre) göstermiştir. Pişme, Katkı ilavesi, Reçel ve Karadut çekirdeklerinde sırasıyla 1.4, 1.3, 1.2, 3.5 kat artış gözlemlenirken, antosiyanin miktarında da bu aşamalarda büyük oranda azalma meydana gelmişitr. Literatürde, ısıl işlem uygulamasıyla monomerik antosiyaninlerin bozulduğu ve polimerleşme reaksiyonları ile yeni bileşiklerin oluştuğu rapor edilmiştir (Turfan ve diğ., 2011).

4.6 Korelasyon

Karadut suyu ve reçeli için toplam fenolik, tolam flavonoid, toplam monomerik antosiyanin ve toplam antioksidan kapasiteleri (CUPRAC, DPPH, FRAP, ABTS) arasındaki korelasyon yapılmıştır.

4.6.1 Karadut suyu

Karadutun meyve suyuna işlenmesi sonucunda toplam fenolik, tolam flavonoid, toplam monomerik antosiyanin ve toplam antioksidan kapasiteleri (CUPRAC, DPPH, FRAP, ABTS) arasındaki korelasyon sonuçları Çizelge 4.9'da gösterilmiştir. Korelasyon sonuçları 0.567 ile 0.993 arasında değişim göstermiştir. En yüksek korelasyon antioksidan kapasitesi methodlarından CUPRAC ile DPPH (R2=0.993) yöntemleri arasında bulunmuştur. En düşük korelasyon ise toplam flavonoid ile toplam monomerik antosiyanin (R^2=0.597) arasında bulunmuştur.

Çizelge 4.9 : Toplam fenolik, tolam flavonoid, toplam monomerik antosiyanin ve toplam antioksidan kapasiteleri (CUPRAC, DPPH, FRAP, ABTS) arasındaki korelasyon (R^2) sonuçları

	TP[1]	TF[2]	TMA[3]	CUPRAC	DPPH	ABTS	FRAP
TP	-	0.935	0.783	0.970	0.964	0.913	0.879
TF	0.935	-	0.567	0.979	0.962	0.723	0.892
TMA	0.783	0.567	-	0.674	0.680	0.934	0.633
CUPRAC	0.970	0.979	0.674	-	0.993	0.806	0.947
DPPH	0.964	0.962	0.680	0.993	-	0.807	0.950
ABTS	0.913	0.723	0.934	0.806	0.807	-	0.722
FRAP	0.879	0.892	0.633	0.947	0.950	0.722	-

[1] TP: Toplam fenolik, [2] TF: Toplam flavonoid, [3] TMA: Toplam antosiyanin

Toplam monomerik antosiyanin ile toplam fenolik, toplam flavonoid ve antioksidan kapasitesi metodlarından CUPRAC, DPPH ve FRAP yöntemleri arasında da diğer korelasyon sonuçlarına göre daha düşük R^2 (0.567-0.783) değerleri bulunurken, antioksidan kapasitesi metodlarından ABTS yöntemi ile toplam monomerik antosiyanin arasında en yüksek R^2 (0.993) değeri elde edilmiştir. Benzer şekilde, yaban mersini meyvesinin meyve suyuna işlenmesi sonucunda da toplam monomerik antosiyanin ile antioksidan kapasiteleri arasında ki korelasyon sonucunda da düşük (R^2=0.68) bir değer bulunmuştur. Yapılan başka bir çalışmadada pH diferansiyel method ile elde edilen antosiyanin miktarının HPLC ile elde edilen antosiyanin miktarından düşük olduğu bulunmuştur (Lee ve Finn., 2007). Bu çalışmanın tam tersi olarak Lee ve diğ.(2008) yapmış oldukları bir çalışmada da 7 adet meyve suyunun antosiyanin miktar tespitinde kullanılan pH diferansiyel ile HPLC metodları arasında R^2 değerini 0.925'ten yüksek bir korelasyon değeri bulmuşlardır. Bu korelasyon sonucuna göre de antosiyanin miktarı tespitinde HPLC'ye göre daha ekonomik ve basit olan pH diferansiyel metodunun da kullanabileceği rapor edilmektedir.

Genel olarak, antioksidan kapasiteleri methodlarında birbirleri arasında yüksek verimde korelasyon bulunmuştur. En yüksek korelasyon antioksidan kapasitesi methodlarından CUPRAC ile DPPH (R^2=0.993) yöntemleri arasında bulunurken, en düşük korelasyon FRAP ile ABTS (R^2=0.722) yöntemleri arasında bulunmuştur.

DPPH ile ABTS metodlarının çalışma prensibi aynı olmasına rağmen en yüksek korelasyon verimi elde edilememiştir.

4.6.2 Karadut reçeli

Karadutun reçele işlenmesi sonucunda toplam fenolik, tolam flavonoid, toplam monomerik antosiyanin ve toplam antioksidan kapasiteleri (CUPRAC, DPPH, FRAP, ABTS) arasındaki korelasyon sonuçları Çizelge 4.10'da gösterilmiştir. Korelasyon sonuçları 0.9999 ile 0.9474 arasında değişim göstermiştir.

Çizelge 4.10 : Toplam fenolik, tolam flavonoid, toplam monomerik antosiyanin ve toplam antioksidan kapasiteleri (CUPRAC, DPPH, FRAP, ABTS) arasındaki korelasyon (R^2) sonuçları

	TP[1]	TF[2]	TMA[3]	CUPRAC	DPPH	ABTS	FRAP
TP	-	0.9999	0.9979	0.9997	0.9994	0.9972	0.9663
TF	0.9999	-	0.9979	0.9998	0.9992	0.9969	0.9676
TMA	0.9979	0.9979	-	0.9981	0.9981	0.9955	0.9648
CUPRAC	0.9997	0.9998	0.9981	-	0.9993	0.9955	0.9713
DPPH	0.9994	0.9992	0.9981	0.9993	-	0.9959	0.9669
ABTS	0.9972	0.9969	0.9955	0.9955	0.9959	-	0.9474
FRAP	0.9663	0.9676	0.9686	0.9713	0.9669	0.9474	-

[1] TP: Toplam fenolik, [2] TF: Toplam flavonoid, [3] TMA: Toplam antosiyanin

En yüksek korelasyon toplam fenolik ile toplam flavonoid (R^2=0.9999) arasında bulunmuştur. En düşük korelasyon ise antioksidan kapasitesi methodlarından ABTS ile FRAP (R^2=0.9474) yöntemleri arasında bulunmuştur.

Genel olarak, toplam fenolik, toplam flavonoid, toplam monomerik antosiyanin ve antioksidan kapasitesi metodlarının birbirleri arasında da yüksek verimde korelasyon sonuçları bulunmuştur. Benzer şekilde yapılan bir çalışmada da çilek suyu prosesinde toplam fenolik, FRAP, TE ve vitamin C sonuçlarının birbirleri arasında R^2 değerini 0.987 ile 0.903 arasında değişen yüksek korelasyon değerleri bulmuşlardır (Klopek ve diğ., 2005).

Antioksidan kapasiteleri methodlarında birbirleri arasında yüksek verimde korelasyon sonuçları elde edilmiştir. En yüksek korelasyon antioksidan kapasitesi methodlarından CUPRAC ile DPPH (R^2=0.9993) yöntemleri arasında bulunurken, en düşük korelasyon FRAP ile ABTS (R^2=0.9474) yöntemleri arasında bulunmuştur. Çalışma prensibi aynı olan, DPPH ile ABTS metodlarının korelasyonunda da yüksek korelasyon verimi (R^2=0.9955) elde edilmiştir.

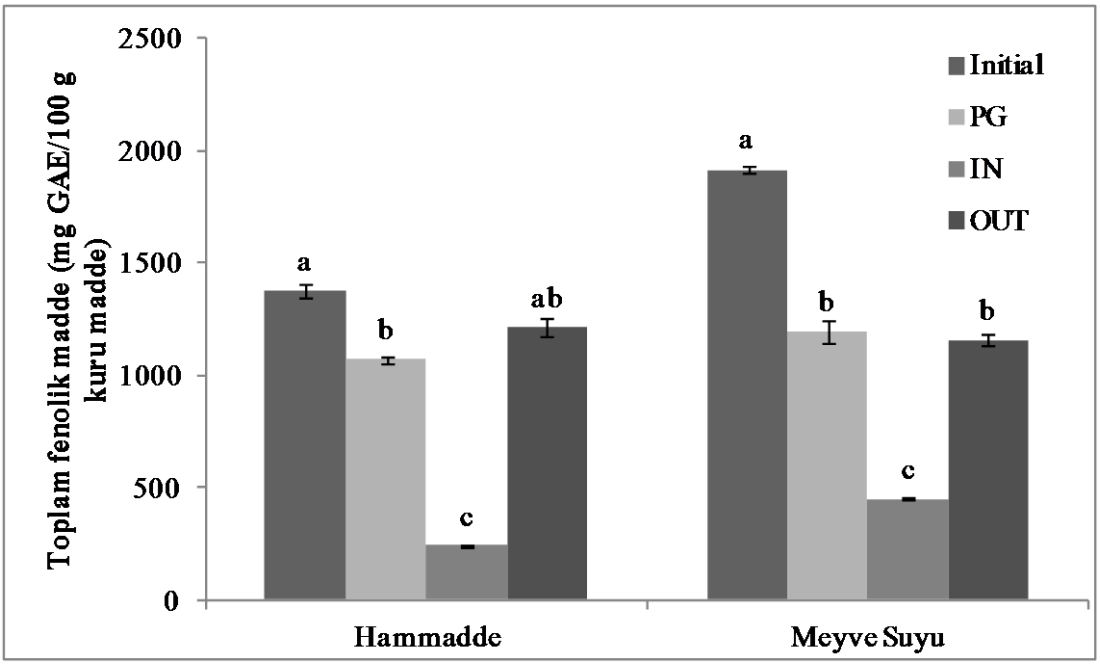
4.7 Biyoerişilebilirlik

4.7.1 Karadut suyu

Karadut meyvesi ve aynı hammadde kullanılarak işlenen meyve suyunda toplam fenolik madde, toplam flavonoid, toplam monomerik antosiyanin ve antioksidan kapasitesi (CUPRAC, DPPH, ABTS, FRAP) değerleri biyoyararlılık sonuçlarıyla birlikte değerlendirilmiştir.

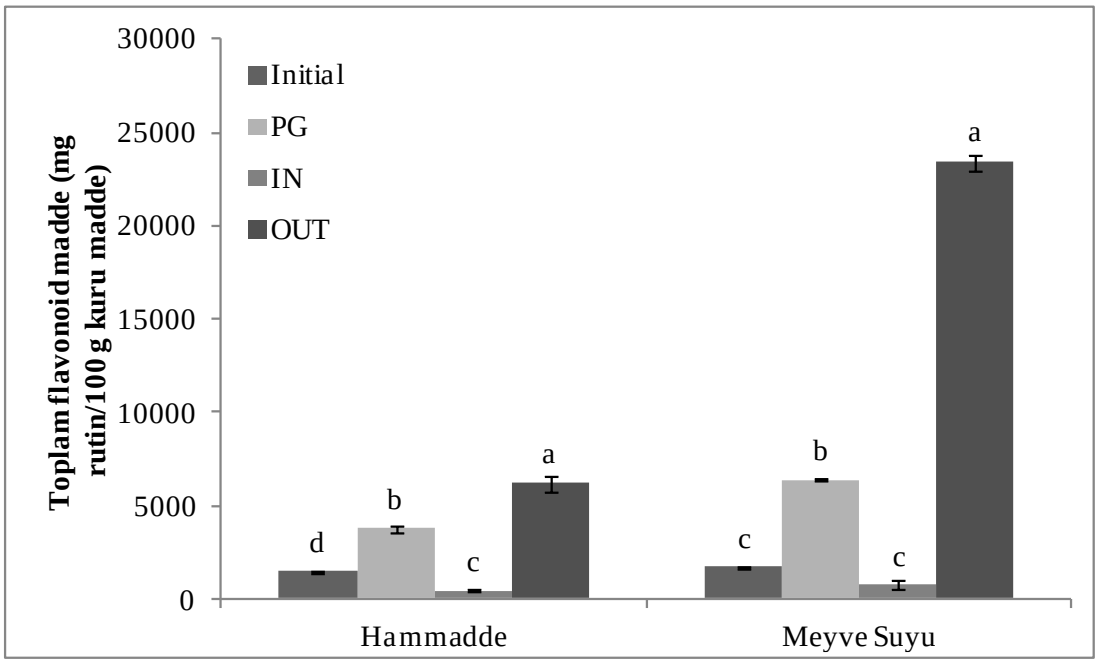
Biyoyararlılık çalışması için mide-bağırsak sisteminin taklit edilmesi sonucunda PG, IN, OUT fraksiyonları toplanarak toplam fenolik madde, toplam flavonoid, toplam monomerik antosiyanin ve antioksidan kapasitesi (CUPRAC, DPPH, ABTS, FRAP) analizi her bir fraksiyona uygulanmıştır. Sonuçlar Şekil 4.7-4.13'de gösterilmektedir. Şekillerdeki "Initial (Başlangıç)" değeri sindirim öncesini, "PG (Post-gastric, mide çıkışı)" mide çıkışını, "IN" ince bağırsağa geçen kısmı, "OUT" kolona geçen kısmı ifade etmektedir.

Toplam fenolik madde analizinin geri kazanım (%) sonuçlarına göre, PG fraksiyonunda hammaddede %78, meyve suyunda %62, IN fraksiyonunda hammaddede %18 ($p<0.05$) meyve suyunda %23, OUT fraksiyonunda hammaddede %88 meyve suyunda ise %60 bulunmuştur. PG fraksiyonundaki sonuçlar IN fraksiyonuna göre daha yüksektir. Bunun nedeni de PG fraksiyonunda pH'ın 2'nin altına düşmesi ile hücre çeperinden fenolik maddelerin kolayca dışarı çıkabilmesi nedeniyle fenolik madde miktarında artış meydana geldiği düşünülebilir.



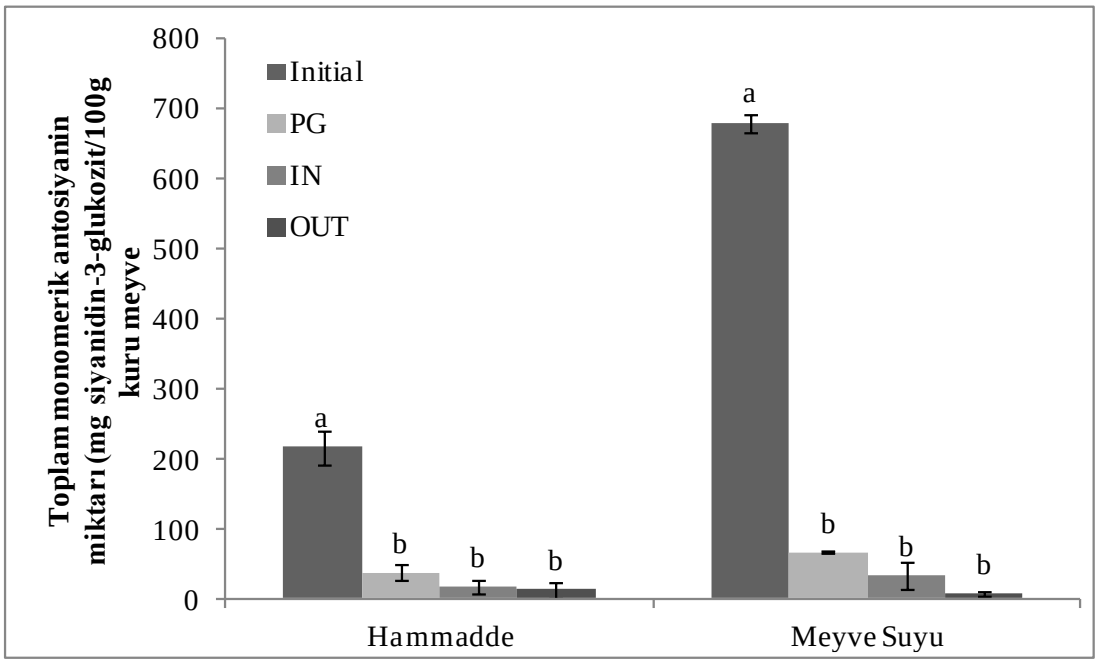
Şekil 4.7 : Karadut meyvesi ve suyunun *in vitro* sindiriminden sonraki toplam fenolik madde içeriği. Veriler 3 ayrı işlem tekrar sonucunda elde edilen ortalama ± standart sapmayı temsil etmektedir.

Yapılan bir çalışmada da dut (*Morus atropurpurea Roxb.*) meyvesinde PG, IN, OUT fraksiyonlarında sırasıyla %60.38, %7.33, %54.71 oranlarında geri kazanım sonuçları elde eilmiştir. (Liang ve diğ., 2012). Bunun tam tersi olarak yapılan bir çalışmada da olgunlaşmamış, olgun, aşırı olgunlaşmış kiraz meyvesinde emilen toplam fenolik madde geri kazanımları sırasıyla, %28, %27, %23 bulunmuştur (Fazzari ve diğ., 2008). Emilen fenolik madde miktarı karadut meyvesinde %18, meyve suyuna işlenmesi ile de %6 oranında bir artış meydana gelerek %23'e yükselmiştir. Benzer şekilde, toplam flavonoid madde analizinden elde edilen sonuçlara göre de emilen flavonoid miktarında, karadut meyvesinde %33, meyve suyuna işlenmesi ile de %10 oranında bir artış meydana gelerek %43'e ($p<0.05$) yükselmiştir. Bu sonuca göre karadut meyvesinin meye suyuna işlenmesiyle birlikte fenolik ve flavonoidler bakımından biyoerişebilirliğinin artmış olduğu sonucuna varılmıştır.



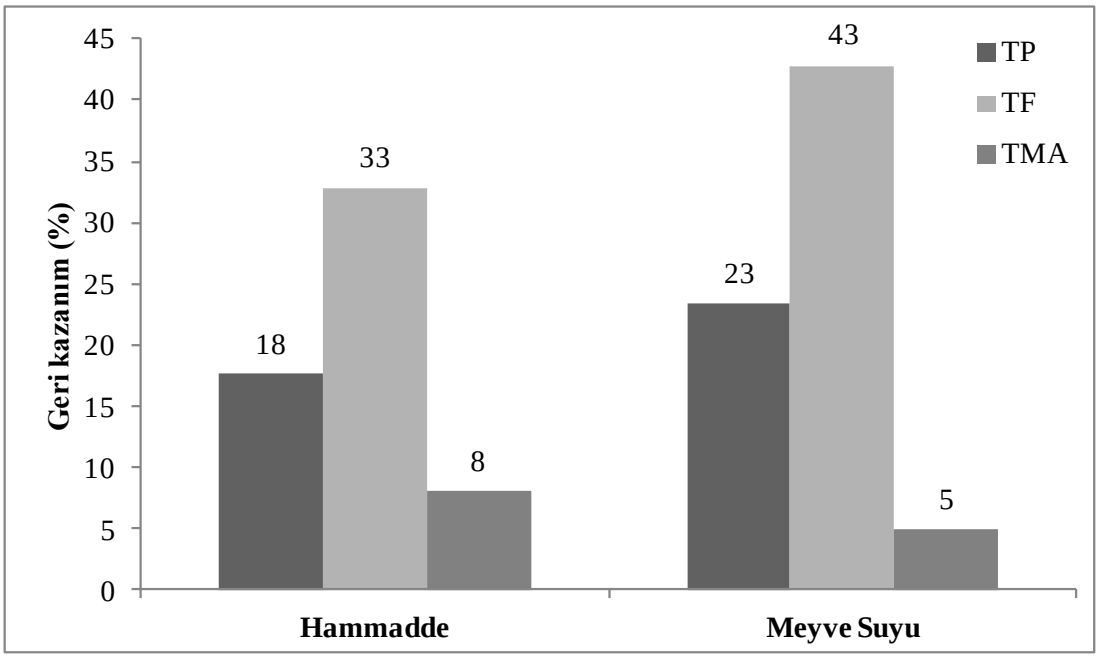
Şekil 4.8 : Karadut meyvesi ve suyunun *in vitro* sindiriminden sonraki toplam flavonoid madde içeriği. Veriler 3 ayrı işlem tekrar sonucunda elde edilen ortalama ± standart sapmayı temsil etmektedir.,

Toplam monomerik antosiyanin analizinin geri kazanım (%) sonuçlarına göre, PG fraksiyonunda hammaddede %18, meyve suyunda %10, IN fraksiyonunda hammaddede %8 meyve suyunda %6, OUT fraksiyonunda hammaddede %6 meyve suyunda ise %1 bulunmuştur. Benzer şekilde yapılan bir çalışmada da dut (*Morus atropurpurea Roxb.*) meyvesinde PG, IN, OUT fraksiyonlarında sırasıyla geri kazanılan antosiyanin miktarları %98.37, %0.34, %4.58 oranlarında geri kazanım sonuçları elde eilmiştir. En dikkat çekici kısım emilen toplam fenolik madde değerinin oldukça düşük olmasıdır (Liang ve diğ., 2012). Ahududu meyvesindeki antosiyaninlerin biyoyararlılığının araştırıldığı bir çalışmada da PG, IN, OUT fraksiyonlarındaki geri dönüşümler sırasıyla %107.1, %5.3, %61.9 oranında bulunmuştur (McDouGall ve diğ., 2005a).



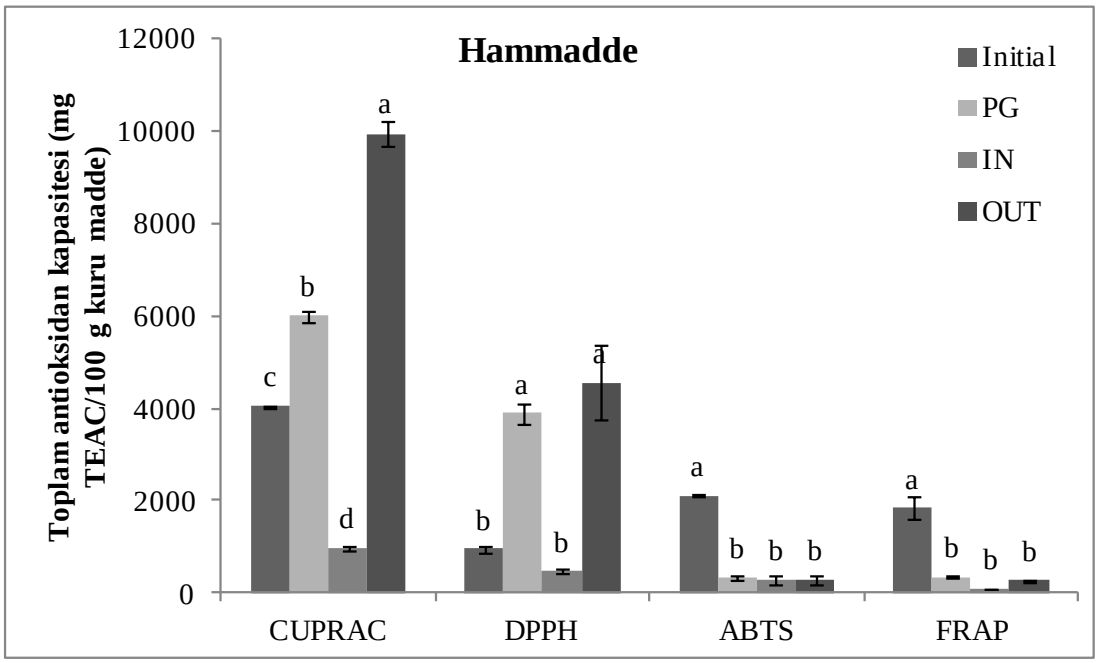
Şekil 4.9 : Karadut meyvesi ve suyunun *in vitro* sindiriminden sonraki toplam monomerik antosiyanin madde içeriği. Veriler 3 ayrı işlem tekrar sonucunda elde edilen ortalama ± standart sapmayı temsil etmektedir.,

Gastrointestinal sistemde antosiyaninlerin stabilitelerinin araştırıldığı kırmızı şarapta PG, IN, OUT fraksiyonlarında sırasıyla %99.1, %3.7, %34.1 oranında antosiyaninlerde geri kazanım bulunmuştur (McDougall ve diğ., 2005b). Karadutun meyve suyuna işlenmesi ile meyvesi ve suyu için, diyalize edilmiş toplam monomerik antosiyanin, meyvede başlangıçta bulunan miktarlardan önemli oranda farklılıklar göstermiştir($p<0.05$).



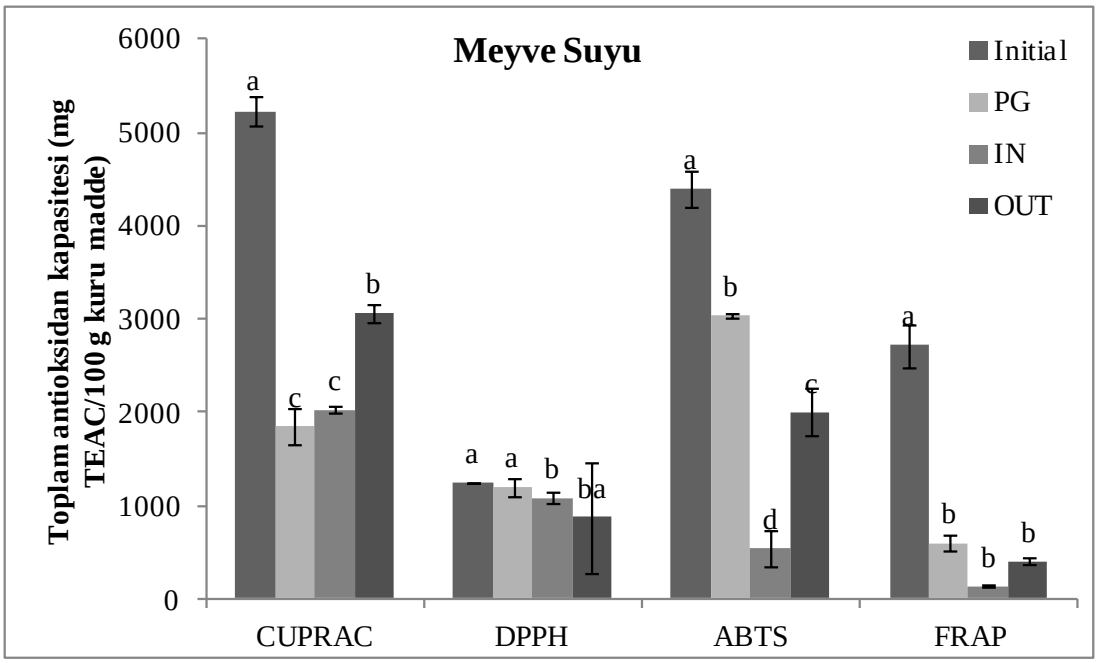
Şekil 4.10 : Karadut meyvesi ve suyunun *in vitro* sindiriminden sonraki toplam fenolik (TP), toplam flavonoid (TF), toplam monomerik antosiyanin (TMA) yüzde geri kazanımı.

Yapılan çalışmalarda genel olarak antosiyaninlerin PG fraksiyonunda daha fazla geri kazanımının sağlandığı, IN fraksiyonunda da çok büyük kayıplar meydana geldiği görülmüştür. Bunun nedenleride PG fraksiyonunda pH'ın 2'nin altına düşmesiyle antosiyaninlerin renkli flavilyum formu meydana gelir. Böylece antosiyanin miktarında artış meydana gelir. IN fraksiyonundaki azalmaların nedenleride, ince bağırsakta pH'ın 7.5'a yükselmesi ile birlikte antosiyaninlerin renksiz formu olan kalkon formunun büyük oranda oluşmasından, antosiyaninlerin safra tuzu ve pankreatin ile çözünmeyen formda kompleks oluşturmalarından, antosiyaninlerin pH, ışık ve oksijenden degrade olmasından ve in vivo çalışmlarla ortaya çıkan antosiyaninlerin direkt olarak midede absorbe olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir (McDougall ve diğ., 2005a; Liang ve diğ., 2012).



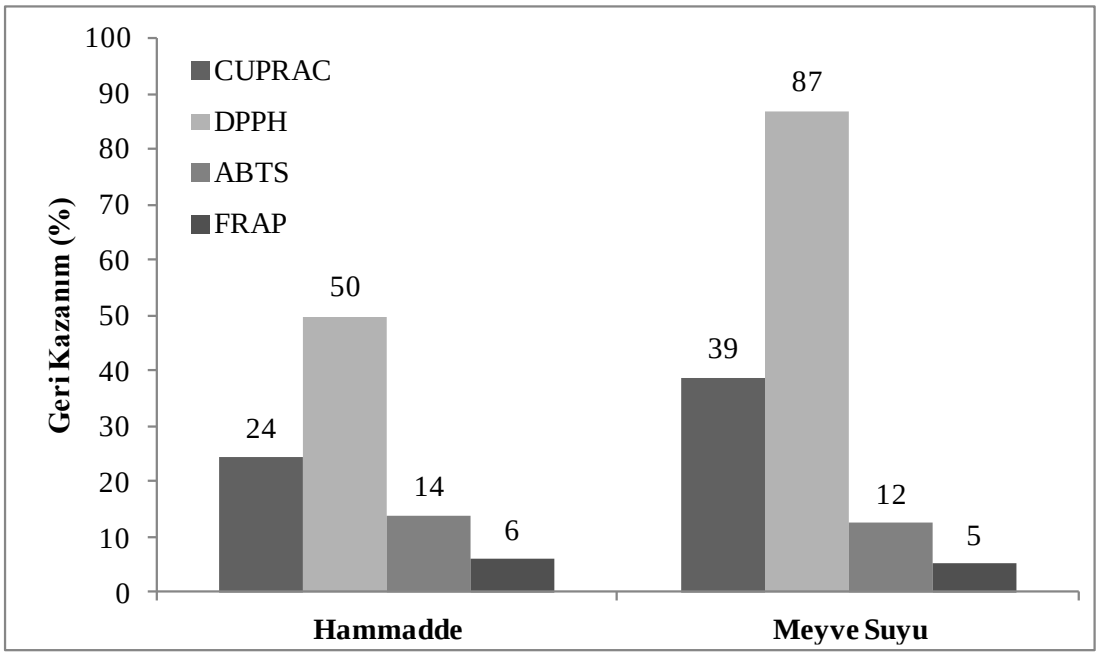
Şekil 4.11 : Karadut meyvesinin *in vitro* sindiriminden sonraki toplam antioksidan kapasiteleri. Veriler 3 ayrı işlem tekrar sonucunda elde edilen ortalama ± standart sapmayı temsil etmektedir.,

Toplam antioksidan kapasitesi IN fraksiyonundaki geri kazanım (%) oranları, CUPRAC yöntemi ile karadut meyvesinde %24, meyve suyunda da %39, DPPH yöntemi karadut meyvesinde %50, meyve suyunda da %87, ABTS yöntemi ile karadut meyvesinde %14, meyve suyunda da %12, FRAP yöntemi ile karadut meyvesinde %6, meyve suyunda da %5 bulunmuştur. Antioksidan kapasitesi yöntemlerinden en yüksek IN değeri hem karadut meyvesinde hem de meyve suyunda DPPH yöntemiyle, en düşük IN değeri ise FRAP yöntemi ile elde edilmiştir.



Şekil 4.12 : Karadut suyunun *in vitro* sindiriminden sonraki toplam antioksidan kapasiteleri. Veriler 3 ayrı işlem tekrar sonucunda elde edilen ortalama ± standart sapmayı temsil etmektedir.,

Karadut meyvesinin meyve suyuna işlenmesi ile antioksidan kapasitesi yöntemlerinden CUPRAC ve DPPH yöntemlerinde sırasıyla hammaddeye göre %15, %37 oranında artış, diğer taraftan ABTS ve FRAP yöntemlerinde ise sırasıyla hammaddeye göre %2, %1 oranında azalma tespit edilmiştir. Karadutun meyve suyuna işlenmesi ile meyvesi ve suyu için, diyalize edilmiş toplam antioksidan kapasiteleri, meyvede başlangıçta bulunan miktarlardan önemli oranda farklılıklar göstermiştir($p<0.05$).



Şekil 4.13 : Karadut meyvesinin ve suyunun *in vitro* sindiriminden sonraki toplam antioksidan kapasiteleri meydana gelen yüzde değişimi.

Yapılan bir çalışmada da dut meyvesinin PG, IN, OUT fraksiyonlarına DPPH, ABTS ve hidroksil radikal yakalayıcı yöntemlerle antioksidan kapasitesi ölçülmüş ve arasındaki ilişkiyi PG>OUT>IN şeklinde bulmuşlardır (Liang ve diğ., 2012).

Üzümde bulunan polifenollerin biyoerişilebilirliği çıkan franksiyonların antioksidan aktiviteleri FRAP ve ABTS yöntemiyle incelenmiştir. Buna göre antioksidan kapasiteleri, toplam fenolik madde ile r=0.99, toplam flavonoid ile r=0.99 ve toplam antosiyanin ile de r=0.90 oranında bir korelasyon sağlamıştır (Tagliazucchi ve diğ., 2010).

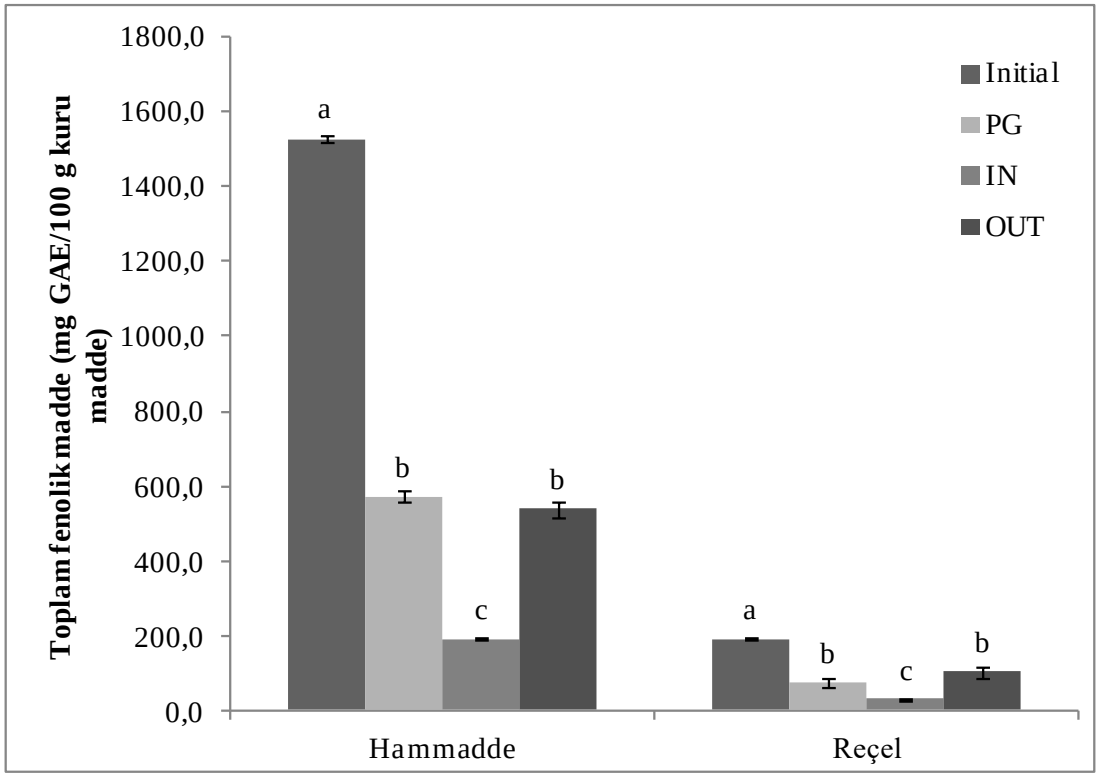
4.7.2 Karadut Reçeli

Karadut meyvesi ve aynı hammadde kullanılarak işlenen reçelde fenolik madde, toplam flavonoid, toplam monomerik antosiyanin ve antioksidan kapasitesi (CUPRAC, DPPH, ABTS, FRAP) değerleri biyoyararlılık sonuçlarıyla birlikte değerlendirilmiştir.

Biyoyararlılık çalışması için mide-bağırsak sisteminin taklit edilmesi sonucunda PG, IN, OUT fraksiyonları toplanarak toplam fenolik madde, toplam flavonoid, toplam monomerik antosiyanin ve antioksidan kapasitesi (CUPRAC, DPPH, ABTS, FRAP)

analizi her bir fraksiyona uygulanmıştır. Sonuçlar Şekil 4.14, Şekil 4.15, Şekil 4.16, Şekil 4.17, Şekil 4.18, Şekil 4.19 ve Şekil 4.20'de gösterilmektedir. Şekillerdeki İnitial sindirim öncesini, PG mide çıkışını, IN ince bağırsağa geçen kısmı, OUT kolona geçen kısmı ifade etmektedir.

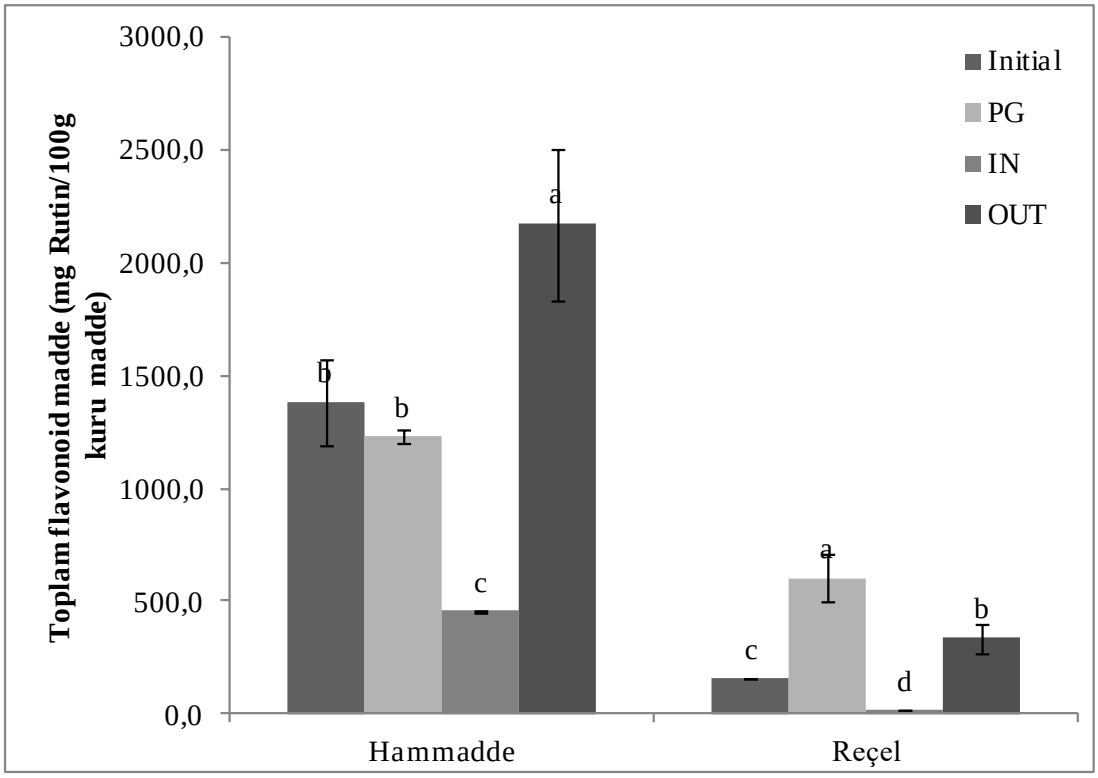
Toplam fenolik madde analizinin geri kazanım (%) sonuçlarına göre, PG fraksiyonunda hammaddede %37, reçelde %40, IN fraksiyonunda hammaddede %13 reçelde %15, OUT fraksiyonunda hammaddede %35 reçelde ise %54 bulunmuştur. PG fraksiyonundaki sonuçlar IN fraksiyonuna göre daha yüksektir. Bunun nedeni de PG fraksiyonunda pH'ın 2'nin altına düşmesi ile hücre çeperinden fenolik maddelerin kolayca dışarı çıkabilmesi nedeniyle fenolik madde miktarında artış meydana geldiği düşünülebilir.



Şekil 4.14 : Karadut meyvesi ve reçelinin *in vitro* sindiriminden sonraki toplam fenolik madde miktarı. Veriler 3 ayrı işlem tekrar sonucunda elde edilen ortalama ± standart sapmayı temsil etmektedir.

Toplam flavonoid madde analizinin geri kazanım (%) sonuçlarına göre, PG fraksiyonunda hammaddede %89, reçelde %381, IN fraksiyonunda hammaddede %33 reçelde %9, OUT fraksiyonunda hammaddede %157 reçelde ise %213 bulunmuştur. OUT fraksiyonun PG fraksiyonuna göre fazla çıkmasının nedeni

meydana gelen artışın nedeni bağırsakta bulunan sindirim enzimlerinden ve inkubasyon süresi boyunca fenolik ve flavonoidlerin ortaya çıkışmasından kaynaklanmış olabilir (Bouayed ve diğ., 2011).

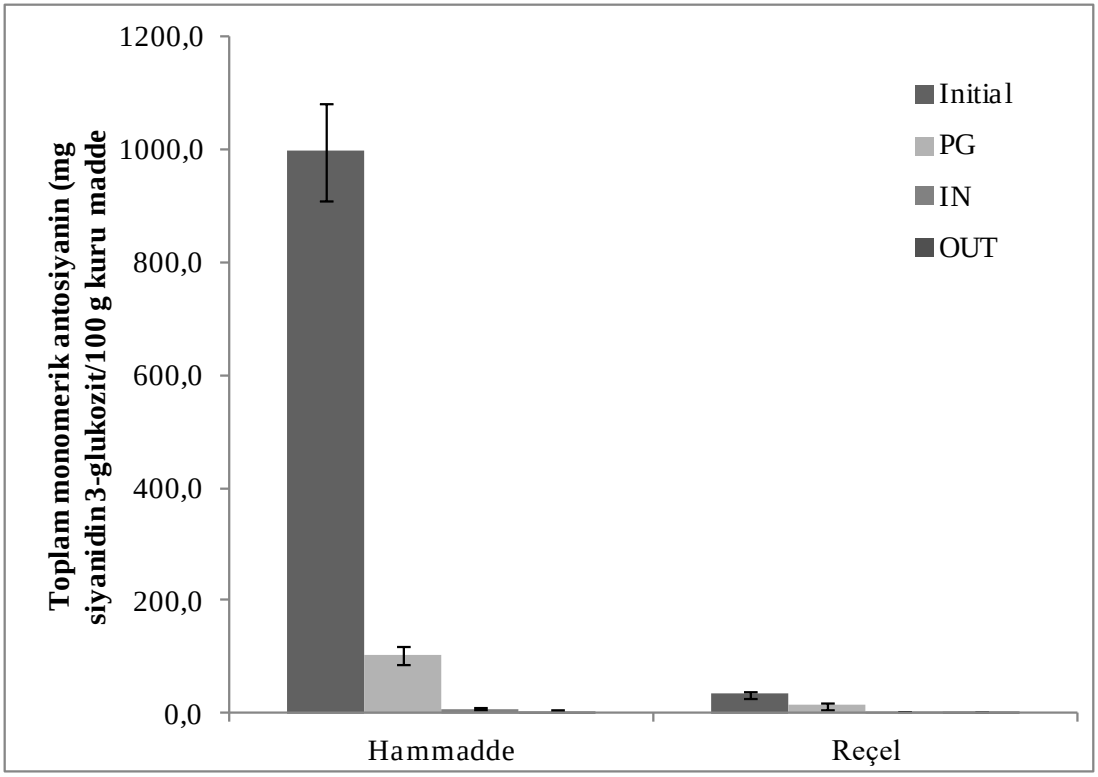


Şekil 4.15 : Karadut meyvesi ve reçelinin *in vitro* sindiriminden sonraki toplam flavonoid madde miktarı. Veriler 3 ayrı işlem tekrar sonucunda elde edilen ortalama ± standart sapmayı temsil etmektedir.

Toplam monomerik antosiyanin analizinin geri kazanım (%) sonuçlarına göre, PG fraksiyonunda hammaddede %10, reçelde %43, IN fraksiyonunda hammaddede %1 reçelde %9, OUT fraksiyonunda hammaddede %0.48 meyve suyunda ise %4 bulunmuştur. Perez ve diğ. (2002) nar suyunu aynı metodla *in vitro* sindirimini araştırmışlar ve antosiyaninlerin bozulduğunu veya %97'sinin kırmızı olmayan forma dönüştüklerini bildirmişlerdir.

Toplam antioksidan kapasitesi IN fraksiyonundaki geri kazanım (%) oranları, CUPRAC yöntemi ile karadut meyvesinde %7, reçelde de %10, DPPH yöntemi karadut meyvesinde %26, reçelde de %93, ABTS yöntemi ile karadut meyvesinde %14, reçelde de %38, FRAP yöntemi ile karadut meyvesinde %1, reçelde de %2 bulunmuştur. Antioksidan kapasitesi yöntemlerinden en yüksek IN değeri hem karadut meyvesinde hem de reçelde DPPH yöntemiyle, en düşük IN değeri ise FRAP

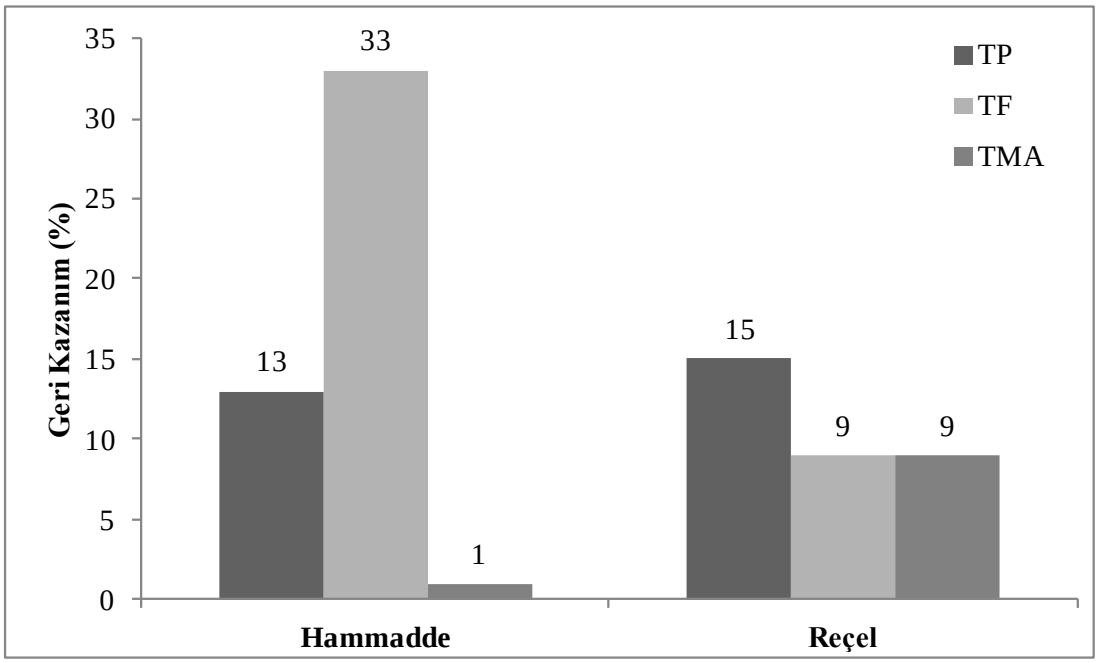
yöntemi ile elde edilmiştir. Karadut meyvesinin reçele işlenmesi ile antioksidan kapasitesi yöntemlerinden CUPRAC, DPPH, ABTS ve FRAP yöntemlerinde sırasıyla hammaddeye göre %3, %67, %24, %1 oranında artış tespit edilmiştir. Bu artışlar toplam fenolik madde, toplam monomerik antosiyanim emilimlerindeki artışlar ile aynı trendi göstermiştir.



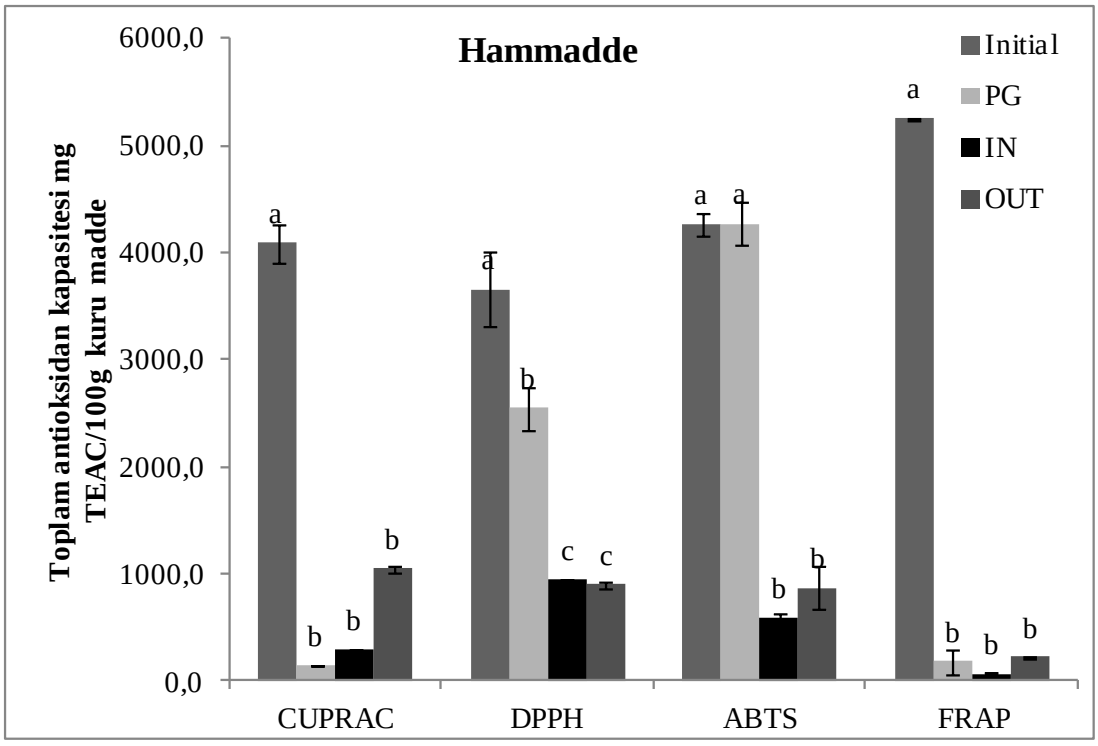
Şekil 4.16 : Karadut meyvesi ve reçelinin *in vitro* sindiriminden sonraki toplam monomerik antosiyanin madde miktarı. Veriler 3 ayrı işlem tekrar sonucunda elde edilen ortalama ± standart sapmayı temsil etmektedir.

Karadut meyvesinin reçele işlenmesi ile toplam fenolik madde, toplam monomerik antosiyanin ve antioksidan kapasitesi yöntemlerinde artışlar meydana gelmiştir. Yapılan analizlerde genel olarak PG fraksiyonunun yüksek çıkmasının nedenleri 4.6.1'de tartışılmıştır.

Domateste farklı ezme yoğunluklarına ve farklı ısı uygulamalarını *in vitro* olarak likopenin biyoerişilebilirliğine etkisinin araştırıldığı bir çalışmada, ısı uygulaması olmadan homejenize edilen domateste likopen emiliminin artmadığı, fakat artan süre ile birlikte ezme ve ısıl işlem uygulamasının olması ile birlikte hiçbir proses işlemi uygulanmayan örneklere göre daha fazla likopen emiliminin sağlandığı rapor edilmektedir (Svelander ve diğ, 2010).

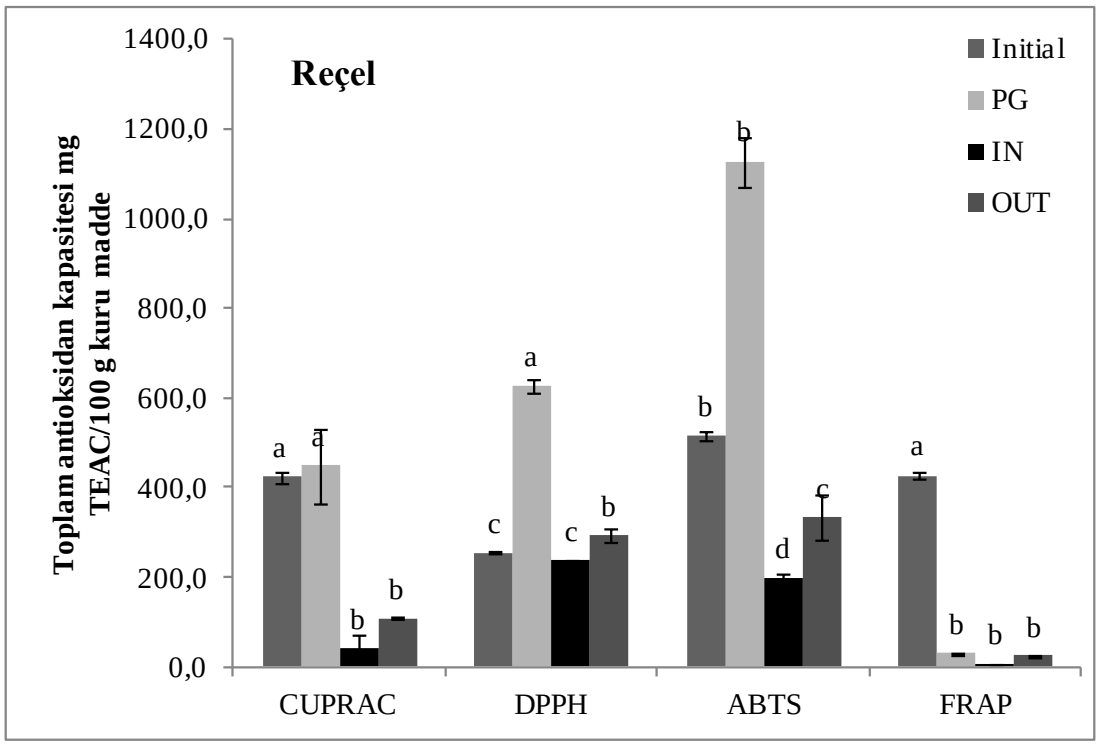


Şekil 4.17 : Karadut meyvesi ve reçelinin *in vitro* sindiriminden sonraki toplam monomerik antosiyanin madde miktarı yüzde değişimi.

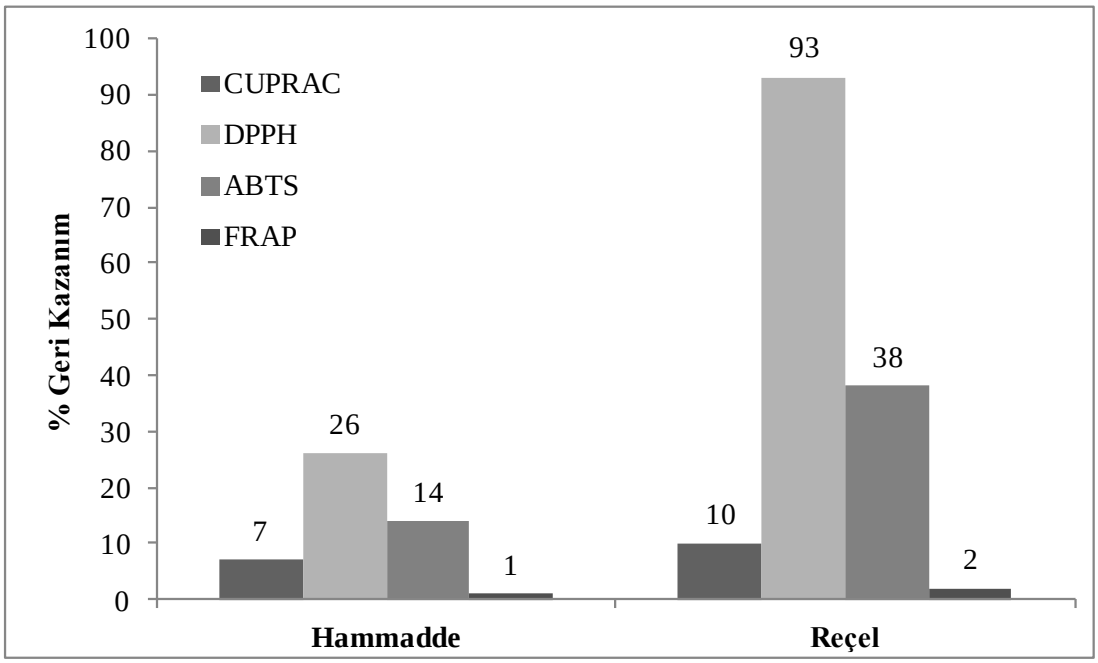


Şekil 4.18 : Karadut meyvesinin *in vitro* sindiriminden sonraki antioksidan kapasitesi. Veriler 3 ayrı işlem tekrar sonucunda elde edilen ortalama ± standart sapmayı temsil etmektedir.

Yapılan bir başka çalışmada da domatesin içerisinde bulunan α- ve β-Karoten, likopenin yüksek basınç ile homojenize edilmesiyle, α- ve β-Karotenin emiliminin arttığı, fakat likopenin emiliminde bir değişiklik olmadığı tespit edilmiştir. Bu artışın nedeninide yüksek basınç uygulaması ile domates hücrelerinin degrade olduğu ve içerisinde bulundurduğu α- ve β-Karotenlerin dışarıya çıktığı rapor edilmiştir (Svelander ve diğ., 2011). Toplam antioksidan kapasitesi IN fraksiyonundaki geri kazanım (%) oranları, CUPRAC yöntemi ile karadut meyvesinde %7, reçelde de %10, DPPH yöntemi karadut meyvesinde %26, reçelde de %93, ABTS yöntemi ile karadut meyvesinde %14, reçelde de %38, FRAP yöntemi ile karadut meyvesinde %1, reçelde de %2 bulunmuştur.



Şekil 4.19 : Karadut reçelinin *in vitro* sindiriminden sonraki antioksidan kapasitesi. Veriler 3 ayrı işlem tekrar sonucunda elde edilen ortalama ± standart sapmayı temsil etmektedir.



Şekil 4.20 : Karadut meyvesinin ve suyunun in vitro sindiriminden sonraki toplam antioksidan kapasiteleri meydana gelen yüzde değişimi

Antioksidan kapasitesi yöntemlerinden en yüksek IN değeri hem karadut meyvesinde hem de reçelde DPPH yöntemiyle, en düşük IN değeri ise FRAP yöntemi ile elde edilmiştir. Karadut meyvesinin reçele işlenmesi ile antioksidan kapasitesi yöntemlerinden CUPRAC, DPPH, ABTS ve FRAP yöntemlerinde sırasıyla hammaddeye göre %3, %67, %24, %1 oranında artış tespit edilmiştir. Bu artışlar toplam fenolik madde, toplam monomerik antosiyanim emilimlerindeki artışlar ile aynı trendi göstermiştir.

Karadutun meyve suyuna ve reçele işlenmesi ile meyvesi, suyu ve reçeli için, diyalize edilmiş toplam fenolik, flavonoid, monomerik antosiyanin ve antioksidan kapasiteleri miktarları, meyvede başlangıçta bulunan miktarlardan önemli oranda farklılıklar göstermiştir ($p<0.05$).

4.8 Fenolik Asit Profili

Karadut ile ilgili yapılan çalışmalarda, karadutun fenolik asit profilinde, gallik asit, siyrinjik asit, neoklorojenik asit, klorojenik asit, kafeik asit, para kumarik asit, prokteşinoik asit, vanilik asit, gentisik asit ve salisilik asit gibi fenolik bileşikler tespit edilmiştir (Gundogdu ve diğ., 2011; Zadernowski ve diğ., 2005).

4.8.1 Karadut suyu

Karadut meyvesinin, meyve suyuna işlenmesi ile proses basamaklarındaki örneklerdeki fenolik asit miktarları Çizelge 4.11, Şekil B.1 ve Şekil B.2'de gösterilmektedir. Karadut suyu proses örneklerinde, gentisik asit, klorojenik asit, siyringik asit, neoklorojenik asit ve gallik asit tespit edilmiştir. Örneklerde fenolik asit bileşiklerinden gentisik asit en fazla miktarda (355.4 ± 57.8 mg/100 g kuru madde) daha sonra klorojenik asit, neoklorojenik asit, siyrinjik asit bulunmaktadır. Gallik asit ise diğerlerine göre daha az miktarda bulunmaktadır. Karadut meyvesi ile yapılan bir çalışmadada gentisik asit 152.1 ± 10.9 mg/kg, siyrinjik asit 41.6 ± 3.3, gallik asit 93.6 ± 9.0, p-kumarik asit 761.8 ± 60.7 olarak bulunmuştur (Zadernowski ve diğ., 2005).

Karadut meyvesinin, suyuna işlenmesi sırasındaki proses basamaklarında gentisik asit, klorojenik asit, siyrinjik asit ve neoklorojenik asit bir önceki basamağa göre artış göstererek aynı trendi izlemişlerdir. Karadutun meyveden, meyve suyuna işlenmesi ile gentisik asit, klorojenik asit, siyrinjik asit ve neoklorojenik asit sırasıyla ezme basamağında 2.7, 2.3, 1.1 ve 3.0 kat, mayşeleme basamağında 2.8, 2.4, 1.2 ve 3.3 kat, presleme basamağında 4.1, 3.7, 1,5 ve 5.0 kat, son ürün olan meyve suyundada meyvesine göre 4.5, 4.1, 1.6 ve 5.9 kat artış tespit edilmiştir. Gallik asit bileşeninde ise bunların tam tersi olarak hammaddeye göre azalan bir trend izlemiştir. Karadutun meyve suyuna işlenmesi ile %24 azalış tespit edilmiştir. Karadutun yaklaşık olarak %30'unun meyve suyu hazırlama işleminden sonra presden çıkan posada bulunduğu görülmüştür. Proses basamaklarında meydana gelen artışların nedenleri bölüm 4.2.1'de tartışılmıştır. İstatistiksel olarakta karadutun meyve suyuna işlenmesi fenolik asit bileşenlerinin miktarlarında önemli oranda farklılık tespit edilmiştir ($p<0.05$).

Benzer şekilde, Fang ve ark. (2006) 'ı defne meyvesinin meyve suyuna işlenmesi ile ilgili yapılan bir çalışmada, meyvesinde 12.8 mg/100 g hidroksibenzoik asit bulunumasına rağmen, ezme, depektinizasyon pastörizasyon ve ısıl işlemlerle birlikte meyve suyunda hidroksibenzoik asit'te %50-150 oranında artışlar tespit edilmiştir.

Yapılan bir çalışmada, yaban mersini suyunda sinamik asit pastörizasyon aşaması ile %35'inin, çıkan posadada %15'inin kaldığı tespit edilmiştir (Lee ve diğ., 2002). Skede ve arkadaşları (2000) yaban mersininden meyve suyu ve konsantre üretilmesi aşamalarından parçalama ve depektinizasyon sırasında meydana gelen kayıpların polifenol oksidazlar tarafından gerçekleştiğini belirtmişlerdir. Buna göre de kalan klorojenik asit miktarı %53 olarak bulunmuştur.

Karadutun meyve suyuna işlenmesi sonucunda, HPLC ve spektrofotometrik yöntemle proses basamaklarından elde edilen sonuçlar birbiri ile aynı trendi göstermemektedir. Spektrofotometrik yöntemle elde edilen sonuçlardan ezme ve mayşeleme basamaklarında azalış meydana gelirken, HPLC'de bu basamaklarda artış meydana gelmektedir. Fang ve ark. (2006)'da defne meyvesinin suyuna işlenmesiyle ilgili yaptıkları bir çalışmada toplam fenolik miktarını HPLC ile %68 azalma tespit edilirken, Folin-Ciocalteu spektroskopi yöntemine göre de %74-84 azalma tespit edilmiştir.

Çizelge 4.11 : Karadut suyunun proses örneklerinin fenolik asit içerikleri1 (mg/100 g kuru madde[1].

Proses Basamakları	**Gentisik asit**	**Klorojenik asit**	**Siyrinjik asit**	**Neoklorojenik asit**	**Gallik asit**
Hammadde	355.4 ± 57.8 cd	20.3 ± 3.4 d	6.8 ± 0.3 b	4.5 ± 0.2 d	4.1 ± 1.1 a
Ezme	991.1 ± 71.8 bc	46.1 ± 8.4 c	7.2 ± 2.6 b	13.8 ± 0.5 c	2.0 ± 0.2 bcd
Mayşeleme	1024.0 ± 73.4 b	48.3 ± 10.3 c	8.3 ± 1.0 b	15.0 ± 0.7 c	0.8 ± 0.1 d
Presleme	1438.0 ± 68.4 a	75.5 ± 5.1 b	10.3 ± 1.2 a	22.9 ± 1.2 b	1.0 ± 0.3 cd
Posa	120.5 ± 12.1 d	5.6 ± 3.0 e	7.2 ± 0.1 b	1.3 ± 0.9 e	3.4 ± 0.2 bc
Meyve Suyu	1623.5 ± 60.9 a	84.9 ± 2.1 a	10.4 ± 0.2 a	26.5 ± 1.0 a	3.1 ± 1.2 ba

[1]Veriler 3 ayrı işlem tekrar sonucunda elde edilen ortalama ± standart sapmayı temsil etmektedir. Her özellik için kolonlarda farklı harfi taşıyan ortalamalar arasında istatistiksel olarak önemli bir farklılık vardır ($P<0.05$).

4.8.2 Karadut reçeli

Karadut meyvesinin, reçele işlenmesi ile proses basamaklarındaki örneklerdeki fenolik asit miktarları Çizelge 4.12, Şekil B.3 ve Şekil B.4'de gösterilmektedir. Karadut reçeli proses örneklerinde, gentisik asit, klorojenik asit, siyringik asit, neoklorojenik asit, gallik asit ve kafeik asit tespit edilmişdir.

Örneklerde fenolik asit bileşiklerinden gentisik asit en fazla miktarda (1002.4 ± 113.8 mg/100 g kuru madde) daha sonra klorojenik asit, neoklorojenik asit bulunmaktadır. Gallik asit ise diğerlerine göre daha az miktarda bulunmaktadır.

Karadut meyvesinin, reçele işlenmesi sırasındaki proses basamaklarında gentisik asit, klorojenik asit, siyrinjik asit ve neoklorojenik asit bir önceki basamağa göre azalış göstererek aynı trendi izlemişlerdir. Karadutun meyveden, reçele işlenmesi ile gentisik asit, klorojenik asit, neoklorojenik asit ve gallik asit bileşiklerinde sırasıyla şurup ilavesi ile %86, %77 ve %76, pişirme ile %86, %74, %75 ve %75, katkı maddelerinin ilavesi ile %90, %81, %81 ve %17, son ürün olan reçedede meyvesine oranla %92, %83, %83 ve %83 oranında azalma meydana gelmiştir. Gallik asit reçel prosesinin şurup ilave edildiği basamakta tespit edilememiştir. Karadut meyvesinin reçele işlenmesi ile yaklaşık olarak %23'ünün ayrılan karadut çekirdeklerinde olduğu tespit edilmişitir. Proses basamaklarında meydana gelen azalışların nedenleri bölüm 4.2.2'de tartışılmıştır. Karadutun reçele işlenmesi ile proses basamaklarında gallik asitte istatistiksel olarak önemli farklılık tespit edilmezken, gentisik asit, klorojenik asit, neoklorojenik asit'in reçele işeleme basamağında önemli farklılık tespit edilmiştir ($p<0.05$).

Bu çalışmanın tam tersi olarakta, Amakura ve arkadaşları (2000) böğürtlen, ahududu ve çilek meyvesinin reçele işlenmesi ile, ellagik asit miktarlarında sırasıyla 1.3, 1.5 ve 1.4 kat artış tespit etmişlerdir.

Karadutun reçele işlenmesi sonucunda, HPLC ve spektrofotometrik yöntemle proses basamaklarından elde edilen sonuçlar birbiri ile aynı trendi göstermektedir.

Çizelge 4.12 : Karadut reçeli proses örneklerinin fenolik asit profili (mg/100 g).[1]

Proses Basamakları	Gentisik asit	Klorojenik asit	Neoklorojenik asit	Gallik asit
Hammadde	1002.4 ± 113.8 a	48.8 ± 7.2 a	7.7 ± 1.4 a	1.2 ± 0.1a
Şeker	138.8 ± 10.7 b	11.1 ± 0.3 b	1.9 ± 0.2 b	-
Pişme	135.9 ± 2.2 b	12.5 ± 0.4 b	1.9 ± 0.1 b	0.3 ± 0.1a
Katkı	98.2 ± 5.2 bc	9.1 ± 0.3 bc	1.5 ± 0.1 b	1.0 ± 0.1a
Çekirdek	26.8 ± 11.0 c	3.7 ± 0.4 c	0.8 ± 0.3 b	0.4 ± 0.1a
Reçel	77.4 ± 13.4 bc	8.5 ± 1.5 bc	1.3 ± 0.3 b	0.2 ± 0.1a

[1]Veriler 3 ayrı işlem tekrar sonucunda elde edilen ortalama ± standart sapmayı temsil etmektedir. Her özellik için kolonlarda farklı harfi taşıyan ortalamalar arasında istatistiksel olarak önemli bir farklılık vardır ($P<0.05$).

4.9 Flavonoid Profili

Karadut ile ilgili yapılan çalışmalarda, karadutun flavonoid profilinde rutin, kuersetin 3-O-rutinozit, kaempferol 3-O-rutinozit, kuersetin 3-O-glukozit ve kateşin tespit edilmiştir (Gundogdu ve diğ., 2011; Pawlowska ve diğ., 2008; Song ve diğ., 2009).

4.9.1 Karadut Suyu

Karadut meyvesinin, meyve suyuna işlenmesi ile proses basamaklarındaki örneklerdeki flavonoid miktarları Çizelge 4.13, Şekil B.5 ve Şekil B.6'da gösterilmektedir. Karadut suyu proses örneklerinde, rutin, kuersetin 3-O-glukozit ve kaempferol 3-O-rutinozit tespit edilmişdir. Örneklerde flavonoid bileşiklerinden rutin en fazla miktarda (112.6 ± 8.1 mg/100 g kuru madde) daha sonra kuersetin 3-O-glukozit ve kaempferol 3-O-rutinozit bulunmaktadır.

Karadut suyu ile yapılan bir çalışmada rutin 11.75-86.84 mg/L, bir başka çalışmadada 1.423 ± 0.036 mg/g yaş madde olarak rapor edilmiştir (Gundogdu ve diğ., 2011; Song ve diğ., 2009). Yapılan bir diğer çalışmadada kuersetin 3-O-glukozit 3.4 mg/10 g ve kaempferol 3-O-rutinozit 1.5 mg/10 g yaş madde olarak bulunmuştur (Pawlowska ve diğ., 2008).

Karadut meyvesinin, suyuna işlenmesi sırasındaki proses basamaklarında rutin, kuersetin 3-O-glukozit ve kaempferol 3-O-rutinozit genel olarak bir önceki basamağa göre azalan bir trend izlemişlerdir. Karadutun meyveden, meyve suyuna işlenmesi ile

rutin, kuersetin 3-O-glukozit ve kaempferol 3-O-rutinozit bileşiklerinde sırasıyla ezme basamağında %67, %52 ve %12, mayşeleme basamağında %53, %22 ve %7 presleme basamağında %45, %17 ve %19 son ürün olan meyve suyundada meyvesine göre %42, %8 ve %36 oranlarında azalış tespit edilmiştir. Karadutun meyve suyu hazırlama işleminden sonra presden çıkan posada rutin'in %25'i, kuersetin 3-O-glukozit'in %69'u ve kaempferol 3-O-rutinozit'de %64'ünün bulunduğu görülmüştür. Bu nedenle, antioksidanlarda meydana gelen kayıplar göz önünde bulundurularak, üretim yöntemlerinde değişikliklere gidilmesi ve üretim esnasında ayrılan posanın değerlendirilmesi gerekmektedir. Karadutun meyve suyuna işlenmesi ile proses basamakalrında reçelde hamamddeye göre önemli istatistiksel farklılıklar tespit edilmişdir ($p<0.05$). Proses sırasında meydana gelen değişimler bölüm 4.3.1'de tartışılmıştır.

Yapılan bir çalışmada, pastörize edilmemiş lingonberry suyunda %15 kuersetin ve %30 miyrisetin tespit edilmiştir. Az miktarda flavonol elde edilmesinin nedeni olarakta, flavonollerin meyvelerin deri kısmındea yoğunlukta olması ve deri kısmınında proses sırasında filtrasyon işlemi ile kaldırılması olarak rapor edilmiştir (Hakkinen ve diğ., 2000).

Karadutun meyve suyuna işlenmesi sonucunda, HPLC ve spektrofotometrik yöntemle proses basamaklarından elde edilen sonuçlar birbiri ile aynı trendi göstermemektedir. Spektrofotometrik yöntemle elde edilen sonuçlardan ezme ve mayşeleme basamaklarında azalış meydana gelirken, HPLC'de bu basamaklarda artış meydana gelmektedir.

Çizelge 4.13 : Karadut suyu proses örneklerinin flavonoid içerikleri[1] (mg/100 g kuru madde)

Proses Basamakları	**Rutin**	**Kuersetin-3-*O*-glukozit**	**Kaempferol-3-rutinozit**
Hammadde	112.6 ± 8.1 a	11.8 ± 1.6 a	9.8 ± 0.7 a
Ezme	36.6 ± 0.8 a	5.7 ± 2.6 c	8.6 ± 0.2 ab
Mayşeleme	52.9 ± 0.7 a	9.2 ± 0.5 ab	9.1 ± 0.5 ab
Presleme	62.3 ± 4.0 a	9.8 ± 1.1 ab	7.9 ± 3.2 bc
Posa	28.2 ± 0.2 a	8.1 ± 1.1 b	6.3 ± 0.4 c
Meyve Suyu	65.1 ± 1.3 a	10.8 ± 0.9 ab	9.4 ± 0.1 ab

[1]Veriler 3 ayrı işlem tekrar sonucunda elde edilen ortalama ± standart sapmayı temsil etmektedir. Her özellik için kolonlarda farklı harfi taşıyan ortalamalar arasında istatistiksel olarak önemli bir farklılık vardır ($P<0.05$).

4.9.2 Karadut reçeli

Karadut meyvesinin, reçele işlenmesi ile proses basamaklarındaki örneklerdeki flavonoid miktarları Çizelge 4.14, Şekil B.7 ve Şekil B.8'de gösterilmektedir. Karadut suyu proses örneklerinde, rutin, kuersetin 3-O-glukozit ve kaempferol 3-O-rutinozit tespit edilmişdir. Örneklerde flavonoid bileşiklerinden rutin en fazla miktarda (112.6 ± 8.1 mg/100 g kuru madde), kuersetin 3-O-glukozit ve kaempferol 3-O-rutinozit ise daha az miktarda bulunmaktadır.

Karadut meyvesinin, reçele işlenmesi sırasındaki proses basamaklarında rutin, kuersetin 3-O-glukozit ve kaempferol 3-O-rutinozit genel olarak bir önceki basamağa göre azalan bir trend izlemişlerdir. Karadutun meyveden, reçele işlenmesi ile rutin, kuersetin 3-O-glukozit ve kaempferol 3-O-rutinozit bileşiklerinde sırasıyla şurup ilavesi %87, %89 ve %92, pişme ile %86, %86 ve %92 katkı maddelerinin ilavesi ile %89, %93 ve %95 son ürün olan reçelinde meyvesine göre %92, %89 ve %94 oranlarında azalış tespit edilmiştir. Karadutun reçele işlenmesiyle ayrılan çekirdeklerde de yaklaşık %10'unun bu bileşikleri içerdiği tespit edilmiştir. Proses basamaklarında önemli farklılıklar tespit edilmemiştir ($p>0.05$). Proses sırasında meydana gelen değişimler bölüm 4.3.2'de tartışılmıştır.

Bu çalışmaya benzer olarak yapılan bir çalışmada, çilek meyvesinin şeker ile birlikte 30 dakika muamele edilmesiyle kuersetin'de %18, kaempferol'de %15 oranında bir azalma tespit edilmiştir. Şeker ilavesinin, proses süresince flavonelleri koruduğundan ve polifenol oksidaz enzimininde yüksek sıcaklıklarda inaktive olmasından dolayı flavonoidlerde daha az kayıp görüldüğü rapor edilmektedir (Hakkinen ve diğ., 2000).

Bu çalışmanın tam tersi olarakta, kırmızı böğürtlen meyvesinin reçele işlenmesi ile kuersetin-3-glukozit'te %6, kaempferol'de %20 oranında azalma rapor edilmiştir (Viguera ve diğ., 1998).

Çizelge 4.14 : Karadut reçeli proses örneklerinin flavonoid içeriği (mg/100 g kuru madde)

Proses Basamakları	Rutin	Kuersetin-3-*O*-glukozit	Kaempferol-3-rutinozit
Hammadde	39.2 ± 3.9 a	2.8 ± 0.61 a	1.9 ± 0.34 a
Şeker	5.0 ± 0.6 bc	0.3 ± 0.09 b	0.2 ± 0.01 b
Pişme	5.4 ± 0.3 b	0.4 ± 0.02 b	0.1 ± 0.06 b
Katkı	4.2 ± 0.5 bc	0.2 ± 0.1 b	0.1 ± 0.02 b
Çekirdek	2.0 ± 0.7 c	0.1 ± 0.04 b	0.3 ± 0.08 b
Reçel	3.2 ± 0.3 bc	0.3 ± 0.03 c	0.1 ± 0.04 b

[1]Veriler 3 ayrı işlem tekrar sonucunda elde edilen ortalama ± standart sapmayı temsil etmektedir. Her özellik için kolonlarda farklı harfi taşıyan ortalamalar arasında istatistiksel olarak önemli bir farklılık vardır ($P<0.05$).

4.10 Antosiyanin Profili

Karadut ile ilgili yapılan çalışmalarda, karadutun antosiyanin profilinde siyanidin-3-O-glukozit, siyanidin-3-O-rutinozit, pelorgonidin-3-O-glukozit ve pelorgonidin-3-O-glukozit tespit edilmiştir (Pawlowska ve diğ., 2008; Dugo ve diğ., 2011).

4.10.1 Karadut suyu

Karadut meyvesinin, meyve suyuna işlenmesi ile proses basamaklarındaki örneklerdeki flavonoid miktarları Çizelge 4.15, Şekil B.9 ve Şekil B.10'da gösterilmektedir. Karadut suyu proses örneklerinde, siyanidin-3-O-glukozit, siyanidin-3-*O*-rutinozit, pelorgonidin-3-*O*-glukozit tespit edilmiştir. Örneklerde antosiyanin bileşiklerinden siyanidin-3-*O*-glukozit ve siyanidin-3-*O*-rutinozit en fazla miktarda daha sonra pelorgonidin-3-*O*-glukozit bulunmaktadır.

Karadut meyvesi ile yapılan bir çalışmada siyanidin-3-*O*-glukozit 17.9 mg/10 g, siyanidin-3-O-rutinozit 7.5 mg/10 g ve pelorgonidin-3-*O*-glukozit 1.2 mg/10 g olarak bulunmuştur (Pawlowska ve diğ., 2008). Bir başka çalışmadada karadut suyunda siyanidin-3-*O*-glukozit 13.94-1131.51 mg/L, siyanidin-3-*O*-rutinozit 6.01-351.6 mg/L olarak rapor edilmiştir (Song ve diğ., 2009).

Karadut meyvesinin, suyuna işlenmesi sırasındaki proses basamaklarında siyanidin-3-*O*-glukozit, siyanidin-3-*O*-rutinozit, pelorgonidin-3-*O*-glukozit genel olarak birbirinden farklı trendler izlemişlerdir. Karadutun meyveden, meyve suyuna

işlenmesi ile, siyanidin-3-*O*-glukozit, siyanidin-3-*O*-rutinozit, pelorgonidin-3-*O*-glukozit bileşiklerinde sırasıyla ezme basamağında %56, %69 ve %30 oranında azalma, mayşeleme basamağında siyanidin-3-*O*-glukozit %10 oranında artış, siyanidin-3-*O*-rutinozit %6 ve pelorgonidin-3-*O*-glukozit'te %42 oranında azalış presleme basamağında siyanidin-3-*O*-glukozit %27 ve siyanidin-3-*O*-rutinozit'te %35 oranında artış, pelorgonidin-3-*O*-glukozit %25 oranında azalış, son ürün olan meyve suyundada meyvesine göre siyanidin-3-*O*-glukozit %7 ve siyanidin-3-*O*-rutinozit'te %70 oranında artış, pelorgonidin-3-*O*-glukozit %16 oranında azalış göstermektedirler. Karadutun meyve suyu hazırlama işleminden sonra presden çıkan posada siyanidin-3-*O*-glukozit, siyanidin-3-*O*-rutinozit, pelorgonidin-3-*O*-glukozit sırasıyla %31, %22 ve %7'sinin bulunduğu görülmüştür. Meydana gelen azalma ve artışların muhtemel nedenleri bölüm 4.5.1'de tartışılmıştır. Karadut meyvesinin meyve suyuna işlenmesi proses basamaklarındaki istatistiksel olarak, siyanidin-3-*O*-glukozit bileşiğinde ezme ve posa'da, pelargonidin-3-*O*-glukozit bileşiğinde hammadde ve posada, siyanidin-3-*O*-rutinozitte her basamakta antosiyanin miktarlarında önemli düzeyde farklılık tespit edilmiştir ($p<0.05$).

Çizelge 4.15 : Karadut suyu proses örneklerinin antosiyanin içerikleri (mg/100 g kuru madde)

Proses Basamakları	**Siyanidin-3-*O*-glukozit**	**Siyanidin-3-*O*-rutinozit**	**Pelargonidin3-*O*-glukozit**
Hammadde	59.7 ± 8.0 b	48.5 ± 7.4 b	7.3 ± 0.4 a
Ezme	26.0 ± 0.6 c	14.8 ± 2.5 c	5.1 ± 0.1 bc
Mayşeleme	65.9 ± 2.2 ba	45.6 ± 2.1 b	4.2 ± 1.7 c
Presleme	75.6 ± 8.9 a	65.5 ± 9.5 a	5.5 ± 1.0 bc
Posa	23.1 ± 2.7 c	10.5 ± 0.6 c	0.5 ± 0.1d
Meyve Suyu	64.1 ± 13.1 ba	82.6 ± 27.6 a	6.1 ± 0.2 b

[1]Veriler 3 ayrı işlem tekrar sonucunda elde edilen ortalama ± standart sapmayı temsil etmektedir. Her özellik için kolonlarda farklı harfi taşıyan ortalamalar arasında istatistiksel olarak önemli bir farklılık vardır ($P<0.05$).

4.10.2 Karadut reçeli

Karadut meyvesinin, meyve suyuna işlenmesi ile proses basamaklarındaki örneklerdeki flavonoid miktarları Çizelge 4.16, Şekil B.11 ve Şekil B.12'de gösterilmektedir. Karadut suyu proses örneklerinde, siyanidin türevi, siyanidin-3-*O*-glukozit, siyanidin-3-*O*-rutinozit, pelorgonidin-3-*O*-glukozit ve pelorgonidin-3-*O*-rutinzit tespit edilmişdir. Örneklerde antosiyanin bileşiklerinden siyanidin-3-*O*-

glukozit ve siyanidin-3-*O*-rutinozit en fazla miktarda daha sonra pelorgonidin-3-*O*-glukozit ve siyanidin türevi ve pelorgonidin -3-*O*-rutinozit bulunmaktadır.

Karadut meyvesinin, suyuna işlenmesi sırasındaki proses basamaklarında siyanidin-3-*O*-glukozit, siyanidin-3-*O*-rutinozit, pelorgonidin-3-*O*-glukozit genel olarak büyük oranda meyvesine göre azalan trendler izlemişlerdir. Karadutun meyveden, meyve suyuna işlenmesi ile, siyanidin-3-*O*-glukozit, siyanidin-3-*O*-rutinozit, pelorgonidin-3-*O*-glukozit, siyanidin türevi ve pelorgonidin-3-*O*-rutinozit bileşiklerinde sırasıyla şurup ilavesi %87, %88, %91, %87 ve %89 pişme ile %94, %92, %94, %93 ve %91 katkı maddelerinin ilavesi ile %97, %95, %97, %93 ve %94 son ürün olan reçelinde meyvesine göre %98, %87, %98, %96 ve %97 oranlarında azalış tespit edilmiştir. Meydana gelen azalma ve artışların muhtemel nedenleri bölüm 4.5.2'de tartışılmıştır. Karadutun reçele işlenmesiyle ayrılan çekirdeklerde de yaklaşık %2'sinin bu bileşikleri içerdiği tespit edilmiştir.

Viguera ve ark. (1998)'de yaptıkları bir çalışmada, kırmızı böğürtlen meyvesinin reçele işlenmesi ile siyanidin-3-sophorosit'te %38, siyanidin-3-rutinozit'te %41, siyanidin-3-glukozit'te %42 ve toplam antosiyanin miktarında %41 oranında bir azalma tespit etmişlerdir. Bu azalmanının nedenlerinide antosiyaninlerin sıcaklık, pH ve antosiyaninlerin renksiz formu olan kalkonun oluşmasından kaynaklanabileceğini rapor etmişlerdir.

Karadutun reçele işlenmesi ile istatistiksel olarak, siyanidin-3-*O*-glukozit, siyanidin-3-*O*-rutinozit, pelorgonidin-3-*O*-glukozit, siyanidin türevi ve pelorgonidin-3-*O*-rutinozit bileşiklerinde proses basamaklarından sadece hammaddede antosiyanin miktarı önemli düzeyde farklılık göstermiştir ($p<0.05$).

Çizelge 4.16 : Karadut reçeli proses örneklerinin antosiyanin içerikleri (mg/100 g kuru madde)

Proses Basamakları	**Siyanidin-3-*O*-glukozit**	**Siyanidin-3-*O*-rutinozit**	**Pelargonidin-3-*O*-glukozit**	**Siyanidin Türevi**	**Pelargonidin3-*O*-rutinozit**
Hammadde	471.0 ± 56.4 a	216.9 ± 30.1a	53.4 ± 5.2 a	7.9 ± 0.8 a	5.18 ± 0.63 a
Şeker	62.8 ± 35.5 b	25.1 ± 0.3 b	4.6 ± 0.3 b	0.99 ± 0.6 b	0.57 ± 0.12 b
Pişme	27.0 ± 1.7 b	16.3 ± 1.2 b	3.1 ± 0.2 b	0.56 ± 0.2 bc	0.46 ± 0.04 b
Katkı	15.4 ± 2.2 b	10.4 ± 1.5 b	1.8 ± 0.1 b	0.52 ± 0.2 bc	0.29 ± 0.03 b
Çekirdek	5.3 ± 1.0 b	3.6 ± 0.8 b	0.8 ± 0.2 b	0.32 ± 0.2 bc	0.10 ± 0.02 b
Reçel	9.9 ± 1.8 b	6.7 ± 1.2 b	1.1 ± 0.5 b	0.31 ± 0.2 c	0.17 ± 0.04 b

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Taze olarak tüketim süresi oldukça kısıtlı olan karadutun içerdiği antosiyaninlerden daha uzun süre yararlanabilmek için raf ömrü daha uzun olan işlenmiş ürünlere dönüştürülmesi önem taşımaktadır. Bu çalışmada, karadutun meyve suyu ve reçel olarak işlenmesi ile toplam fenolik, flavonoid, antosiyanin içeriği ve antioksidan kapasiteleri taze karadut ile karşılaştırılmıştır. Ayrıca, tüm ürünlerin biyoyararlılıkları tespit edilerek karadutun hangi şekilde tüketiminin en yüksek biyoyararlılığı sağlayacağı belirlenmeye çalışılmıştır.

Karadutun meyve suyuna işlenmesi ile toplam fenolik, flavonoid, antosiyanin içeriği ve antioksidan kapasitelerinde artış tespit edilmiştir. Bu artışın nedeninde ısı etkisiyle polifenoloksidaz enziminin inaktive olması ve dokular ve hücrelerdeki geçirgenliğin artması ile ekstrakte edilebilir fenolik bileşiklerin ortaya çıkmasından ve maillard reaksiyonu sonucu oluşan ürünlerin antioksidan özellik göstermesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Proses basamaklarından ezme ve mayşeleme aşamalarında azalma tespit edilmiştir. Bu azalmanın nedenide fenolik bileşiklerin oksidasyonuna neden olan ve bu reaksiyonları tetikleyen enzimlerden kaynaklanmaktadır. Bu nedenle bu azalmayı önlemek için ezme aşamasından önce buharda haşlama işlemi yapılarak polifenol oksidaz gibi oksidasyona neden olan enzimler prosesin en başından inaktive edilmelidir. Böylelikle bu haşlama işlemi ile karadutun meyve suyuna işlenmesi ile fenolik bileşik miktarlarındaki meydana gelen artış daha fazla miktarda sağlanabilir. Meyve suyu prosesinde presten çıkan posada önemli miktarda fenolik bileşikler tespit edilmişitr. Bu nedenle, meydana gelen kayıplar göz önünde bulundurularak, üretim yöntemlerinde değişikliklere gidilmesi ve üretim esnasında ayrılan kabuk ve çekirdek bölümlerinin değerlendirilmesi ile önemli antioksidan kaynakları sağlanabileceği dikkate alınmalıdır.

Karadutun reçele işlenmesi ile toplam fenolik, flavonoid, antosiyanin içeriği ve antioksidan kapasitelerinde azalış tespit edilmiştir. Bu azalmaların nedeninin meyve

suyu prosesinde olduğu gibi polifenol oksidaz enziminden, ortamdaki oksijen, HMF, asit, yüksek sıcaklıklara çıkılması ile birlikte özellikle antosiyaninler degradasyonunun arttığından ve hücre çeperlerinde bulunan fenolik bileşiklerin ortaya çıkamamasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Reçel prosesinde, proses başlangıcında haşlama işemi uygulayarak ve üretim yöntemlerinde değişikliklere gidilmesi fenolik bileşik miktarında meydana gelen kayıpların önlemesi açısından önem taşımaktadır. Literatürdede meyve ve sebzeler üzerinde işlemenin etkisinin hala net olarak tespit edilemediği, yapılan çalışmalarda farklı bulgulara rastlandığı görülebilmektedir. Ancak, işlenmiş ürünlerde yüksek oranda antioksidan bulunması ve bu ürünlerin tüketiciler tarafından tüketiminin fazla olması nedeniyle, proses etkisinin daha detaylı olarak araştırılması önem taşımaktadır.

HPLC ve spektrofotometrik sonuçlar birbiri ile kıyaslandığında karadutun meyve suyuna işlenmesi ile fenolik asit ve antosiyanin miktarındaki artış paralellik gösterirken, HPLC ile flavonoid miktarlarında azalış tespit edilmiştir. Reçel prosesinde fenolik bileşiklerde meydana gelen azalma HPLC ile de tespit edilmişitir.

Meyve suyu prosesinde hammadde ve meyve suyu için yapılan *in vitro* biyoyararlılık çalışmasında karadutun meyve suyuna işlenmesi ile meyve suyunun toplam fenolik, flavanoid ve bazı antioksidan kapasitesi yöntemlerinde biyoyararlılığının daha fazla olduğu tespit edilmiştir. Antosiyanin ve bazı antioksidan kapasitesi yöntemlerinde ise hammaddenin daha biyoyararlılığının fazla olduğu tespit edilmiştir. Reçel prosesinde ise *in vitro* biyoyararlılık çalışmaları sonucunda, reçelinin toplam fenolik, antosiyanin ve antioksidan kapasitesi yönünden daha biyoyararlı olduğu bulunmuştur. Toplam flavanoid madde miktarı bakımındanda hammaddesinin daha biyoyararlılığının fazla olduğu tespit edilmiştir. Bu ürünlerin biyoyararlılığının kesin olarak anlaşılabilmesi için biyoyararlılık çalışmalarının karadut ve ürünleri için daha fazla gerçekleştirilmesi, biyoyararlılığı arttırmak için etkili faktörlerin tespit edilmesi, *in vivo* çalışmalarla desteklenmesi ve başka gıdalarla birlikte tüketiminin biyoyararlılık üzerine etkisinin araştırılması gerekmektedir.

KAYNAKLAR

Acar, J., ve Gokmen, V. (2005). Meyve ve sebze suları üretimi. Hacettepe Üniversitesi Yayınları. ss: 23-24.

Alasalvar, C., Shaidi, F., Gultekin-Ozguven, M., Ozcelik, B. (2013). Dried Mulberries: Phytochemicals and Health Effects. ss: 145-156.

Amakura, Y., Umino, Y., Tsuji, S., Tonogai, Y. (2000). Influence of jam processing on the radical scavenging activity and phenolic content in berries. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 48, 6292-6297.

Anese, M., Manzocco, L., Nicoli, M.C. and Lerici, C.R. (1999). Antioxidant Properties of Tomato Juice as A□ected by Heating. Journal of the science of Food and Agriculture, 79: 750-754.

Anon. 2003. Türkiye İstatistik Kurumu, http://www.turkstat.gov.tr.

Apak, R., Guclu, K. Ozyurek, M. and Karademir, S.E. (2004). Novel total antioxidant capacity index for dietary polyphenols and vitamins C and E, using their cupric ion reducing capability in the presence of neocuproine: CUPRAC method. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 52, 7970-7981.

Arnao, M.B., (2000). Some methodological problems in the determination of antioxidant activity using chromogen radicals: a practical case, *Trends in Food Science and Technology*, 11, 419-421

Asafı, N., Cemeroglu, B., (2000). Vişne ve nar suyu ve konsantralarındaantosiyaninlerin degrasyonu. Gıda 25(6): 407-411.

Benzie, I.F.F. and Strain, J.J. (1996). The ferric reducing ability of plasma (FRAP) as a measure of ‘‘antioxidant power’’: The FRAP assay. Analytical Biochemistry, 239, 70-76.

Brambilla, A., Scalzo, L.R., Bertolo, G., Torreggiani, D. (2008). Steam-blanched highbush blueberry (vaccinium corymbosum l.) juice: phenolic profile and antioxidant capacity in relation to cultivar selection. J. Agric. *Food Chem*. 56, 2643–2648.

Brownmiller, C., Howard, L.R., Prior, R.L. (2008). Processing and Storage Effects on Monomeric Anthocyanins, Percent Polymeric Color, and Antioxidant Capacity of Processed Blueberry Products. *Journal of Food Science*—Vol. 73, Nr. 5.

Bouayed, J., Hoffmann, L., & Bohn, T. (2011). Total phenolics, flavonoids, anthocyanins and antioxidant activity following simulated gastro-intestinal digestion and dialysis of apple varieties: Bioaccessibility and potential uptake. *Food Chemistry*, 128(1), 14–21.

Capanoglu, E., ve Boyacıoglu, D. (2009). Meyve ve sebzelerin flavonoid içeriği üzerine işlemenin etkisi. *Akademik Gıda* 7(6) 41-46.

Capanoglu, E., Beekwilder, J., Boyacioglu, D., Hall, R. ve De Vos, C.H.R., (2008). Changes in antioxidants and metabolite profiles during production of tomato paste, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 56, 3, 964-973.

Capanoglu, E., Otkun, G.T., Boyacıoglu, D. (2010) Flavonoidlerin biyoyararliliğini etkileyen faktörler. *GIDA.* 35 (5): 387-394.

Capanoglu Guven, E., Nilufer Erdil, D., Kapcı, B., Surek, E., Suzme, S., Boyacıoglu, D. (2012). Meyve suyuna işleme sırasında antioksidan özelliklerde meydana gelen değişimler. *Gıda Teknolojisi*, 2:100-104.

Celik, T., Uzbay, T. (2003). Alzheimer Hastalığının Farmakolojik Tedavisinde Yeni Gelişmeler. *Demans Dergisi*, 3: 48-58.

Chen, P.N., Chu, S., Chiou, H.L., Kuo, W.H., Chiang, C.L., Hsieh, Y.S. (2006). Mulberry anthocyanins, cyanidin 3-rutinoside and cyanidin 3-glucoside, exhibited an inhibitory effect on the migration and invasion of a human lung cancer cell line. *Cancer Letters* 235: 248–259

Dervisi, P., Lamb, J., Zabetakis, I., (2001). High pressure processing in jam manufacture: effects on textural and colour properties *Food Chemistry* 73, 85–91.

Dewanto, V., Wu, X., Adom, K.K., Liu, R.H. (2002). Thermal processing enhances the nutritional value of tomatoes by increasing total antioxidant activity. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 50: 3010-3014.

Dugo P, Mondello L, Errante G, Zappia G, Dugo G. (2001). Identification of anthocyanins in berries by narrow-bore high-performance liquid chromatography with electrospray ionization detection. *J Agric Food Chem*. 49:3987-3992.

Elmacı, Y., ve Altug, T. (2002). Flavour evaluation of three black mulberry (Morus nigra) cultivars using GC/MS, chemical and sensory data. *Journal of the science of Food and Agriculture*, 82:632-635.

Ercisli, S., Orhan, E. (2007). Chemical composition of white (Morus alba), red (Morus rubra) and black (Morus nigra) mulberry fruits. *Food Chemistry* 103 (2007) 1380–1384.

Ercisli, S., Orhan, E. (2008). Some physico-chemical characteristics of black mulberry (Morus nigra L.) genotypes from Northeast Anatolia region of Turkey. *Scientia Horticulturae*, 116, 41-46.

Erdil, D. N. (2013). Nar tanesi ve nar suyu ürünlerinin antosiyanin içeriği ve potansiyel biyoyararlılığının karşılaştırılması. *Gıda Dergisi* 52-57.

Erdoğan, Ü., (2003). *İspir ve Pazaryolu İlçelerinde Yetiştirilen Dutların (Morus spp.) Seleksiyon Yoluyla Islahı Üzerinde Bir Araştırma* (Doktora Tezi). Atatürk Üniv. Fen Bilimleri Enst. Bahçe Bitkileri Anabilim Dalı, Erzurum.

Erdogan, U., ve Pırlak, L. (2005). Ükemizde Dut (Morus spp.) Üretimi ve Değerlendirilmesi. *Alatarım* 2005, 4 (2): 38-43.

Ersus, S. and Yurdagel, Ü., (2006). Microencapsulation of anthocyanin pigments of black carrot (Daucuscarota L.) by spray drier, *Journal of Food Engineering*, 80, 805–812.

Fazzarı, M., Fukumoto, L., Mazza, G., Lıvrea, M.A., Tesoriere, L., Marco, L.D. (2008). In Vitro Bioavailability of Phenolic Compounds from Five Cultivars of Frozen Sweet Cherries (Prunus avium L.). Journal of Agricultural Food Chemistry 56, 3561–3568.

Fang, Z., Zhang, M., Sun, Y. and Sun, J., (2006). how to improve bayberry (Myrica rubra Sieb. et Zucc.) juice color quality: Effect of juice processing on bayberry anthocyanins and polyphenolics, Journal of Agricultural and Food Chemistry, 54, 99-106.

Fazaeli, M., Yousefi, S., Emam-Djomeh, Z. (2011). Investigation on the effects of microwave and conventional heating methods on the phytochemicals of pomegranate (Punica granatum L.) and black mulberry juices. *Food Researh International*.

Gahler, S., Otto, K., Böhm, V. (2003). Alterations of vitamin C, total phenolics, and antioxidant capacity as affected by processing tomatoes to different products. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 51: 7962-7968.

Gecgel, U., **Velioglu, S. D., Velioglu, H.M.** (2011). Investigating Some Physicochemical Properties and Fatty Acid Composition of Native Black Mulberry (Morus nigra L.) Seed Oil. *Journal of Oil Chemistry Society* 88:1179–1187.

Giusti, M. M. and Wrolstad, R.E., (2001). Characterization and measurement of anthocyanins by UV-visible spectroscopy, in Current Protocols In Food Analytical Chemistry, pp. 121-129, Eds., Wrolstad, R.E., Acree, T. E. and An, H., Wiley: New York.

Gil, M.I., Tomas-Barberan, F.A., Hess-Pierce, B., Holcroft, D.M., Kader, A.A. (2000). Antioxidant Activity of Pomegranate Juice and Its Relationship with Phenolic Composition and Processing. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 48, 4581-4589.

Hager, T. J., Howard, L. R. and Prior, R. L., (2008). Processing and storage effects on monomeric anthocyanins, percent polymeric color, and antioxidant capacity of processed blackberry products, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 56, 689-695.

Hartmann, A., Patz, C. D., Andlauer, W., Dietrich, H. and Ludwig, M., (2008). Influence of processing on quality parameters of strawberries, Journal of Agricultural and *Food Chemistry*, 56, 9484–9489.

Hepsag, F., Hayoglu, İ., Hepsag, B. (2012). Karadut meyvesinin antosiyanin içeriği ve antosiyaninlerin gıda sanayinde renk maddesi olarak kullanım olanakları. *Electronic Journal of Food Technologies* Vol: 7, No: 1, 2012 (9-19).

Holtung, L., Grimmer, S., and Aaby, K., (2011). Effect of processing of black currant press-residue on polyphenol composition and cell

proliferation, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 59, 3632–3640.

Howard, L.R., Castrodale, C., Brownmıller, C., Mauromoustakos, A. (2010). Jam Processing and Storage Effects on Blueberry Polyphenolics and Antioxidant Capacity. *J. Agric. Food Chem*., 58,4022-4029.

Iversan, C.K. (1999). Black Currant Nectar: Effect of Processing and Storage on Anthocyanin and Ascorbic Acid Content. *Journal of Food Science* Volume 64, No. 1.

Imran, M., Khan, M., Shah, M., Khan, R., Khan, F. (2010). Chemical composition and antioxidant activity of certain Morus species. *J Zhejiang Univ-Sci B (Biomed & Biotechnol)* 11(12):973-980.

Iqbal, M., Khan, Mir, K., Munir, M. (2010). physico-chemical characteristics of different mulberry cultivars grown under agro-climatic conditions of miran shah, north Waziristan (khyber pakhtunkhwa), Pakistan. *J. Agric. Res.,* 2010, 48(2).

Justesen, U., Knuthsen, P., Leth, T., (1998). Quantitative analysis of flavonols, flavones, and flavonones in fruits, vegetables and beverages by high-performance liquid chromatography with photo-diode array and massspectrometric detection. *Journal of Chromatography A* 799: 101-110.

Kalt, W. (2005). Effects of production and processing factors on major fruit and vegetable antioxidants. *Journal of Food Science* 70 (1): 11-19.

Karan, M.A., Ozturk, G.B., Alzheimer Hastalığının Fizyopatolojisi. *Klinik Gelişim,* pp.37-45.

Khandere, V., Walia, S., Singh, M. and Kaur, C., (2010). Black carrot (Daucus carota ssp. Sativus) juice: Processing effects on antioxidant composition and color , polymeric color, *Food and Bioproducts Processing*, 89, (4),482-486.

Klopotek, Y., Otto, K. and Böhm, V., (2005). Processing strawberries to different products alters contents of vitamin C, total phenolics, total anthocyanins, and antioxidant capacity, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53, 5640-5646.

Kırca, A., Ozkan, M., Cemeroglu, B., (2007). Effects of temperature, solid content and pH on the stability of black carrot anthocyanins. *Food Chemistry* 101 (2007) 212–218.

Kım, D.O., Padılla-Zakour, O.I. (2004). Jam Processing Effect on Phenolics and Antioxidant Capacity in Anthocyanin-rich Fruits: Cherry, Plum, and Raspberry. *Journal of Food Science*, 69, 9, 395-400.

Kim, D., Jeong, S.W. and Lee, C.Y. (2003). Antioxidant capacity of phenolic phytochemicals from various cultivars of plums. Food Chemistry, 81, 321-326.

Kim, H., Yoon, Y.J., Shon, J.H., Shin, J.G., Liu K.H. (2006). Inhibitory effects of fruit juices on CYP3A Activity. *Drug Metabolism and Disposition*, 34, 521-523.

Kopjar, M., Piližota, V., Tiban, N.N., Šubarić, D., Babić, B., Ačkar, D., Sajdl, M. (2009). Strawberry Jams: Influence of Different Pectins on Colour and Textural Properties. *Czech Journal Food Science* Vol. 27, No. 1: 20–28.

Kumar, V., and Chauhan, S. (2008). Mulberry: Life enhancer. *Journal of Medicinal Plants Research.* 2(10), pp. 271-278.

Kumaran, A. and Karunakaran, R.J. (2006). Antioxidant and free radical scavenging activity of an aqueous extract of Coleus aromaticus. Food Chemistry, 97, 109–114.

Lewis, C.E., Walker, J.R.L., Lancaster, J.E., (1995). Effect of polysaccharides on the colour of anthocyanins *Food Chemistry* 54, 315–319.

Lee, J., Durst, R. W. ve Wrolstad, R. E., (2005). Determination of total monomeric anthocyanin pigment content of fruit juices, beverages, natural colorants, andwines by the pH differential method: Collaborative study, *Journal of AOAC International*, *80*, (5), 1269-1278.

Lee, J. ve Finn,C. E., (2007). Anthocyanins and other polyphenolics in American elderberry (*Sambucus canadensis*) and European elderberry (*S. nigra*) cultivars, *Journal of the Science of Food and Agriculture, 87*, 2665–2675

Lee, J., Durst, R. W. and Wrolstad, R. E., (2005). Determination of total monomeric anthocyanin pigment content of fruit juices, beverages, natural colorants, andwines by the pH differential method: Collaborative study, Journal of AOAC International, 80, (5), 1269-1278.

Liu, L.K., Lee, J., Shih, W., Chyau, C., Wang, C. (2008). Mulberry anthocyanin extracts inhibit ldl oxidation andmacrophage-derived foam cell formation induced by oxidative LDL. *Journal of Food Scıence*, 73: 6.

Liu, X., Xiao, G., Chen, W., Xu Y., Wu, J. (2004). Quantification and Purification of Mulberry Anthocyanins With Macroporous Resins. *Journal of Biomedicine and Biotechnology*, 5, 326-331.

Liang, L., Wu, W., Zhao, T., Zhao, J., Li, F., Zou, Y., (2012). In vitro bioaccessibility and antioxidant activity of anthocyanins from mulberry (Morus atropurpurea Roxb.) following simulated gastro-intestinal digestion. *Food Research International* 46 (2012) 76–82.

Lim, T.K. (2012). Morus nigra. *Edible Medicinal and Non Medicinal Plants*. Volume 3, Fruits.

Luzia, M.R., Da Paixao, C.C., Marcilio, R., Trugo, L.C., Quinteiro, L.M.C., De Maria, A.B.D., (1997). Effect of 5-caffeoylquinic acid on soybean oil oxidative stability. *International J. Food Sci. and Tech*. 32,15-19.

Miller, N.J. and Rice-Evans, C.A. (1997). Factors influencing the antioxidant activity determined by the ABTS radical cation assay. Free Radical Research, 26, 195-199.

McDougall, G.J., Dobson, P., Smith, P., Blake, A. and Stewart, D. (2005a). Assessing potential bioavailability of raspberry anthocyanins using an

in vitro digestion system. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 53, 5896-5904.

McDougall, G.J., Dobson, P., Smith, P., Blake, A. and Stewart, D. (2005b). Assessing potential bioavailability of raspberry anthocyanins using an in vitro digestion system. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 53, 5896-5904.

McDougall, G.J., Fyffe, S., Dobson, P., and Stewart, D. (2007). Anthocyanins from red cabbage - Stability to simulated gastrointestinal digestion. Phytochemistry, 68(9), 1285-1294.

Melgarejo, P., Martínez, R., Hernández, F., Martínez, J.J., Legua, P. (2011). Anthocyanin content and colour development of pomegranate jam. *Food and bioproducts processing* 8 9: 477–481.

Naderi, G.A., Asgary, S., Sarraf-Zadegan, N., Oroojy, H., Afshin-Nia, F. (2004). Antioxidant Activity of Three Extracts of Morus nigra. Phytotherapy *Research,* 18, 365-369.

Nizamlıoglu, N.M., ve Nas, S. (2010). Meyve ve Sebzelerde Bulunan Fenolik Bileşikler; Yapıları ve Önemleri. *Electronic Journal of Food Technologies,* Vol: 5, No: 1, (20-35).

Ozgen, M., Serce, S., Kaya, C. (2009). Phytochemical and antioxidant properties of anthocyanin-rich Morus nigra and Morus rubra fruits. *Scientia Horticulturae,* 119, 275-279.

Oto, A. (2001). Coronary Heart Disease: a Major Threat for our Future. Türk Kardiyol Dern Arş - *Arch Turk Soc Cardiol* 29:672-673.

Parada J, Aguliera J.M. (2007). Food Microstructure Affects the Bioavailability of Several Nutrients. *J Food Sci,* 72 (2), 21-32.

Pawslowska, A.M., Oleszek, W., Braca, A. (2008). Quali-quantitative Analyses of Flavonoids of Morus nigra L. and Morus alba L. (Moraceae) Fruits. *Journal Agricultural Food Chemistry* 56, 3377–3380.

Perez-Vicente, A., Gil-Izquierdo, A. and García-Viguera, C. (2002). In vitro gastrointestinal digestion study of pomegranate juice phenolic compounds, anthocyanins, and vitamin C. Journal of Agricultural and *Food Chemistry*, 50, 2308–2312.

Peschel, W., Sanchez-Rabaneda, F., Diekmann, W., Plescher, A., Gartzia, I., Jimenez, D., Lamuela-Ravento, R., Buxaderas, S., Codina, C., (2006). An industrial approach in the search of natural antioxidants from vegetable and fruit wastes. *Food Chemistry* 97: 137-150.

Peterson, J., Dwyer, J., (1998). Flavonoids, dietary occurence and biochemical activity. *Nutrition Research* 18 (12): 1995-2018.

Poyrazoglu, E., Velioglu, S., Artık, N. (2002). Bazı fenolik asitlerin, antosiyanin pigmentlerinin ve bunların oluşturdukları kopigmentlerinin antioksidan etkilerinin belirlenmesi, GIDA, 27(2): 93-98.

Rababah, T.M., Mahasneh, M.A., Kilani, A., Yang, W., Alhamad, M.N., Ereifej, K., Al-u'datt, M. (2010). Effect of jam processing and storage on

total phenolics, antioxidant activity, and anthocyanins of different fruits. Journal Science Food Agricultural 91: 1096–1102.

Reed, J. D., Krueger, C. G., & Vestling, M. M. (2005). MALDI-TOF mass spectrometry of oligomeric food polyphenols. *Phytochemistry*, 66, 2248-2263.

Renard, C. M.G.C., Le Quéré, J. M., Bauduin, R., Symoneaux, R., Le Bourvellec, C. and Baron, A., (2011). Modulating polyphenolic composition and organoleptic properties of apple juices by manipulating the pressing conditions, *Food Chemistry*, 124, 117-125.

Robards, K., Prenzler, P.D., Tucker, G., Swatsitang, P., Glover, W., (1999). Phenolic compounds and their role in oxidative processes in fruits. *Food Chemistry* 66 (4): 401-436.

Rommel, A., Heatherbell, D.A., Wrolstad, R.E. (1990). Red Raspberry Juice and Wine: Effect of Processing and Storage on Anthocyanin Pigment Composition, Color and Appearence. *Journal of Food Science*, 55(4):1011-1017.

Saglam, F. (2007). *Antosiyanince zengin dut, kiraz ve gilaburu meyvelerindeki fenolikler ve antioksidan kapasitesi üzerine reçel yapım işleminin etkisi* (yüksek lisans tezi).

Sengül, M. and Ertugay, M.F. (2005). Rheological, Physical and Chemical Characteristics of Mulberry Pekmez. *Food Control*, 16 (1), 73-76.

Scalzo, R.L., Iannoccari, T., Summa, C., Morelli, R., Rapisarda, P. (2004). Effect of thermal treatments on antioxidant and antiradical activity of blood orange juice. *Food Chemistry* 85: 41–47.

Scheerens, J.C. (2001). Phytochemicals and the consumers: factors affecting fruit and vegetable consumption and the potential for increasing small fruit *In The Diet. Horttech* 11:547-556.

Skrede G., Wrolstad R.E., Durst R.W. (2000). Changes in anthocyanins and polyphenolics during juice processing of highbush blueberries (Vaccinium corymbosum L.). *Journal of Food Science* 65:357–364.

Simopoulos, A.P., and Salem, N. (1996). Fatty acids and lipids from cell biology to human disease. *Lipids*, 31 (suppl), SI.

Stefanut, M.N., Cata, A., Pop, R., Mosoarca, C., Zamfir, A.D. (2011). Anthocyanins HPLC-DAD and MS characterization, total phenolics, and antioxidant activity of some berries extracts. *Analytical Letters* 44:2843-2855.

Svelander, A.C., Tiback, E.A., Ahrne, L.M., Langton, M.I., Svanberg, U.S., Svanberg, A. M. (2010). Processing of tomato: impact on in vitro bioaccessibility of lycopene and textural properties. *Journal Science Food Agricultural* 90: 1665–1672.

Song, W., Wang, H.J., Bucheli, P., Zhang, P.F., Wei, Z.I., Lu, Y.H. (2009). Phytochemical Profiles of Different Mulberry (Morus sp.) Species from China. *Journal Agricultural Food Chemistry* 57, 9133–9140.

Tagliazucchi, D., Verzelloni, E., Bertolini, D. and Conte, A. (2010). In vitro bio-accessibility and antioxidant activity of grape polyphenols. *Food Chemistry*, 120, 599-606.

Tokbas, H. (2009). *Karadut meyvesinin (Morus nigra l.) reçel ve marmelata işlenmesi ve ürünlerin antioksidan özelliklerinin belirlenmesi*. (yüksek lisans tezi).

Turfan, Ö., Türkyılmaz, M., Yemiş, O. and Özkan, M., (2011). Anthocyanin and colour changes during processing of pomegranate (Punica granatum L., cv. Hicaznar) juice from sacs and whole fruit, *Food Chemistry*, 129, 1644-1651.

Toor, R.K., Savage, G.P., Lister, C.E., (2006). Seasonal variations in the antioxidant composition of greenhouse grown tomatoes. *Journal of Food Composition and Analysis* 19: 1-10.

Türkyılmaz, M., Yemis, O. and Özkan, M., (2012). Clarification and pasteurisation effects on monomeric anthocyanins and percent polymeric colour of black carrot (Daucus carota L.) juice, *Food Chemistry,* 134, (2), 1052-1058.

TURKISH STANDARD, 1998. Fruit and vegetable products – Determination of dry matter by drying under low pressure and water content by azeotropic distillation, Turkish Standards Institue, TS 1129 ISO 1026, Ankara.

Velioglu, Y.S., Mazza G., Gao, L. and Oomah, B.D. (1998). Antioxidant activity and total phenolics in selected fruits, vegetables, and grain products. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 46, 4113-4117.

Viguera, C.G., Zafrilla, P., Artes, F., Romero, F., Abellan, F., Tomas-Barberan, F.A. (1998). Colour and Anthocyanin Stability of Red Raspberry Jam. *Journal Science Food Agricultural*, 78, 565-573.

Walker, R. (2007). Sağlığa giden yol : antioksidanlar ve siz sağlık ve mutluluğun beslenme reçetesi

White, B. L., Howard, L. R. and Prior, R., (2011). Impact of different stages of juice processing on the anthocyanin, flavonol, and procyanidin contents of cranberries, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 59, 4692–4698.

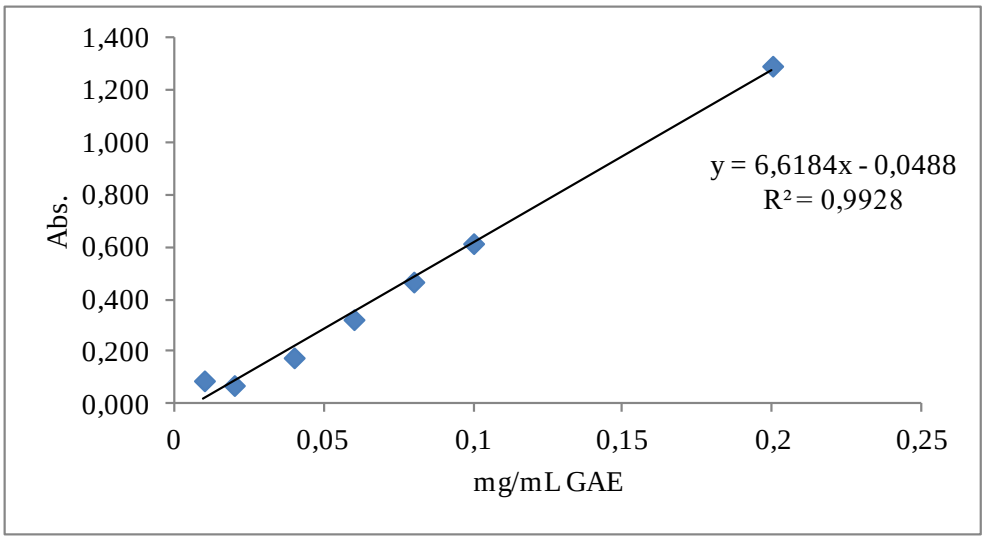
Yigit N., Yigit D., Özgen U. Ve Aktas A. E. (2007). Karadut (Morus Nigra L.) 'Un Antikandidal Aktivitesi. Türk Mikrobiyoloji Cemiyeti Dergisi 37 (3) : 169-173.

Zadernowski, R., Naczk, M., Nesterowicz, J. (2005). Phenolic Acid Profiles in Some Small Berries, *Journal of Agricultural Food Chemistry* 53, 2118-2124.

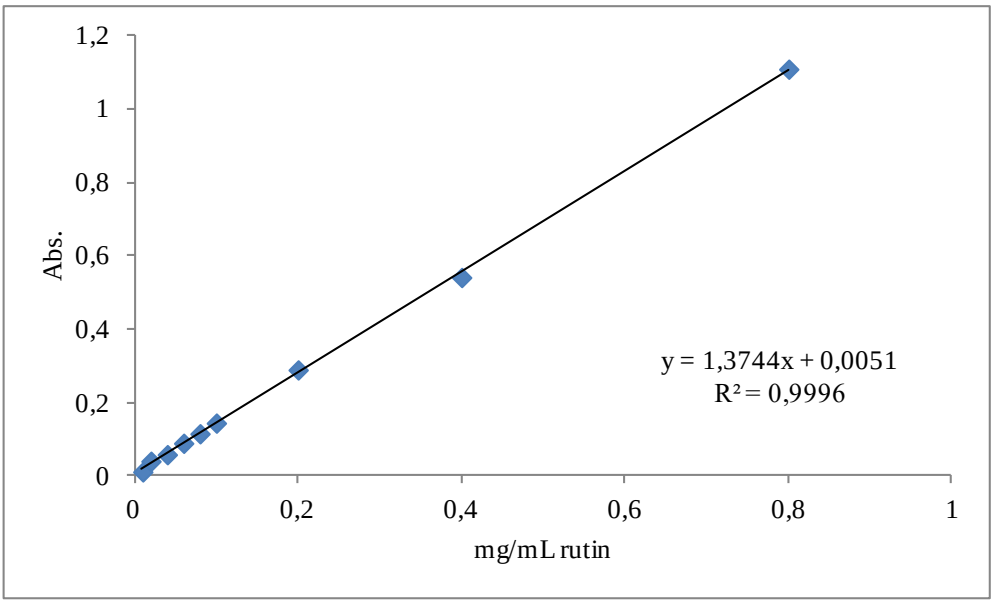
Zhang, W., Han, F., He, J., Duan, J. (2008). HPLC-DAD-ESI-MS/MS Analysis and Antioxidant Activities of Nonanthocyanin Phenolics in Mulberry (Morus alba L.) *Journal of Food Scıence*. 73: 6.

EKLER

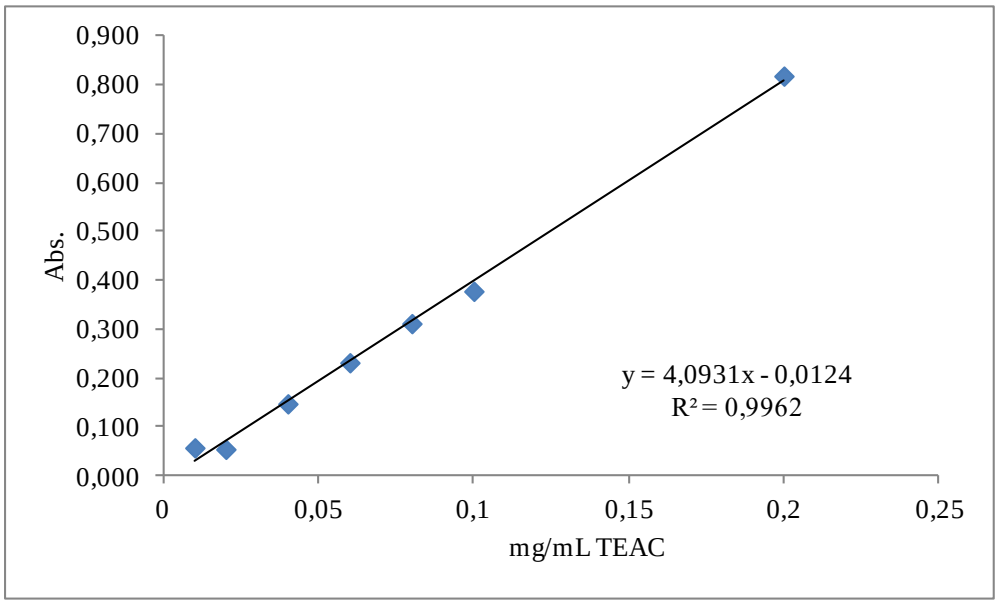
EK A: KALİBRASYON EĞRİLERİ



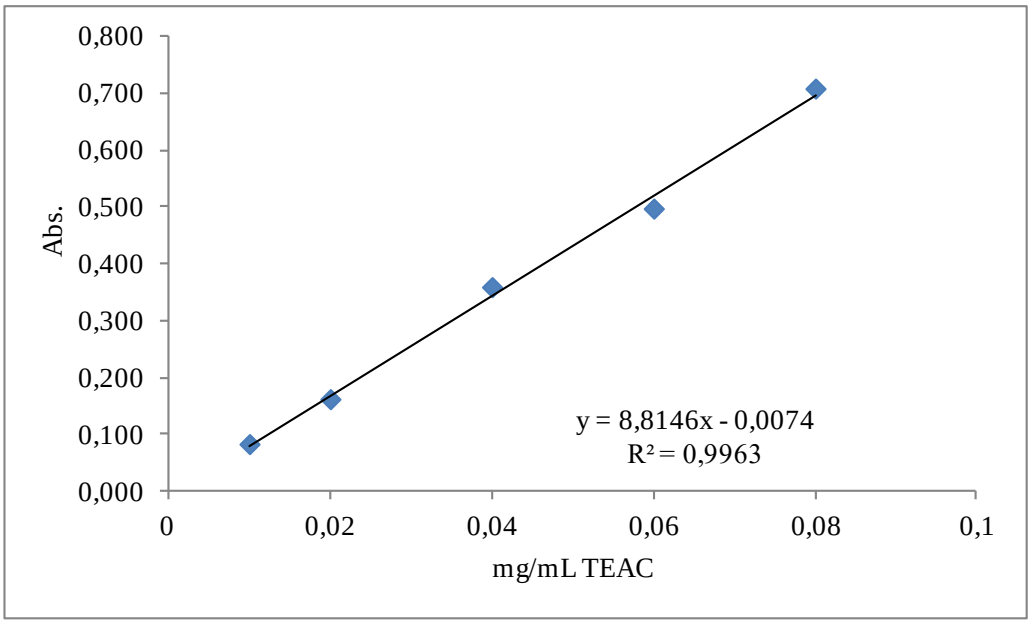
Şekil A.1: %0.1 formik asit içeren %75'lik su-methanol'deki toplam fenolik madde kalibrasyon eğrisi



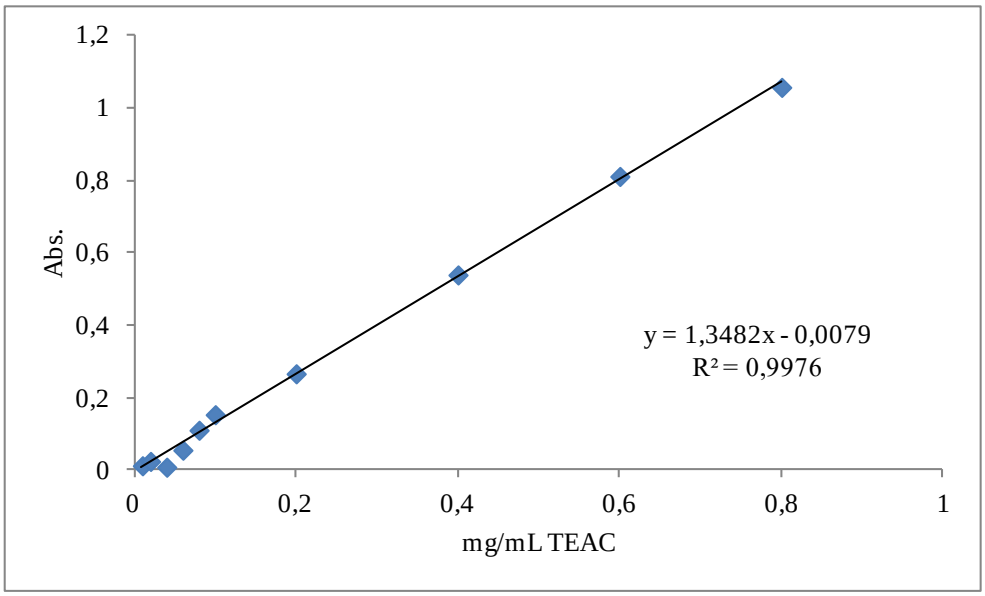
Şekil A.2: %0.1 formik asit içeren %75'lik su-methanol'deki toplam flavonoid madde kalibrasyon eğrisi



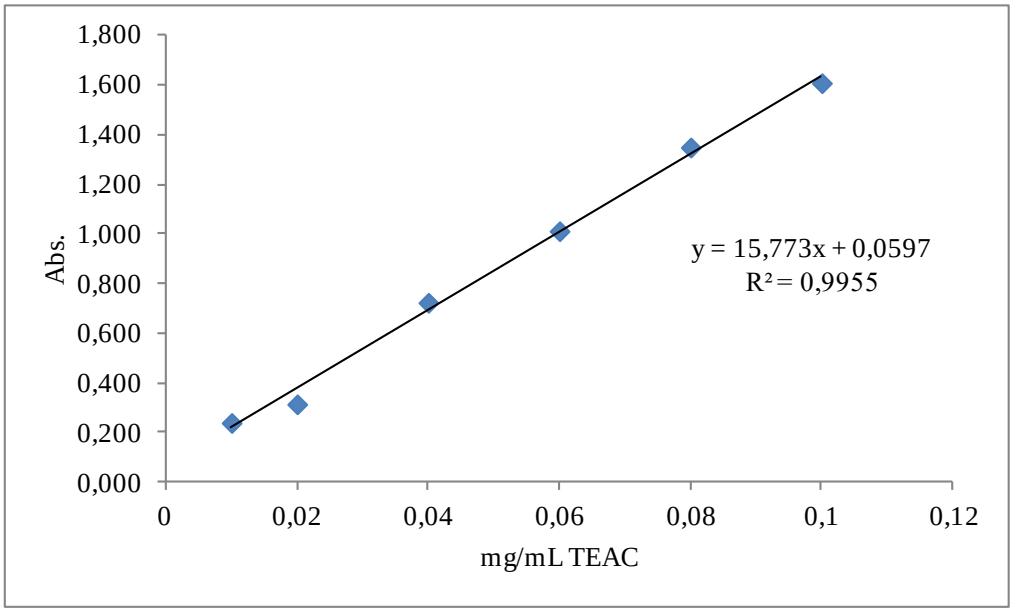
Şekil A.3: %0.1 formik asit içeren %75'lik su-methanol'deki DPPH madde kalibrasyon eğrisi



Şekil A.4: %0.1 formik asit içeren %75'lik su-methanol'deki ABTS madde kalibrasyon eğrisi

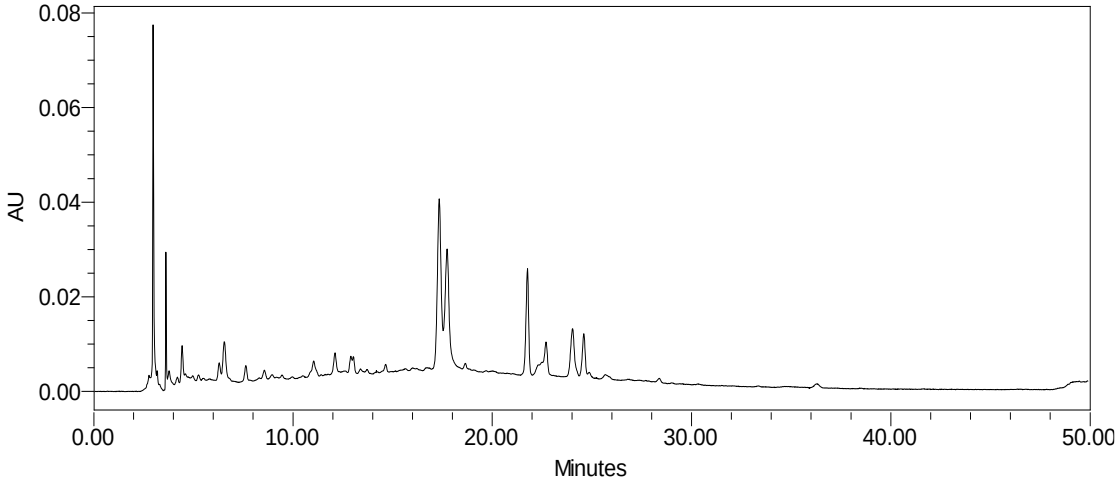


Şekil A.5: %0.1 formik asit içeren %75'lik su-methanol'deki CUPRAC madde kalibrasyon eğrisi

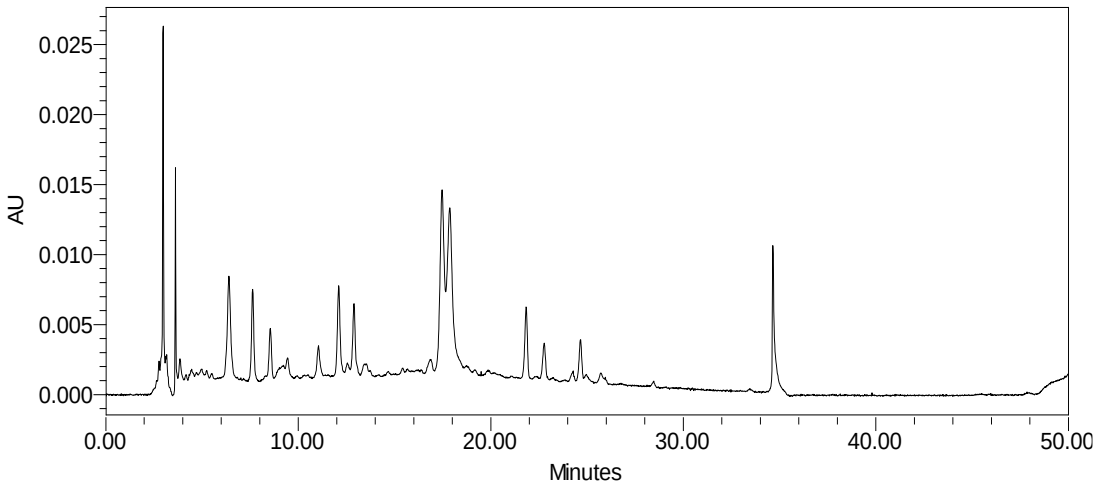


Şekil A.6: %0.1 formik asit içeren %75'lik su-methanol'deki FRAP madde kalibrasyon eğrisi

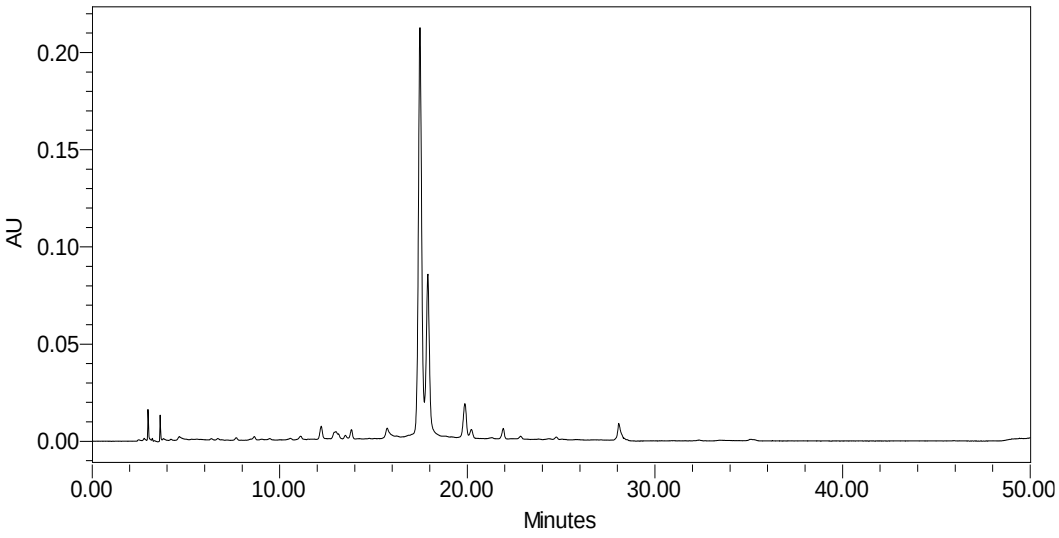
EK B: HPLC KROMATOGRAMLARI



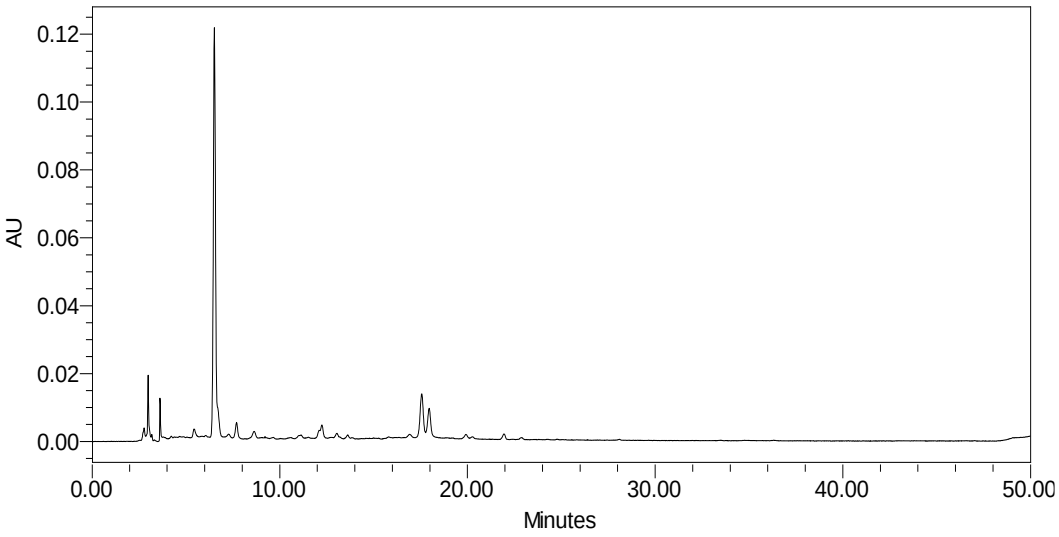
Şekil B.1: Meyve suyu prosesindeki hammaddenin 270 nm'deki kromatogramı.



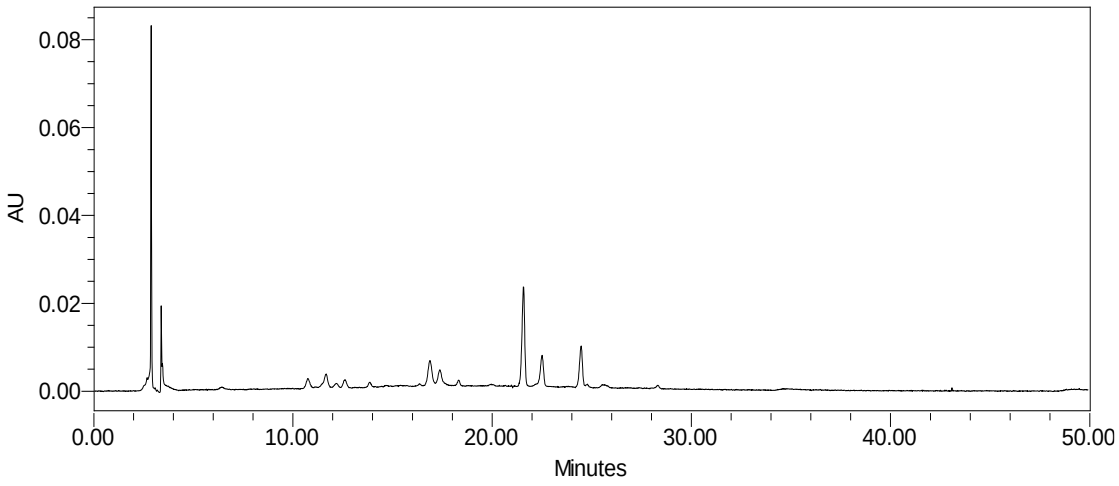
Şekil B.2: Meyve suyu prosesindeki meyve suyunun 270 nm'deki kromatogramı.



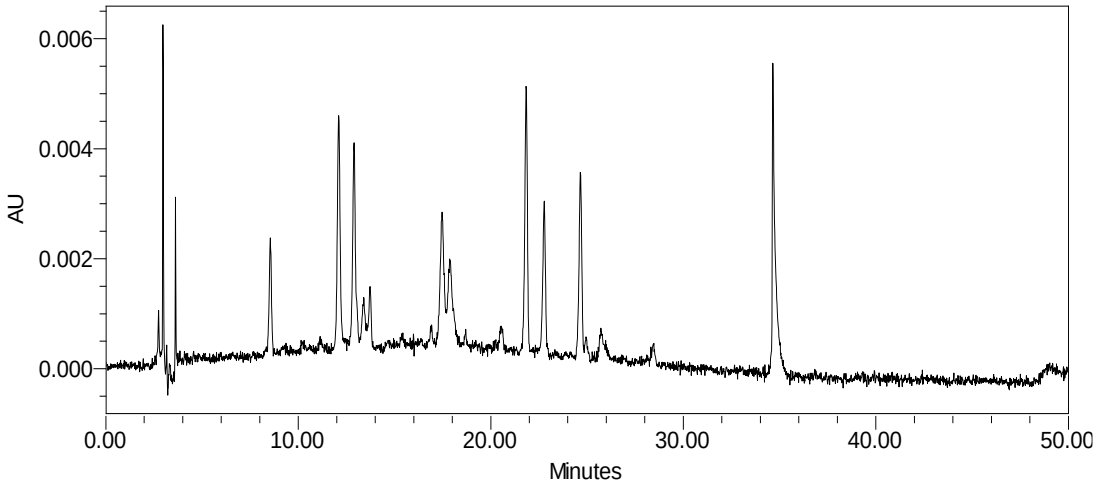
Şekil B.3: Reçel prosesindeki hammaddenin 270 nm'deki kromatogramı.



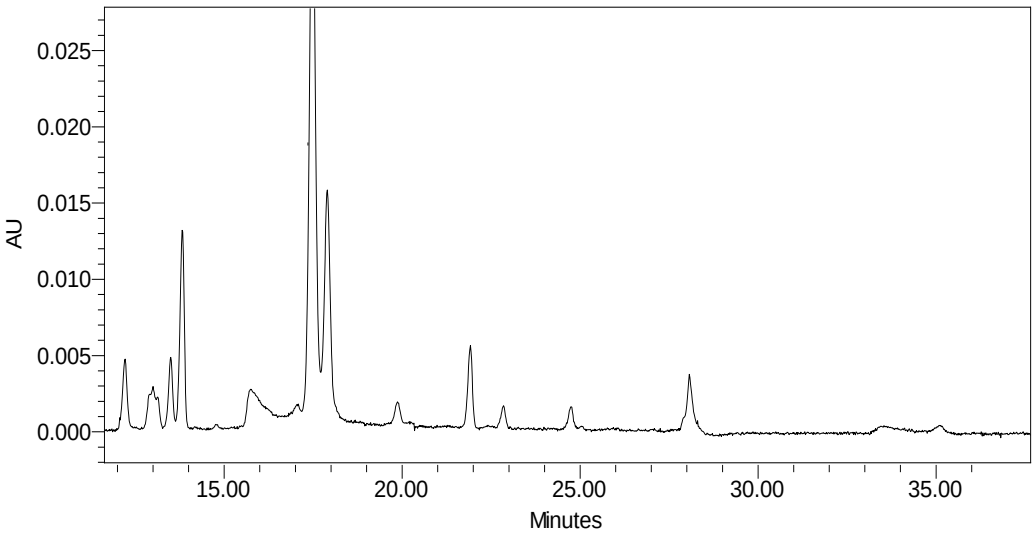
Şekil B.4: Reçel prosesindeki reçelin 270 nm'deki kromatogramı.



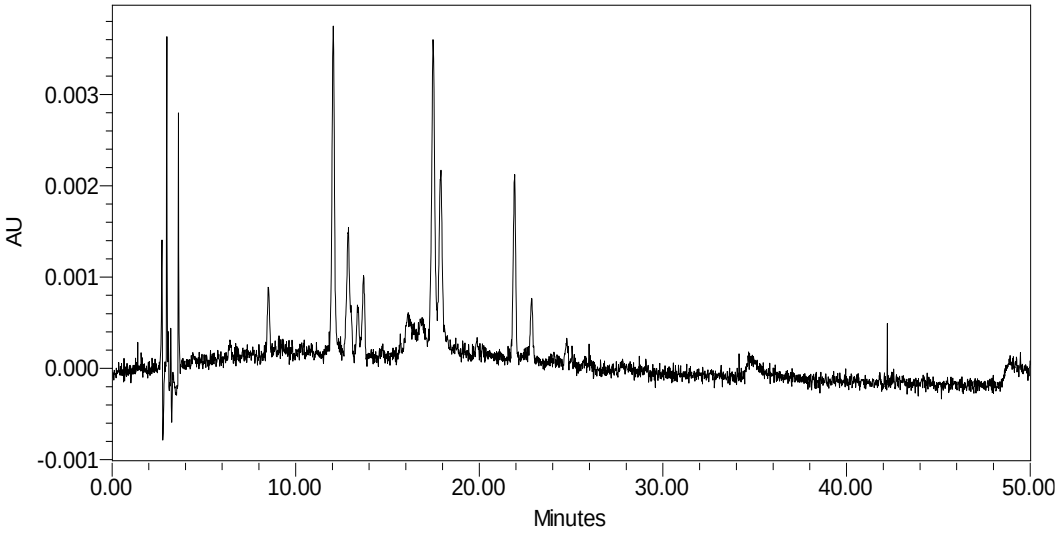
Şekil B.5: Meyve suyu prosesinin hammaddesinin 360 nm'deki kromatogramı.



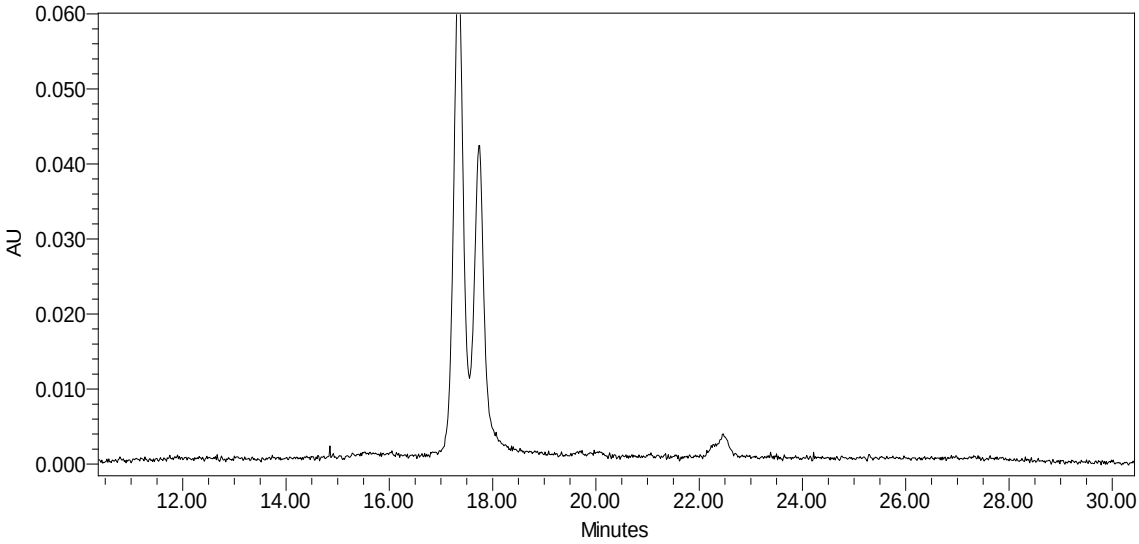
Şekil B.6: Meyve suyu prosesinin meyve suyunun 360 nm'deki kromatogramı.



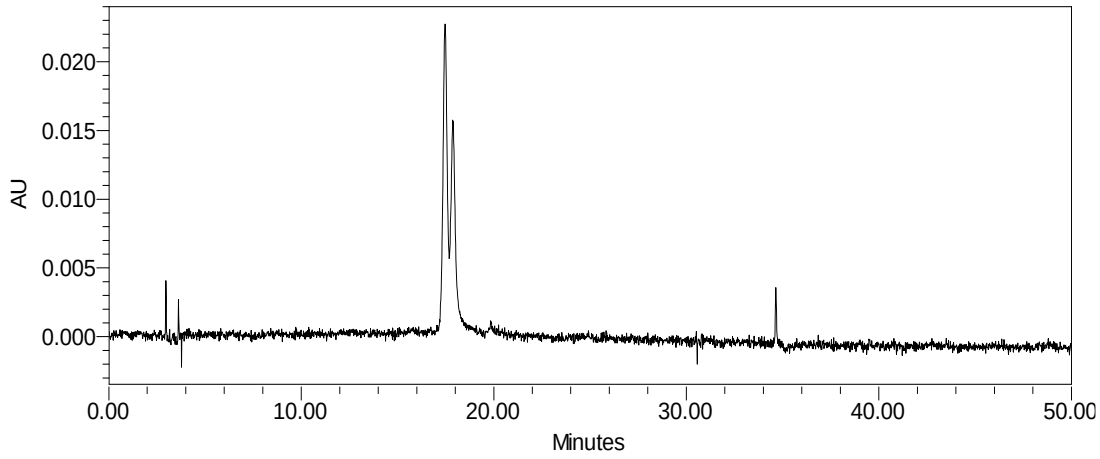
Şekil B.7: Reçel prosesinin hammaddesinin 360 nm'deki kromatogramı.



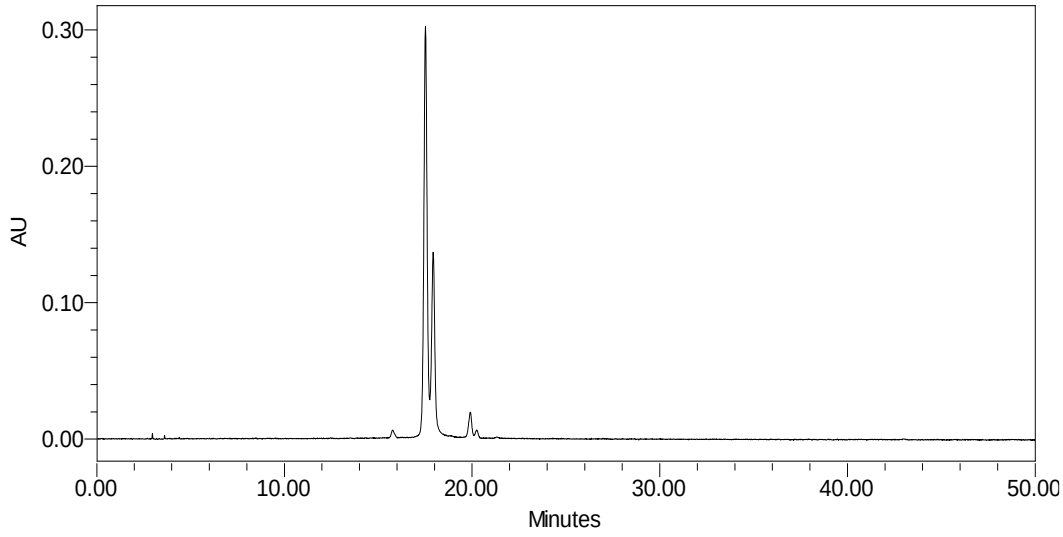
Şekil B.8: Reçel prosesinin reçelinin 360 nm'deki kromatogramı.



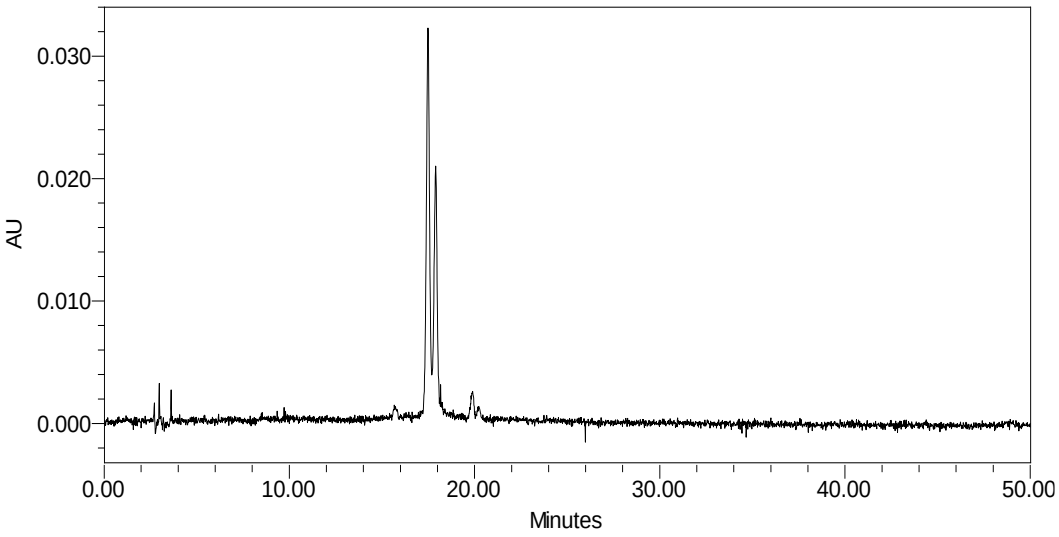
Şekil B.9: Meyve suyu prosesinin hammaddesinin 520 nm'deki kromatogramı.



Şekil B.10: Meyve suyu prosesinin meyve suyunun 520 nm'deki kromatogramı.



Şekil B.11: Reçel prosesinin hammadesinin 520 nm'deki kromatogramı.



Şekil B.12: Reçel prosesinin reçelinin 520 nm'deki kromatogramı.

EK C. İSTATİKSEL ÇİZELGELER

Çizelge C.1: Meyve suyu ve reçel prosesi örneklerindeki farklılıklar için tek yollu varyans analizi.

Parametreler	Varyasyon Kaynağı	Kareler Toplamları	Serbestlik derecesi	Kareler Ortalaması	F değeri	P
TP (M.S)	İşlem	3169526.491	5	633905.298	160.741	.000
	Hata	47323.875	12	3943.656		
	Toplam	3216850.366	17			
TF (M.S)	İşlem	2933010.720	5	586602.144	454.116	.000
	Hata	15500.934	12	1291.745		
	Toplam	2948511.654	17			
CUPRAC (M.S)	İşlem	24266560.043	5	4853312.009	68.596	.000
	Hata	849020.266	12	70751.689		
	Toplam	25115580.310	17			
DPPH (M.S)	İşlem	1440504.171	5	288100.834	127.270	.000
	Hata	27164.442	12	2263.703		
	Toplam	1467668.612	17			
ABTS (M.S)	İşlem	22388176.224	5	4477635.245	90.207	.000
	Hata	595647.955	12	49637.330		
	Toplam	22983824.179	17			
FRAP (M.S)	İşlem	8112577.922	5	1622515.584	10.340	.001
	Hata	1883055.871	12	156921.323		
	Toplam	9995633.792	17			
POL (M.S)	İşlem	2389.966	5	477.993	6.215	.005
	Hata	922.860	12	76.905		
	Toplam	3312.826	17			
TMA (M.S)	İşlem	758568.511	5	151713.702	182.371	.000
	Hata	9982.739	12	831.895		
	Toplam	768551.250	17			
TP (M.S.H.B)	İşlem	2284937.468	3	761645.823	35.797	.000
	Hata	170216.373	8	21277.047		
	Toplam	2455153.841	11			
TF (M.S.H.B)	İşlem	58756059.825	3	19585353.275	145.600	.000
	Hata	1076120.091	8	134515.011		
	Toplam	59832179.916	11			
CUPRAC (M.S.H.B)	İşlem	126911647.764	3	42303882.588	77.999	.000
	Hata	4338911.575	8	542363.947		
	Toplam	131250559.339	11			
DPPH (M.S.H.B)	İşlem	37033264.533	3	12344421.511	6.233	.017
	Hata	15843982.195	8	1980497.774		
	Toplam	52877246.728	11			
ABTS (M.S.H.B)	İşlem	14035576.179	3	4678525.393	438.934	.000
	Hata	85270.654	8	10658.832		
	Toplam	14120846.834	11			

Çizelge C.1: Meyve suyu ve reçel prosesi örneklerindeki farklılıklar için tek yollu varyans analizi (devam ediyor).

FRAP (M.S.H.B)	İşlem	5779012.656	3	1926337.552	105.983	.000
	Hata	145406.718	8	18175.840		
	Toplam	5924419.374	11			
TMA (M.S.H.B)	İşlem	83311.543	3	27770.514	146.695	.000
	Hata	1514.465	8	189.308		
	Toplam	84826.008	11			
TP (M.S.B)	İşlem	3239687.082	3	1079895.694	30.034	.000
	Hata	287644.740	8	35955.592		
	Toplam	3527331.821	11			
TF (M.S.B)	İşlem	998261991.148	3	332753997.049	93.865	.000
	Hata	28360363.483	8	3545045.435		
	Toplam	1026622354.631	11			
CUPRAC (M.S.B)	İşlem	21759901.741	3	7253300.580	80.959	.000
	Hata	716740.954	8	89592.619		
	Toplam	22476642.695	11			
DPPH (M.S.B)	İşlem	1445430.667	3	481810.222	5.909	.020
	Hata	652280.027	8	81535.003		
	Toplam	2097710.694	11			
ABTS (M.S.B)	İşlem	32110058.968	3	10703352.989	49.654	.000
	Hata	1724486.314	8	215560.789		
	Toplam	33834545.282	11			
FRAP (M.S.B)	İşlem	12656949.993	3	4218983.331	23.313	.000
	Hata	1447752.605	8	180969.076		
	Toplam	14104702.597	11			
TMA (M.S.B)	İşlem	938995.098	3	312998.366	233.145	.000
	Hata	10740.041	8	1342.505		
	Toplam	949735.139	11			
Gallik asit (M.S.)	İşlem	24.756	5	4.951	7.228	.002
	Hata	8.220	12	.685		
	Toplam	32.976	17			
Siyrinjik asit (M.S.)	İşlem	43.398	5	8.680	3.432	.037
	Hata	30.347	12	2.529		
	Toplam	73.744	17			
Neokloroje nik asit (M.S.)	İşlem	1416.389	5	283.278	489.348	.000
	Hata	6.947	12	.579		
	Toplam	1423.336	17			
Klorojenik asit (M.S.)	İşlem	13782.924	5	2756.585	75.682	.000
	Hata	437.080	12	36.423		
	Toplam	14220.004	17			

Çizelge C.1: Meyve suyu ve reçel prosesi örneklerindeki farklılıklar için tek yollu varyans analizi (devam ediyor).

Gentisik asit (M.S.)	İşlem	5248163.596	5	1049632.719	20.566	.000
	Hata	612438.387	12	51036.532		
	Toplam	5860601.983	17			
Rutin (M.S.)	İşlem	31032.467	5	6206.493	.914	.504
	Hata	81460.333	12	6788.361		
	Toplam	112492.800	17			
Q3G (M.S.)	İşlem	64.063	5	12.813	5.800	.006
	Hata	26.507	12	2.209		
	Toplam	90.569	17			
Kaempferol (M.S.)	İşlem	30.791	5	6.158	4.071	.022
	Hata	18.153	12	1.513		
	Toplam	48.944	17			
C3G (M.S.)	İşlem	7510.743	5	1502.149	27.886	.000
	Hata	646.407	12	53.867		
	Toplam	8157.149	17			
C3R (M.S.)	İşlem	8731.351	5	1746.270	83.736	.000
	Hata	250.253	12	20.854		
	Toplam	8981.604	17			
P3G (M.S.)	İşlem	81.632	5	16.326	26.789	.000
	Hata	7.313	12	.609		
	Toplam	88.945	17			
Nem (M.S.)	İşlem	1203.417	5	240.683	205.211	.000
	Hata	14.074	12	1.173		
	Toplam	1217.491	17			
Nem (R)	İşlem	9244.979	5	1848.996	1173.494	.000
	Hata	18.908	12	1.576		
	Toplam	9263.886	17			
TP (R)	İşlem	4710613.239	5	942122.648	446.630	.000
	Hata	25312.813	12	2109.401		
	Toplam	4735926.053	17			
TF (R)	İşlem	3737845.803	5	747569.161	893.507	.000
	Hata	10040.019	12	836.668		
	Toplam	3747885.822	17			
CUPRAC (R)	İşlem	32888232.117	5	6577646.423	142.726	.000
	Hata	553030.234	12	46085.853		
	Toplam	33441262.351	17			
DPPH (R)	İşlem	27963693.818	5	5592738.764	1561.884	.000
	Hata	42969.169	12	3580.764		
	Toplam	28006662.987	17			

Çizelge C.1: Meyve suyu ve reçel prosesi örneklerindeki farklılıklar için tek yollu varyans analizi (devam ediyor).

ABTS (R)	İşlem	35964343.879	5	7192868.776	245.676	.000
	Hata	351334.235	12	29277.853		
	Toplam	36315678.115	17			
FRAP (R)	İşlem	56498005.174	5	11299601.035	1543.946	.000
	Hata	87823.813	12	7318.651		
	Toplam	56585828.987	17			
POL (R)	İşlem	145140.653	5	29028.131	236.739	.000
	Hata	1471.398	12	122.616		
	Toplam	146612.051	17			
TMA (R)	İşlem	2216041.522	5	443208.304	362.795	.000
	Hata	14659.787	12	1221.649		
	Toplam	2230701.309	17			
TP (R.H.B)	İşlem	3194168.580	3	1064722.860	42.120	.000
	Hata	202224.549	8	25278.069		
	Toplam	3396393.130	11			
TF (R.H.B)	İşlem	4461981.419	3	1487327.140	19.705	.000
	Hata	603849.094	8	75481.137		
	Toplam	5065830.514	11			
CUPRAC (R.H.B)	İşlem	30478349.053	3	10159449.684	31.695	.000
	Hata	2564307.156	8	320538.394		
	Toplam	33042656.209	11			
DPPH (R.H.B)	İşlem	16138149.897	3	5379383.299	103.238	.000
	Hata	416851.781	8	52106.473		
	Toplam	16555001.679	11			
ABTS (R.H.B)	İşlem	37621968.346	3	12540656.115	85.197	.000
	Hata	1177566.853	8	147195.857		
	Toplam	38799535.199	11			
FRAP (R.H.B)	İşlem	58366019.680	3	19455339.893	1247.531	.000
	Hata	124760.600	8	15595.075		
	Toplam	58490780.280	11			
TMA (R.H.B)	İşlem	2081586.772	3	693862.257	371.338	.000
	Hata	14948.355	8	1868.544		
	Toplam	2096535.128	11			
TP (R.B)	İşlem	42257.163	3	14085.721	55.953	.000
	Hata	2013.931	8	251.741		
	Toplam	44271.094	11			
TF (R.B)	İşlem	577667.424	3	192555.808	176.047	.000
	Hata	8750.192	8	1093.774		
	Toplam	586417.616	11			

Çizelge C.1: Meyve suyu ve reçel prosesi örneklerindeki farklılıklar için tek yollu varyans analizi (devam ediyor).

CUPRAC (R.B)	İşlem	400011.154	3	133337.051	12.476	.002
	Hata	85496.665	8	10687.083		
	Toplam	485507.818	11			
DPPH (R.B)	İşlem	303302.899	3	101100.966	265.624	.000
	Hata	3044.931	8	380.616		
	Toplam	306347.830	11			
ABTS (R.B)	İşlem	1515215.636	3	505071.879	197.703	.000
	Hata	20437.646	8	2554.706		
	Toplam	1535653.282	11			
FRAP (R.B)	İşlem	372890.894	3	124296.965	730.705	.000
	Hata	1360.845	8	170.106		
	Toplam	374251.740	11			
TMA (R.B)	İşlem	29444.598	3	9814.866	192.856	.000
	Hata	407.138	8	50.892		
	Toplam	29851.736	11			
Gallik asit (R)	İşlem	219.836	5	43.967	1.053	.432
	Hata	500.900	12	41.742		
	Toplam	720.736	17			
Neoklorojenik asit (R)	İşlem	100.138	5	20.028	54.373	.000
	Hata	4.420	12	.368		
	Toplam	104.558	17			
Klorojenik asit (R)	İşlem	4109.412	5	821.882	93.384	.000
	Hata	105.613	12	8.801		
	Toplam	4215.025	17			
Gentisik asit (R)	İşlem	2081366.378	5	416273.276	187.838	.000
	Hata	26593.560	12	2216.130		
	Toplam	2107959.938	17			
Rutin (R)	İşlem	3135.129	5	627.026	220.353	.000
	Hata	34.147	12	2.846		
	Toplam	3169.276	17			
Q3G (R)	İşlem	16.311	5	3.262	48.933	.000
	Hata	.800	12	.067		
	Toplam	17.111	17			
Kaempferol (R)	İşlem	8.005	5	1.601	68.614	.000
	Hata	.280	12	.023		
	Toplam	8.285	17			
C3G (R)	İşlem	511166.176	5	102233.235	192.294	.000
	Hata	6379.800	12	531.650		
	Toplam	517545.976	17			

Çizelge C.1: Meyve suyu ve reçel prosesi örneklerindeki farklılıklar için tek yollu varyans analizi (devam ediyor).

C3R (R)	İşlem	105362.093	5	21072.419	138.517	.000
	Hata	1825.547	12	152.129		
	Toplam	107187.640	17			
P3G (R)	İşlem	6554.223	5	1310.845	285.345	.000
	Hata	55.127	12	4.594		
	Toplam	6609.349	17			
Siyanidin türevi (R)	İşlem	135.516	5	27.103	227.928	.000
	Hata	1.427	12	.119		
	Toplam	136.943	17			
P3R	İşlem	59.637	5	11.927	177.141	.000
	Hata	.808	12	.067		
	Toplam	60.445	17			

ÖZGEÇMİŞ

Yayın Listesi:

- Durmus, Z., **Tomas, M.,** Baykal, A., Kavas, H., Altınçekiç, T.G., Toprak, M.S., 2010. "The effect of neutralizing agent on the synthesis and characterization of Mn_3O_4 Nanoparticles." *Russian Journal of Inorganic Chemistry* Vol. 55, No. 12, pp. 1947-1952.
- Durmus, Z., **Tomas, M.,** Baykal, A., Kavas, H., Toprak, M.S., 2011. "PEG-Assisted Synthesis of Mn_3O_4 Nanoparticles: A Structural and Magnetic Study", *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry*, 41:768–773.
- Baykal, A., **Tomaş, M.,** Durmuş, Z., Kavas, H., Toprak M.S., "PEG assisted synthesis of Mn_3O_4 nanoparticles: Structural and Magnetic Study" *NanoTR-VI Nanobilim ve Nanoteknoloji Konferansı*,İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü, 15-18 Haziran 2010,İzmir,TÜRKİYE.(Poster presantation).

TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR/SUNUMLAR

- **Tomas, M.,** Capanoglu, E. 2013. *In vitro* bioaccessibility and antioxidant capacity of organic black mulberry (morus nigra) juice following simulated gastro-intestinal digestion. *2nd International Conference on Food Digestion*, March 2013, Madrid, Spain (Poster presentation).
- **Tomas, M.,** Capanoglu, E. 2013. Effect of Jam Processıng on Anthocyanıns, Phenolıcs and Antioxidant Capacity of Black Mulberry (*Morus nigra*). *EUROFOODCHEM XVII*, May 7-10th, 2013, Istanbul, Turkey (Poster presentation).
- **Tomas, M.,** Capanoglu, E. 2013. Effect of Juice Processing on Anthocyanins, Phenolics, and Antioxidant Capacity of Organic Mulberry (*Morus nigra*). *IFT 2013 Annual Meeting Invitation* , July 13-16, 2013,Chicago, IL, USA (Poster presentation).