ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KARADUT SUYUNDA BİYOAKTİF BİLEŞİKLER VE ANTİOKSİDAN AKTİVİTENİN DEPOLAMADA DEĞİŞİMİ

Togzhan BORANBAYEVA

GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ANKARA
2011

Her hakkı saklıdır

TEZ ONAYI

Togzhan BORANBAYEVA tarafından hazırlanan **"Karadut Suyunda Biyoaktif Bileşikler Ve Antioksidan Aktivitenin Depolamada Değişimi"** adlı tez çalışması 22/04/2011 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Prof. Dr. Feryal KARADENİZ
Ankara Üniversitesi Gıda Mühendisliği ABD

Juri Üyeleri:

Başkan: Prof. Dr. Jale ACAR
Hacettepe Üniversitesi Gıda Mühendisliği ABD

Üye: Prof. Dr. Sedat VELİOĞLU
Ankara Üniversitesi Gıda Mühendisliği ABD

Üye: Prof. Dr. Feryal KARADENİZ
Ankara Üniversitesi Gıda Mühendisliği ABD

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Özer KOLSARICI
Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

KARADUT SUYUNDA BİYOAKTİF BİLEŞİKLER VE ANTİOKSİDAN AKTİVİTENİN DEPOLAMADA DEĞİŞİMİ

Togzhan BORANBAYEVA

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Feryal KARADENİZ

Bu çalışma, karadut suyu ve konsantresindeki biyoaktif bileşenlerle, antioksidan aktivitenin depolama süresince değişimini belirlemek amacıyla yapılmıştır. Karadut suyu ve konsantresi örnekleri 5°, 20°, 30° ve 40 °C'de 8 ay süreyle depolanmış ve her ay aşağıda belirtilen analizler yapılmıştır. Antioksidan aktivite değerlerinin belirlenmesinde TEAC yöntemi kullanılmıştır. Toplam antosiyanin, toplam fenolik madde, flavonoid madde ve HMF miktarları ise spektrofotometrik yöntemlerle belirlenmiştir.

Karadut suyunun 5°, 20°, 30° ve 40 °C'de depolanması sonunda toplam monomerik antosiyanin miktarı sırasıyla % 1.97, % 27.78, % 49.09 ve % 74.56 azalırken karadut konsantresinde aynı sırayla % 1.26, % 64.48, % 89.23 ve % 98.12'lik bir azalma belirlenmiştir. Monomerik antosiyanin degradasyonunun birinci dereceden tepkime kinetiğine uyduğu ve aktivasyon enerjisinin karadut suyunda 57.62 kj mol^{-1}, konsantrede 49.75 kj mol^{-1} olduğu saptanmıştır. Depolama sonunda polimerik renk karadut suyunda tüm sıcaklıklar dikkate alındığında % 7.44– % 20.66 artarken, konsantrede % 7.03–35.28 arasında artış göstermiştir. Renk yoğunluğu ise meyve suyunda tüm sıcaklıklar dikkate alındığında % 2.4–14.22 azalırken, konsantrede % 3.08–18.79 oranında azalmıştır.

Karadut suyunun depolama başlangıcında 5°, 20°, 30° ve 40 °C sıcaklıklarda sırasıyla 1350, 1348, 1350 ve 1349 mg GAE/L olan toplam fenolik madde miktarı, depolama sonunda aynı sırayla 1342, 1318, 1298 ve 1204 mg GAE/L olarak, karadut konsantresinde ise depolama başlangıcında 5°, 20°, 30° ve 40 °C sıcaklıklarda sırasıyla 9484, 9474, 9383 ve 9441 mg GAE/kg olup, depolama süresi sonunda aynı sırayla 9393, 9313, 9172 ve 8818 GAE/kg olarak saptanmıştır.

Depolama sonunda karadut suyundaki flavonoid madde miktarında 5°, 20°, 30° ve 40 °C sıcaklıklarda sırasıyla % 0.14, % 0.99, % 1.98 ve % 8.21 artış belirlenmiş olup karadut konsantresinde ise depolama sonunda 5°, 20°, 30° ve 40 °C sıcaklıklarda sırasıyla % 1.03, % 3.82, % 5.89 ve % 7.5 artış saptanmıştır.

Karadut suyunda depolama başlangıcında belirlenen antioksidan aktivite düzeyi 5°, 20°, 30° ve 40 °C sıcaklıklarda sırasıyla 336.24, 337.12, 337.27 ve 336.64 μmol TE/100g iken, konsantrede aynı sırayla 3099.4, 3094.1, 3086.9 ve 3101.6 μmol TE/100g olarak saptanmıştır. Depolama sonunda karadut suyunda sırasıyla % 4.87, % 7.34, % 11.53 ve % 16.01 azalma görünürken, konsantrede % 3.98, % 15.74, % 23.73 ve % 30.41 azalma görünmektedir.

Depolama süresince en çok HMF oluşumu karadut suyu ve konsantresinde sırasıyla % 170.49 ve % 1204.26 artış ile 40 °C'de depolanan örneklerde belirlenmiştir. Karadut suyu ve konsantresinde HMF oluşumunun sıfırıncı dereceden tepkime kinetiğine göre geliştiği ve aktivasyon enerjisinin sırasıyla 75.06 kj mol^{-1} ve 104.11 kj mol^{-1} olduğu belirlenmiştir.

Karadut suyu ve konsantresinin antioksidan aktivitesi ile toplam monomerik antosiyanin, toplam fenolik madde arasında önemli pozitif korelasyon belirlenirken, antioksidan aktivite ile flavonoid madde arasında negatif bir korelasyon saptanmıştır.

Nisan 2011, 76 sayfa

Anahtar Kelimeler: Karadut, antosiyanin, toplam fenolik, flavonoid, antioksidan aktivite, HMF, depolama.

ABSTRACT

Master Thesis

CHANGES OF BIOACTIVE COMPOUNDS AND ANTIOXIDANT ACTIVITY OF BLACK MULBERRY JUICE DURING STORAGE

Togzhan BORANBAYEVA

Ankara Universityn
Graduate School of Natural and Applied Science
Department of Food Enginering

Supervisor: Prof. Dr. Feryal KARADENİZ

This study was conducted to find out the changes of bioactive components and antioxidant activity of black mulberry juice and concentrate during storage. Black mulberry juice and concentrate samples were stored at 5 °, 20 °, 30 ° and 40 ° C for 8 months and the following analysis were conducted each month. In order to determine the antioxidant activity, TEAC method was applied. Total anthocyanin, total phenolic, flavonoid and HMF values were analyzed by spectrophotometric methods.

While the amount total monomeric anthocyanins decreased the percent of 1.97%, 27.78%, 49.09% and 74.56% respectively, it was found that the black mulberry concentrate decreased in the following order 1.26%, 64.48%, 89.23% and 98.12% at the end of storage. It was found that monomeric anthocyanin degradation was in accordance with the first-order reaction kinetics, and the activation energy in black mulberry juice was 57.62 kj mol-1, while in concentrates it was 49.75 kj mol^{-1}. The polymeric color in black mulberry juice increased by % 7.44–% 20.66 respectively, while it increased to %7.03– 35.28 in the concentrates at the end of storage. Color density in the fruit juices decreased to %2.4–14.22, in concentrates it decreased to % 3.08–18.79.

At the beginning of storage, that the amount of total phenolic content which had been 1350, 1348, 1350 and 1349 mg GAE/L under 5°, 20°, 30° and 40 °C temperature respectively became 1341.9, 1318.1, 1298.1 and 1204.4 mg GAE/L respectively at the end of storage time, while its amount in black mulberry concentrate which had been 9484, 9474, 9383 and 9441 mg GAE/kg under 5°, 20°, 30° and 40 °C respectively at the beginning of the storage, is reduced to 9393, 9313, 9172 and 8818 GAE/kg respectively at the end of storage.

The amount of flavonoids increased under temperature of 5°, 20°, 30° and 40 °C to %0.14, %0.99, %1.98 and %8.21 respectively, as well as its amount in the black mulberry concentrate increased under temperature of 5°, 20°, 30° and 40 °C to %1.03, %3.82, %5.89 and %7.5 respectively.

The level of the antioxidant activity at the beginning of black mulberry juice storage was 336.24, 337.12, 337.27 and 336.64 µmol TE/100g under temperature of 5°, 20°, 30° and 40 °C respectively, and its level in concentrates was fand as 3099.4, 3094.1, 3086.9 and 3101.6 µmol TE/100g respectively. At the end of storage it decreased in the black mulberry juice to %4.87, 7.34, 11.53 and 16.01 respectively, as it decreased in concentrates to % 3.98, 15.74, 23.73 and 30.41.

During the storage, HMF formation in the black mulberry juice and concentrate was found higner in 40 °C with the increase of %170.49 and 1204.26 respectively. The study showed that HMF formation in the black mulberry juice and concentrate developed according to the zero-order reaction kinetics, and activation energy was 75.06 kj mol^{-1} and 104.11 kj mol^{-1} respectively.

The study found that there is significant positive correlation between total monomeric anthocyanins and total phenolic, and antioxidant activity of black mulberry juice and concentrate, while there is negative correlation between antioxidant activity and flavonoid content.

April 2011, 76 pages

Key Words: Black mulberry, anthocyanin, total phenolic, flavonoid, antioxidant activity, HMF, storage.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam süresi boyunca danışmanlığımı üstlenerek destekleyen, değerli fikirleriyle beni yönlendiren, her zaman bilgilerini paylaşarak ilgi ve desteğini esirgemeyen sevgili hocam sayın Prof. Dr. Feryal KARADENİZ'e,(Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı) yardımlarından ve büyük desteklerinden dolayı Emel OĞRAŞICI'ya, istatistik analizlerimin yapılmasında yardımını esirgemeyen sayın Prof. Dr. Zahide KOCABAŞ'a, araştırma materyalini sağlayan Göknur A.Ş'ye, bütün çalışmalarım boyunca destek veren ve her zaman yanımda olan eşim ve oğluma sonsuz teşekkürler.

Togzhan BORANBAYEVA

Ankara, Nisan 2011

İÇİNDEKİLER

ÖZET…… i
ABSTRACT…… ii
TEŞEKKÜR…… iii
SİMGELER DİZİNİ…… vi
ŞEKİLLER DİZİNİ…… vii
ÇİZELGELER DİZİNİ…… viii
1. GİRİŞ…… 1
2. KAYNAK ÖZETLERİ…… 3
2.1 Karadut ve bileşimi…… 3
2.2 Karaduttaki biyoaktif bileşikler…… 5
2.2.1 Fenolik bileşikler…… 5
2.2.1.1 Flavonoidler…… 6
2.2.1.1.1 Antosiyaninler…… 8
2.3 Antioksidan aktivite…… 12
2.4 Depolama süresince oluşan kimyasal esmerleşme reaksiyonları…… 16
3. MATERYAL ve YÖNTEM…… 19
3.1 Materyal…… 19
3.2 Yöntem…… 19
3.2.1 Çözünür kuru madde tayini…… 19
3.2.2 pH değeri tayini…… 20
3.2.3 Titrasyon asitliği tayini…… 20
3.2.4 Reflektans kolorimetresi ile renk ölçümü…… 20
3.2.5 Toplam monomerik antosiyanin tayini…… 20
3.2.6 Polimerik renk, renk yoğunluğu ve polimerik renk oranı tayini …… 21
3.2.7 Toplam fenolik madde tayini…… 23
3.2.8 Flavonoid madde tayini…… 24
3.2.9 Antioksidan aktivite analizi…… 25
3.2.10 Hidroksimetil furfural (HMF)tayini…… 26
3.2.11 Tepkime kinetiğinin hesaplanması…… 27
3.2.12 Aktivasyon enerjisinin hesaplanması…… 27
3.2.13 Q_{10} ve $t_{½}$ değerlerinin hesaplanması…… 28
3.2.14 İstatistiksel analiz…… 28
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA…… 30
4.1 Karadut suyu ve konsantresinin farklı sıcaklıklarda depolanması süresince bazı genel özelliklerindeki değişim…… 30
4.2 Karadut suyu ve konsantresinin farklı sıcaklıklarda depolanması süresince toplam fenolik madde içeriğindeki değişim…… 31
4.3 Karadut suyu ve konsantresinin farklı sıcaklıklarda depolanması süresince toplam flavonoid madde içeriğindeki değişim…… 34

4.4 Karadut suyu ve konsantresinin farklı sıcaklıklarda depolanması süresince toplam monomerik antosiyanin düzeyindeki değişim……..36
4.4.1 Karadut suyu ve konsantresinde depolama süresince toplam monomerik antosiyanin parçalanma kinetiği…….38
4.5 Karadut suyu ve konsantresinin farklı sıcaklıklarda depolanması süresince renk yoğunluğu düzeyindeki değişim……..…….…..... 40
4.6 Karadut suyu ve konsantresinin farklı sıcaklıklarda depolanması süresince polimerik renk düzeyindeki değişim…….. 42
4.7 Karadut suyu ve konsantresinin farklı sıcaklıklarda depolanması süresince antioksidan aktivite düzeyindeki değişim……..... 44
4.8 Karadut suyu ve konsantresinin farklı sıcaklıklarda depolanması süresince hmf oluşumu…… 46
4.8.1 Karadut suyu ve konsantresinde depolama süresince HMF oluşum kinetiği…….48
4.9 Karadut suyunun farklı sıcaklıklarda depolanması süresince renk değerindeki değişim……50
4.10 Antioksidan aktiviteyle biyoaktif bileşenler arasındaki korelasyon……. 51
5.SONUÇ……53
KAYNAKLAR…….……57
EKLER…….…….. 65
Ek 1 Farklı sıcaklıklarda depolanan karadut suyu ve konsantreleri bileşenlerinin depolama süresince değişim grafikleri……66
Ek 2 Farklı sıcaklıklarda depolanan karadut suyu ve konsantrelerinde toplam monomerik antosiyanin ve HMFdeğişim reaksiyonlarına ait Arrhenius grafikleri……..... 72
Ek 3 Farklı sıcaklıklarda depolanan karadut suyunun CIE-L* a* b* C ve h renk değerleri…… 75
ÖZGEÇMİŞ……76

SİMGELER DİZİNİ

ABTS	2,2-azinobis-(3-etilbenzotiozdin-6-sulfonik asit)
BHA	Bütillenmiş hidroksianisol
BHT	Bütillenmiş hidroksitoluen
cy-3-glu	siyanidin-3-glukozit
DPPH	1,1-Difenil 2-pikril hidrazil
ET	Elektron Transferi
EC	(-)-epikateşin
EGC	(-)-epigallokateşin
ECG	(-)-epikateşingallat
EGCG	(-)-epigallokateşingallat
FRAP	Demir (III) indirgeyici antioksidan güç
FVt	Sentetik flavylium tuzları
GAE	Gallik asit eşdeğeri
HAT	Hidrojen atom transferi
QE	Kuersetin eşdeğeri
ORAC	Oksijen radikali absorbans kapasitesi
OR	Oksidatif dirençlik
ROS	Reaktif oksijen türleri
TE	Trolox eşdeğeri
TEAC	Troloks eşdeğeri antioksidan kapasite
TOSC	Toplam oksidan yakalama aktivitesi
TRAP	Toplam radikal yakalama antioksidan parametresi
TROLOX	6-hidroksi-2,5,7,8-tetrametil-chroman-2-karboksilik asit
TMA	Toplam monomerik antosiyanin
TA	Titrasyon asitliği
TP	Toplam fenolik

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 Flavonoidlerin C_6-C_3-C_6 iskelet yapısı…… 7
Şekil 2.2 Antosiyanininlerin genel yapısı……. 9
Şekil 2.3 ABTS'nin kimyasal yapısı…….. 15
Şekil 3.1 Standart gallik asit eğrisi……. 24
Şekil 3.2 Standart kateşin eğrisi……. 25
Şekil 3.3 ABTS*+ radikalinin Troloks standardına ait % inhibisyon eğrisi…….. 26
Şekil 3.4 Standart HMF eğrisi…… 27

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1 Dut meyvelerinin mineral madde içerikleri…….. 4
Çizelge 4.1 Farklı sıcaklıklarda depolanan karadut suyunda depolama süresince toplam fenolik madde içeriğindeki değişim ……. 32
Çizelge 4.2 Farklı sıcaklıklarda depolanan karadut konsantresinde depolama süresince toplam fenolik madde içeriğindeki değişim…….....32
Çizelge 4.3 Farklı sıcaklıklarda depolanan karadut suyunda depolama süresince flavanoid madde içeriğindeki değişim..……..... 35
Çizelge 4.4 Farklı sıcaklıklarda depolanan karadut konsantresinde depolama süresince flavonoid madde içeriğindeki değişim…..……. 35
Çizelge 4.5 Farklı sıcaklıklarda depolanan karadut suyunda depolama süresince toplam monomerik antosiyanin değişimi ……...…….. 36
Çizelge 4.6 Farklı sıcaklıklarda depolanan karadut konsantresinde depolama süresince toplam monomerik antosiyanin değişimi……. 37
Çizelge 4.7 Antosiyanin parçalanmasına ait denklemler…… 38
Çizelge 4.8 Antosiyanin parçalanmasına ait Q_{10} ve $t_{1/2}$ değerleri …….. 39
Çizelge 4.9 Farklı sıcaklıklarda depolanan karadut suyunda depolama süresince renk yoğunluğunun değişimi……. 41
Çizelge 4.10 Farklı sıcaklıklarda depolanan karadut konsantresinde depolama süresince renk yoğunluğu değişimi……...41
Çizelge 4.11 Farklı sıcaklıklarda depolanan karadut suyunda depolama süresince polimerik renk değişimi…… 43
Çizelge 4.12 Farklı sıcaklıklarda depolanan karadut konsantresinde depolama süresince polimerik renk değişimi……... 43
Çizelge 4.13 Farklı sıcaklıklarda depolanan karadut suyunda depolama süresince antioksidan aktivite düzeyindeki değişim……..45
Çizelge 4.14 Farklı sıcaklıklarda depolanan karadut konsantresinde depolama süresince antioksidan aktivite düzeyindeki değişim……..... 45
Çizelge 4.15 Farklı sıcaklıklarda depolanan karadut suyunda depolama süresince HMF oluşumu…….. 47
Çizelge 4.16 Farklı sıcaklıklarda depolanan karadut konsantresinde depolama süresince HMF oluşumu…….. 47
Çizelge 4.17 Karadut suyu ve konsantresinde HMF oluşumuna ait denklemler……..... 48
Çizelge 4.18 HMF oluşumuna ait E_a ve Q_{10} değerleri…….. 49
Çizelge 4.19 Karadut suyu ve konsantresindeki antioksidan aktivite ile biyoaktif bileşikler arasındaki korelasyon katsayıları……. 52

1. GİRİŞ

Dut, *Moraceae* familyası'nın *Morus* cinsi altında yer almakta olup en az 100 bilinen çeşidi bulunmaktadır. Dut, özellikle Hindistan ve Çin'de başlıca ipek böceği yetiştiriciliğinde kullanılmasına karşın, Avrupa'da daha çok meyveleri için yetiştiriciliği yapılmaktadır (Pawlowska vd. 2008). Meyvesinin, yapraklarının ve hatta dallarının ateş düşürücü, eklemleri güçlendirici, idrar söktürücü, görmeyi geliştirici ve kan basıncını düşürücü olarak Çin'de tedavi amacıyla yaygın olarak kullanıldığı bildirilmektedir (Zhishen vd. 1999). Karadut ekstraktlarının fare diyetlerine ilave edilmesi ile hem LDL oksidasyonunun engellediği hem de hiperlipidemi üzerine doğrudan etkisi olduğu aktarılmaktadır (Chen vd. 2005) .

Son yıllarda yapılan çalışmalar sağlık üzerine iddia edilen bu etkilerin, antioksidan aktivite ile ilişkili olduğunu ve bu açıdan ise en önemli bileşenin fenolik bileşikler (Zhichen vd. 1999) ve özellikle de antosiyaninler (Gerasopoulos ve Stavorulakis 1997) olduğunu göstermektedir. Flavonoidlerin diyetle alınan en önemli antikarsinojen bileşikler olduğu aktarılmaktadır (Hertog vd. 1993). Flavonoidlerin, DNA'nın oksidatif zarardan korunması, mutajen genlerin oluşumunun engellenmesi, kanser oluşumunu teşvik eden enzimlerin ve karsinojenlerin aktivitesinin önlenmesinde etkin olduğu bildirilmektedir (Kris-Etherton vd. 2002).

Yaygın olarak bilinen başlıca dut türleri; *Morus alba, Morus rubra* ve *Morus nigra*'dır. *Morus alba* beyaz renkli meyveleri ile düşük asitliğe sahip olup oldukça tatlıdır. Kırmızı dut olarak bilinen *M. rubra* da tatlıdır ve asitliği düşüktür. Karadut olarak bilinen *M. nigra* ise koyu rengi ve asitliğinin daha yüksek olması ile dikkat çekmektedir (Özgen vd. 2009).

Türkiye'de dut üretiminin 1988 yılında 90 000 ton olduğu 2001 yılında ise 50 000 tona düştüğü daha sonraki yıllarda çok az da olsa bir artış göstererek 2009 yılında 67.986 tona ulaştığı görülmektedir. Ancak bu toplam içerisinde karadut üretim miktarının ne kadar olduğuna ilişkin bir veri bulunmamaktadır (Anonim 2011).

Türkiye'de dut meyvelerinin pekmez, pestil vb geleneksel ürünlerin hazırlanmasında kullanıldığı, ayrıca özellikle karadutun marmelat, meyve suyu ve likör yapımında kullanıldığı bildirilmektedir (Ercişli ve Orhan 2007).

Son yıllarda, sağlıklı bir yaşam ile beslenme arasındaki ilişkinin önemi daha yaygın olarak vurgulanmaktadır. Bu açıdan biyoaktif bileşenlerce zengin olan gıdalara ve özellikle de meyve ve sebzelere ilgi yoğunlaşmış ve bu ürünlerin biyoaktif bileşenleri ve antioksidan aktiviteleri üzerine birçok çalışma yapılmıştır (Gerasopoulos ve Stavroulakis 1997, Madhujith ve Shahidi 2003, Liu vd. 2004, Hassimotto vd. 2005, Ercişli ve Orhan 2007, Wolfe vd. 2008, Özgen vd. 2009, Perez-Gregorio vd. 2011). Antioksidan aktivitelerinin yüksek olması nedeniyle antosiyaninler ve antosiyanince zengin olan ürünler ilgi odağı haline gelmiştir.

Buna karşın, ülkemizde üretilen karadut meyvelerinin kimyasal bileşimi üzerine sınırlı sayıda araştırma (Elmacı ve Altuğ 2002, Ercişli ve Orhan 2007, Ercişli ve Orhan 2008, Özgen vd. 2009) bulunmasına karşın karadut suyunun antosiyanin ve antioksidan aktivitesinin belirlendiği bir çalışmaya rastlanmamıştır.

Bu nedenle, bu araştırmada farklı sıcaklıklarda depolanan karadut suyu ve konsantrelerindeki başlıca biyoaktif bileşenler olan toplam antosiyanin, toplam fenolik madde, flavonoidler ile antioksidan aktivitedeki değişimin depolama süresince belirlenmesi ve bu kriterler arasındaki ilişkinin irdelenmesi amaçlanmaktadır.

Ayrıca depolama süresince kimyasal esmerleşme reaksiyon kriteri olarak HMF oluşum kinetiği de incelenecektir.

2. KAYNAK ÖZETLERİ

2.1 Karadut ve Bileşimi

Dut meyvelerinin tüm çeşitlerinin, beyaz (*Morus alba* L.), kırmızı (*Morus rubra* L.) ve karadut (*Morus nigra* L.) sağlık açısından önemli besin değerine sahip olduğu bildirilmektedir (Ercişli ve Orhan 2007).

Çin'de geleneksel olarak bazı hastalıkların tedavisinde dut meyvesi yaygın olarak kullanılmaktadır. Bae ve Suh (2007) dut meyvelerinin en önemli biyoaktif bileşenlerinin antosiyaninler olduğunu ve 5 çeşit karadut meyvesinde toplam antosiyanin miktarının siyanidin-3-glukozit cinsinden 93.2–1364.9 µg/g arasında değiştiğini bildirmektedir. Özgen vd. (2009) ise karadutun toplam monomerik antosiyanin miktarının 253–830 µg cy-3-glu/g arasında değişim gösterdiğini saptamışlardır. Liu vd. (2004), 31 çeşit dutta toplam antosiyanin miktarının cy-3-glu cinsinden 147.68–2725.46 mg/L arasında değişim gösterdiğini belirlemişlerdir.

Beyaz, kırmızı ve karadut meyvelerinin kimyasal kompozisyonu üzerine Ercişli ve Orhan (2007) tarafından yapılan bir araştırmada, karadutun diğer dutlara kıyasla en yüksek toplam fenolik (1422 mg GAE/100 g) ve flavonoid (276 mg QE/100 g) içeriğine sahip olduğu saptanmıştır. Özgen vd. (2009) ise karadutlardaki toplam fenolik madde miktarının 1766-3488 µg GAE/g arasında değiştiğini bildirmektedir. Ercişli ve Orhan (2008) başka bir çalışmalarında karadutun toplam fenolik miktarının 1943-2237 mg GAE/100 g arasında değiştiğini bildirmektedir.

Karadut meyvelerindeki mineral madde miktarları incelendiğinde en yüksek konsantrasyonda potasyumun (834-1668 mg/100 g) bulunduğu ve bunu sırasıyla fosfor (226-247 mg/100 g) ve kalsiyumun (132-152 mg/100 g) izlediği bildirilmektedir (Ercişli ve Orhan 2007) (Çizelge 2.1).

Çizelge 2.1 Dut meyvelerinin mineral madde içerikleri (Ercişli ve Orhan 2007)

Mineral maddeler	Değişim Aralığı (mg/100g)
N	0.75-0.92
P	226-247
K	834-1668
Ca	132-152
Mg	106-115
Na	59-61
Fe	4.2-4.5
Cu	0.4-0.5
Mn	3.8-4.2
Zn	2.8-3.2

Organik asitleri araştırıldığında ise en fazla bulunan organik asidin sitrik asit olduğu (1.45–2.03 g/100 mL), bunu malik asidin (0.11–0.23 g/100 mL) izlediği ve az miktarda da (0.003–0.010g/100 mL) askorbik asit bulunduğu bildirilmektedir (Özgen vd. 2009). Ercişli ve Orhan (2008) ise karadutta bulunan sitrik asidin 21 mg/g, malik asidin 123–218 mg/g olduğunu bildirmektedir. Ercişli ve Orhan (2007) tarafından yapılan başka bir çalışmada karadutun ortalama askorbik asit miktarının 21.8 mg/100 mL olduğu saptanmıştır. Elmacı ve Altuğ (2002) karadutta toplam asitliğin sitrik asit cinsinden %1.51–1.79 arasında değiştiğini bildirmektedir. Çin'de 31 çeşit kırmızı ve karadutta titrasyon asitliğinin 1.07–7.30 g/L (sitrik asit) arasında değiştiği aktarılmaktadır (Liu vd. 2004).

Şeker miktarları incelendiğinde ise karadutlarda en yüksek konsantrasyonda glukozun (5.50-7.12 g/100 mL) bulunduğu, bunu fruktozun (4.86-6.41 g/100 mL) izlediği ve en az miktarda da sakkarozun (0.01-0.07 g/100 mL) olduğu aktarılmaktadır (Özgen vd. 2009). Elmacı ve Altuğ (2002) karadutta toplam şeker miktarının %11.3–16.2 arasında değiştiğini bildirmektedir.

2.2 Karaduttaki Biyoaktif Bileşikler

2.2.1 Fenolik Bileşikler

Fenolik bileşikler, bitkiler tarafından normal gelişme süreci ile enfeksiyon, yaralanma, UV ve radyasyon gibi stres koşullarında sentezlenen ikincil metabolitler olarak bilinmektedir. Meyvelerin renk, burukluk ve lezzet gibi ya da tat, koku gibi duyusal özellikleri ile oksidatif stabilitesinde etkili olduğu bilinen fenolik bileşikler temel olarak fenolik asitler ve flavonoidler olmak üzere iki gruba ayrılmaktadır (Naczk ve Shahidi 2004). Fenolik asitler; hidroksisinnamik asitler ve hidroksibenzoik asitler olmak üzere ikiye, flavonoidler ise kateşinler ve löykoantosiyanidinler, antosiyanidinler, flavon ve flavonoller, flavanonlar, prosiyanidinler gibi gruplara ayrılmaktadır (Cemeroğlu ve Acar 1986, Karadeniz 1994).

Fenolik asitlerden hidroksisinnamikler C_6–C_3 fenilpropan, hidroksibenzoikler ise C_6–C_1 fenilpropan yapısındadır. Fenilpropan halkasına bağlanan hidroksil grubunun konumu ve sayısına göre başlıca hidroksisinnamik asitler; o-kumarik asit, p-kumarik asit, kafeik asit, ferulik asit, izoferulik asit ve sinapik asit; hidroksibenzoik asitler ise salisilik asit, m-hidroksibenzoik asit, p-hidroksibenzoik asit, o-pirokateşuik asit, α-rezorsilik asit, gallik asit, vanillik asit, izovanilik asit ve sirinjik asit olarak adlandırılmaktadır (Karadeniz 1994, Naczk ve Shahidi 2004).

Bilinen 500 bitki fenoliği bulunmakta ve bunların birçoğunun antioksidan özelliğe sahip oldukları aktarılmaktadır (Robards vd. 1999). Fenolik bileşiklerin bu antioksidan aktiviteleri sahip oldukları redoks özelliklerinden kaynaklanmaktadır (Rice-Evans vd. 1995).

Meyvelerden elde edilen fenolik bileşikler, biyoaktif fonksiyonları nedeniyle son yıllarda giderek daha fazla dikkat çekmektedir (Pellegrina vd. 2005, Fang vd. 2009). Kırmızı meyvelerde antosiyaninler, fenolik asitler, flavonoid glikozitler ve flavan-3-ol'ler dahil, fenolik bileşikler en önemli gıda ögelerinden birisidir (Fang vd. 2009). Ayrıca polifenol olarak adlandırılan fenolik bileşikler, doğal antioksidanlar olarak kabul

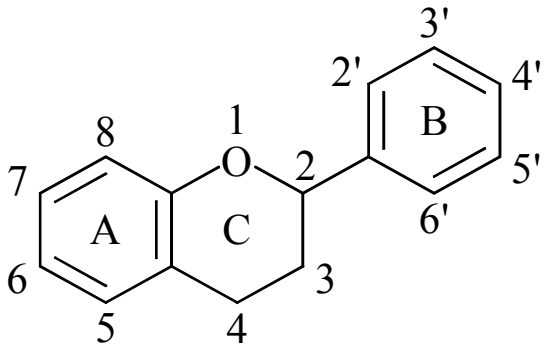
edilmektedirler ve gıdalarda biyoaktif bileşiklerin önemli bir grubunu temsil etmektedirler. Fenolik bileşikler bitkisel kaynaklı tüm gıdalarda bulunmalarına karşın, çeşit ve miktarları bitki, genetik faktör ve çevresel koşullara bağlı olarak değişmektedir (Martins vd. 2011).

Fenolik bileşiklerin; serbest radikalleri yok edici, antikanserojenik, bağışıklık sistemini düzenleyici, tümör oluşumuna neden olan enzimleri inhibe edici birçok biyokimyasal ve farmakolojik özelliğe sahip olduğu bildirilmektedir (Zhishen vd. 1999, Bermudez-Soto ve Thomas-Barberan 2004). Fenolik bileşiklerin, yapılarındaki hidroksil gruplarından elektron veya hidrojen vererek serbest radikallere etki ettiği ve antioksidan aktivite gösterdiği aktarılmaktadır (Hertog vd. 1993, Kris-Etherton vd. 2002).

2.2.1.1 Flavonoidler

Doğal flavonoidler çeşitli meyvelerde, sebzelerde ve tohumlarda bulunan polifenolik bileşiklerdir (Havsteen 2002) . Sadece bitkilere renk verdiği için değil, insanlar için önemli olan antienflamatuar, antioksidatif, antiviral etkileri de dahil olmak üzere birçok biyolojik ve farmakolojik aktivite göstermektedir (Pawlowska vd. 2008).

Flavonoidler C_6-C_3-C_6 difenilpropan yapısındadır ve fenil grupları arasında üçlü karbon köprüsü oksijenle halka oluşturmaktadır. Değişik gruplar arasındaki farklar, bağlanan hidroksil gruplarının sayısından, doymamışlık derecesinden ve üçlü karbon segmentinin oksidasyon düzeyinden kaynaklanmaktadır. Flavonoidler, genellikle C-3 pozisyonuna bağlı şekerlerle o-glikozitler halinde bulunmaktadır (Karadeniz 1994).



Şekil 2.1 Flavonoidlerin C_6-C_3-C_6 iskelet yapısı

Bununla birlikte laboratuvar ve epidemiyolojik çalışmalar 6 flavonoid alt grubuna odaklanmaktadır. Bunlar; flavonlar, flavanoller, flavanonlar, izoflavonlar, flavan-3-oller ve prosiyanidinlerdir (Neuhouser 2004).

Yapraklı sebze, elma, soğan ve çileklerde bulunan flavanoller (kuersetin, kemferol, mirisetin gibi) gıdalarda en çok bulunan flavonoid grubudur. Flavonlar (apigenin ve luteolin gibi) ve prosiyanidinler bazı sebzelerde ve şarapta az miktarda bulunmaktadırlar. Flavan-3-oller (kateşin) yeşil çay, siyah çay, üzüm, elma, çikolata ve kırmızı şarapta, flavanonlar (naringenin ve hesperidin) turunçgillerde, izoflavonlar ise soyada bulunmaktadır (Theodoratou vd. 2007).

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

Flavonoidler, antioksidan aktivitesini farklı yollarla göstermektedir. Zincir kırıcı etkileriyle bazı radikal türlerini doğrudan yakalama özellikleri vardır. Bununla birlikte α-tokoferol gibi; diğer antioksidanlara hidrojen vererek onları yeniden aktif hale getirmekte ve dolayısıyla lipit peroksidasyonunu önleyebilmektedir. Demir, bakır gibi bazı prooksidan metal iyonlarıyla kelat oluşturarak serbest radikal oluşumuna engel olabilmektedir. Flavonoidler, kanserin engellenmesinde antioksidan özellikleri dışında farklı şekillerde de etkili olabilmektedir. Bunlar arasında DNA'nın oksidatif zarardan korunması, mutajen genlerin oluşumunun engellenmesi, kanser oluşumunu teşvik eden enzimlerin ve karsinojenlerin aktivitesinin önlenmesi sayılabilmektedir (Kris-Etherton vd. 2002).

Antioksidan aktivitelerine ek olarak flavonoidlerin; prostaglandin sentaz, lipoksigenaz ve siklogenaz gibi enzimleri inhibe ettiği ve glutation-S-transferaz gibi detoksifiye edici enzimleri teşvik ettiği bildirilmektedir (Lee vd. 1995).

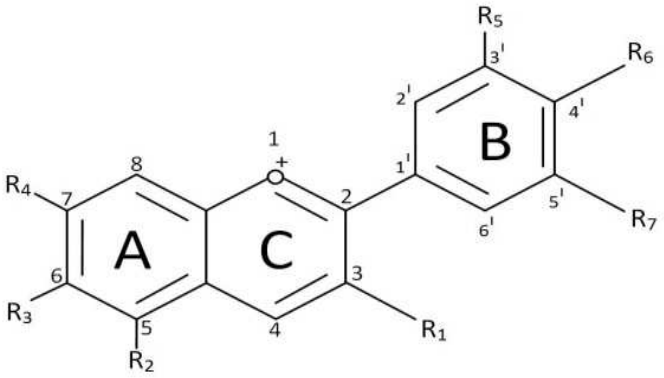
2.2.1.1.1 Antosiyaninler

Antosiyaninler, bitki aleminde en yaygın bulunan pigmentlerden birisi olup, flavonoidlerin bir alt grubunu oluşturmaktadır (Von Elbe ve Schwartz 1996).

Antosiyaninler ismini; Yunan'ca *anthos*=çiçek, ve *kianos*=mavi tanımlarından almakta olup önemli bir pigment grubunu oluşturmaktadırlar. Zararsız ve sulu ortamda kolayca çözünebilmeleri dolayısıyla suda çözünür pigment olarak da önem taşımaktadırlar. Bu pigmentler bazı bitkilerin meyve ve çiçeklerindeki pembe, kırmızı, viyole ve mavi renklerden sorumludurlar (Castaneda-Ovando vd. 2009).

Antosiyanidinler, antosiyaninlerin temel yapısını oluşturmaktadırlar. Antosiyanidinler (aglikonlar) oksijen içeren ve ayrıca karbon- karbon bağı ile 3. bir aromatik halkaya (B) bağlı bir heterosiklik halkaya (C) bağlı olan aromatik bir halka içermektedir (A) (Şekil 2.2). Antosiyanidinler glikozit formunda bulunduklarında, yani yapılarında şeker içerdiklerinde antosiyanin olarak adlandırılmaktadırlar (Castaneda-Ovando vd. 2009).

Antosiyaninin temel yapıtaşı flavilium tuzunun, 2-fenilbenzopyrilium halkasıdır (von Elbe and Schwartz 1996). Doğada yaygın olarak bir çok antosiyanin bulunmaktadır. Bunların aralarındaki başlıca fark; hidroksil grubu sayısı, yapılarındaki bağlanmış şekerlerin cinsi ve sayısı, molekülde şekerlere bağlı alifatik ve aromatik asitler ve bu bağların pozisyonuna göre oluşmaktadır (Castaneda-Ovando vd. 2009). Antosiyaninlerin yapısında en yaygın olarak bulunan şekerler, glukoz, galaktoz, arabinoz, ksiloz ve yine bu şekerlerin birleşmesiyle oluşan di ve tri sakkaritlerdir. Şekerlerin açillenmesinde en yaygın olarak bulunan asitler ise; kafeik, p-kumarik, sinapik, p-hidroksibenzoik, ferulik, malonik, malik, süksinik ve asetik asitlerdir (von Elbe ve Schwartz 1996).



Şekil 2.2 Antosiyaninlerin genel yapısı

Adı	Bağlanan gruplar							Renk
	R_1	R_2	R_3	R_4	R_5	R_6	R_7	
Apigenin	H	OH	H	OH	H	OH	H	bildirilmemiştir
Siyanidin	OH	OH	H	OH	OH	OH	H	Turuncu-kırmızı
Delfinidin	OH	OH	H	OH	OH	OH	OH	Mavi-kırmızı
Malvidin	OH	OH	H	OH	OMe	OH	OMe	Mavi-kırmızı
Pelargonidin	OH	OH	H	OH	H	OH	H	bildirilmemiştir
Peonidin	OH	OH	H	OH	OMe	OH	H	Turuncu-kırmızı
Petunidin	OH	OH	H	OH	OMe	OH	OH	Mavi-kırmızı

Günümüze kadar 500 den fazla antosiyanin ve 23 antosiyanidin bildirilmiştir. Antosiyanidinlerden en yaygın olanları pelargonidin (Pg), peonidin (Pn), siyanidin (Cy), malvidin (Mv), petunidin (Pt) ve delfinidin (Dp) olup bunların meyve ve sebzelerdeki dağılımlarının %50 Cy, %12 Dp, %12 Pg, %12 Pn ve %7 Mv şeklinde olduğu bildirilmektedir (Castaneda-Ovando vd. 2009).

Doğada en yaygın olan glikozit türevlerinin ise 3-monozitler; 3-biozitler; 3,5- diglikozit ve 3,7- diglikozitler olduğu; 3-glukozit türevlerinin 3,5-diglikozitlerden 2.5 katı daha yaygın olduğu ve en çok rastlanılanın ise siyanidin-3-glukozit olduğu aktarılmaktadır (Castaneda-Ovando vd. 2009).

Antosiyaninler stabil olmayan bileşiklerdir, en yüksek stabiliteye asidik koşullar altında sahiptirler. Renk tonu ve stabilitesi aglikon halkası üzerindeki dallanmış gruplara göre değişmektedir. Antosiyanin degradasyonu yanlızca bitkisel dokudan ekstraksiyon sırasında değil ayrıca gıdaların işlenmesi ve depolanması sırasında da oluşmaktadır (Von Elbe ve Schwartz 1996).

Antosiyanin stabilitesinin; pH, depolama sıcaklığı, kimyasal yapısı, konsantrasyonu, ışık, oksijen, solventler, enzim varlığı, flavonoidler, proteinler ve metal iyonlarından etkilendiği bildirilmektedir (Castaneda-Ovando vd. 2009).

Degradasyon hızı yapısal özelliklerine bağlı olarak antosiyaninler arasında büyük farklılık göstermektedir. Genellikle yapıdaki hidroksil gruplarının fazla olması stabiliteyi azaltmakta iken, metil gruplarının fazla olması stabiliteyi artırmaktadır. Buna ilaveten, pelargonidin, siyanidin ya da delfinidin aglikonlarınca zengin olan antosiyaninleri içeren gıdaların rengi, malvidin ya da petunidin aglikonlarınınca zengin olan antosiyaninleri içeren gıdalara kıyasla daha duyarlıdır. Bunun, malvidin ve petunidin de reaktif hidroksil gruplarının bloke edilmiş olmasından kaynaklandığı bildirilmektedir. Diğer taraftan monoglukozit ve diglukozitlerde olduğu gibi glikozilasyonun artması stabiliteyi artırmaktadır. Hatta, bağlanan şeker grubunun tipine göre stabilitenin değiştiği de belirtilmektedir (Von Elbe ve Schwartz 1996).

Bulundukları ortamın pH değerine göre antosiyaninler farklı kimyasal şekillerde bulunabilmektedirler. pH 1'de kırmızı renkli flavilyum katyonu daha baskın olup ortama kırmızı renk hakim olmaktadır. pH değeri 2 ve 4 arasında kuinoidal formunda olup mavi renk daha baskındır. pH değeri 5 ve 6 arasında ise, yalnızca 2 adet renksiz grup gözlenmektedir. Bunlar sırasıyla karbinol psödo-baz ve çalkondur. 7'den yüksek pH değerlerinde antosiyaninler, yapılarındaki gruplara göre parçalanmaktadırlar.

pH 4 ve 6 arasında antosiyaninin, flavilium katyonu, susuz kuinoidal baz, renksiz karbinol baz ve solgun sarı renkteki çalkon olmak üzere 4 farklı grubu olduğu bildirilmektedir. Kuinoidal baz ve karbinol baz arasındaki denge flavilium katyonu aracılığıyla oluşmaktadır (Castaneda-Ovando vd. 2009).

Gıdalardaki antosiyaninlerin stabilitesi sıcaklıktan da önemli derecede etkilenmektedir. Parçalanma hızı ayrıca oksijen varlığı veya yokluğuna göre ve daha önce belirtildiği gibi pH derecesi ve yapısal özelliklerine göre değişmektedir. Genel olarak pH değerine göre stabiliteyi artıran yapısal özellikler ısıl işleme karşı da stabilitenin artmasına neden olmaktadır. Fazla miktarda hidroksil grubu içeren antosiyanidinler, metillenmiş, glikozillenmiş ya da açillenmiş antosiyanidinlere kıyasla daha az stabildirler (Von Elbe ve Schwartz 1996).

Antosiyanidin molekülünün doymamış yapıda olması moleküler okidasyona karşı duyarlı olmasına neden olmaktadır. Örneğin, uzun yıllardır sıcak dolum yapılan şişelerde tepe boşluğunda fazla oksijen kalmamasından dolayı üzüm sularında renk degradasyonunun yani rengin mordan soluk kahverengine dönüşümünün geciktiği bilinmektedir. Oksijeni uzaklaştırmanın antosiyanin rengi üzerine olumlu etkisi, antosiyanin pigmenti içeren meyve sularının azot yada vakum altında işlenmesiyle de kanıtlanmıştır (Von Elbe ve Schwartz 1996).

Su aktivitesi ile antosiyanin stabilitesinin ilişkisi üzerine çok az bilgi olmasına karşın, en yüksek stabilitenin 0.63–0.79 arasında olduğu bildrilmektedir (Von Elbe ve Schwartz 1996).

Diğer polifenollerde olduğu gibi, antosiyaninler polifenol oksidaz varlığında enzimatik olarak parçalanmaktadırlar. Dolayısıyla enzim inaktivasyonunun antosiyanin renginin stabilizasyonunda önem taşıdığı aktarılmaktadır (Patras vd. 2010).

Antosiyaninler açısından önem taşıyan bir özellik ise kopigmentasyon reaksiyonlarıdır. Kopigmentasyon, pigmentler ve diğer renksiz organik bileşiklerin ya da metal iyonlarının kompleksler oluşturması ve böylece renk yoğunluğunun değişimi ya da artması olarak tanımlanan bir olaydır (Boulton 2001). Bazı araştırmacılar antosiyaninlerin diğer bileşiklerle kopigmentasyonunun bitkilerdeki renk stabilizasyonunun başlıca mekanizması olduğunu önermektedirler. Kopigmentler genellikle renksizdirler, ancak bir antosiyanin çözeltisi ile karıştırıldığında, hiperkromik etki oluşmasına neden olan reaksiyon oluşmakta ve absorbsiyon spektrumunda (UV-Vis bölgede) bathokromik kayma oluşmaktadır. Kopigmentler; flavonoidler, amino asitler, organik asitler, nükleotidler, polisakkaritler, metaller ya da diğer bir antosiyanin olabilmektedir (Castaneda-Ovando vd. 2009).

2.3 Antioksidan Aktivite

Antioksidan aktivite mekanizmalarından en önemlisi, bunların serbest lipit radikalleri ile olan reaksiyonlarıdır. Serbest radikaller, bir atom ya da molekül yörüngesinde eşleşmemiş bir elektron içeren yüksek oranda reaktif kimyasal ürünlerdir. Vücutta doğal metabolik yollarla serbest radikaller ortadan kaldırıldığından, herhangi bir sitotoksisite ortaya çıkmamaktadır. Ancak, bu işleyişin radikaller lehine bozulduğu durumlarda bir dizi patolojik olay ortaya çıkmaktadır (Yen ve Wu 1999). Bu patolojik olaylar oksidatif stres olarak da adlandırılmaktadır. Oksidatif stres, çok reaktif olan serbest radikal türlerinin birikmesi veya serbest radikallerin biyolojik zararlarına karşı savunma mekanizmalarının yeterli olmamasıdır. Yaygın olarak bilinen serbest radikaller, reaktif oksijen türleri (ROS) olarak bilinen süperoksit anyon ($O2^{\cdot -}$) hidroksil radikali ($OH^{\cdot}$), peroksil radikali ($ROO^{\cdot}$) ve hidroperoksil radikali ($HOO^{\cdot}$)'dir (Wang vd. 2011).

Oksidatif stresin; lipit peroksidasyonu, enzimlerin inaktivasyonu ve aktivasyonu, kanser, arterosklerozis, kardiyovasküler hastalıklar, sıtma, nörodejeneratif hastalıklar,

böbrek bozuklukları, immün sistem bozukluğu, katarakt, DNA hasarı ve yaşlanmaya neden olan birçok etkileri olduğu saptanmıştır (Halliwell 1997). Vücut oksidatif stresi etkisizleştirmek için birçok savunma sistemine sahiptir. Bunlar; endojen enzimler (katalaz, glutatiyon redüktaz ve süperoksit dismutaz), endojen faktörler (glutatiyon, koenzim Q_{10}) ve besinsel faktörlerdir (β-karoten ve diğer karotenoidler, C vitamini, E vitamini, selenyum) (Temple 2000).

Serbest radikaller organizmada normal olarak meydana gelen oksidasyon ve redüksiyon reaksiyonları sırasında oluştuğu gibi (Wang vd. 2011) çeşitli dış kaynaklı etkenlerin etkisiyle de oluşabilmektedir. Serbest radikal yaratan kaynaklar; radyasyon, virüsler, güneş ışınlarının bir kısmı olan ultraviyole ışınları, X-ışınları ve gama ışınları, hava kirliliğini yaratan fosil kökenli yakıtların yanma sonundaki ürünleri, sigara dumanı, pestisitler, enfeksiyon, stres, yağ metabolizması sonunda ortaya çıkan ürünler gibi hücre metabolizmasının toksik ürünleri, bazı tahrip edici kimyasallar, haşere kontrol ilaçları ve birçok başka etkenleri içermektedir (Bolzan ve Bianchi 1997, Wang 2011).

Antioksidanlar temel (birincil veya zincir kırıcı antioksidanlar) ve ikincil (sekonder veya önleyici antioksidanlar) olarak sınıflandırılmaktadır (Andre vd. 2010). Yani, antioksidanların insan sağlığındaki başlıca etkisi radikal yakalayıcı ve zincir kırıcı mekanizmalarla ortaya çıkmaktadır. Oksijen metabolik işlemler esnasında çok daha reaktif şekilleri olan süperoksit, hidrojen peroksit, singlet oksijen ve hidroksil radikallerine çevrilebilir. Bu şekillerin tümü kısaca "aktif oksijen" olarak adlandırılmaktadır. Canlı hücrelerde, süperoksit dismutaz adlı enzim süperoksidi hidrojen perokside çevirmektedir. Hidrojen peroksit her türlü biyolojik membranı geçebilme özelliğine sahiptir. Oksijen radikalinin ve hidroksil radikalinin aşırı üretimi lipit hücre membranlarıyla etkileşme sonucu lipit peroksitleri oluşturmaktadır. Canlı hücrelerdeki hemen hemen tüm moleküllerle birleşebildiğinden hidroksil radikali çok reaktiftir. Aktif oksijenden hidroksil radikalinin oluşumu demir ve bakır gibi metal iyonlarının katalizörlüğünde gerçekleşmektedir. Bakır/H_2O_2 sisteminin proteinlere ve DNA'ya ciddi hasarlar verdiği deneysel olarak kanıtlanmıştır. Lipit peroksidasyonu, membranların işlevini yitirmesine, sonuçta hücre nekrozuna ve ölüme yol açmaktadır. Hidroksil radikalleri ise DNA'daki bazlarla etkileşerek, mutasyonlara yol açmaktadır.

Reaktif oksijen türü (ROS), eklem romatizması, katarakt ve kanser gibi kronik hastalıkların önemli bir nedenidir. Vücutta antioksidanların varlığında oksidatif strese bağlı hasarlar önemli ölçüde azalmaktadır (Başer 2003).

Antioksidanlar hidrojen atomu vericisi olarak etki göstermekte ve zincir oluşturan radikalleri daha az reaktif türlere dönüştürmektedirler. Bu şekilde oluşan antioksidan radikali, oksijen atomu ile aromatik halka üzerindeki çiftlenmemiş elektronun yer değiştirilmesiyle stabilize olmaktadır (Kahkönen vd. 1999). Antioksidan bileşiklerin antioksidatif kapasitesi çeşitli yöntemlerle belirlenebilmektedir. Bu yöntemler hidrojen transferi (HAT) ile elektron transferine (ET) dayalı yöntemler olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Elektron transferinin esas alındığı yöntemde; renkli oksidan bir bileşik (radikal) ile antioksidan maddenin redoks reaksiyonu söz konusudur. Oksidan bileşik yani radikal, antioksidandan elektron almakta ve renk değişimine uğramaktadır. Radikal rengindeki azalma, reaksiyonun sonlandığını göstermektedir. Renkteki değişim derecesi, antioksidanın konsantrasyonuyla doğru orantılıdır. Absorbanstaki değişim, antioksidan konsantrasyonuna karşı grafiğe geçirilmekte ve doğrusal bir eğri elde edilmektedir. Eğrinin eğimi antioksidanın indirgeme kapasitesini göstermektedir ve Troloks (sentetik bir antioksidan) veya gallik asit eşdeğeri olarak ifade edilmektedir. Bu yöntemler, klasik kimyasal analizdeki redoks tepkimeleri esasına dayanmaktadır. Elektron transferinin rol oynadığı yöntemler arasında toplam fenolik yöntemi olarak da bilinen FCR (Folin-Ciocelteau Reagent), Troloks eşdeğeri antioksidan kapasite (TEAC), demir iyonu indirgeyici antioksidan güç (FRAP) ve DPPH (DPPH* radikali yakalama potansiyeli) yöntemi sayılmaktadır (Huang vd. 2005).

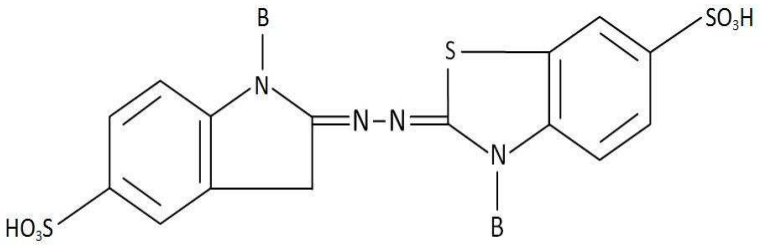
Hidrojen transferi esasına dayalı yöntemde ise serbest radikal (peroksil radikali) yapısında azo grubu bulunduran bir bileşik tarafından ısı etkisiyle oluşturulmaktadır. Bu sistemde ayrıca, floresan özellikte okside olabilir bir madde yani probe bulunmaktadır. Ortamda antioksidan bileşik olmadığı takdirde floresan özellikteki bileşik ile peroksil radikalleri reaksiyona girmekte ve floresan yoğunluğu azaltmaktadır. Ortama ilave edilen antioksidan, ortamda bulunan probe ile yarışmakta ve bu bileşiğin oksidasyonunu geciktirmekte veya önlemektedir. Hidrojen transferine dayalı yöntemler arasında toplam

radikal yakalama antioksidan parametresi (TRAP), oksijen radikali absorbans kapasitesi (ORAC) ve krosin ağartma yöntemi sayılmaktadır (Huang vd. 2005).

Bu araştırmada kullanılması nedeniyle TEAC yöntemi aşağıda daha detaylı olarak verilmiştir.

TEAC yöntemi

Bu analiz ilk olarak Miller ve Rice-Evans tarafından bildirilen ve antioksidanların $ABTS^{\cdot+}$ radikalini yakalama esasına dayanan bir metottur (Prior vd. 2005). ABTS'nin kimyasal yapısı Şekil 2.3'de görülmektedir.



Şekil 2.3 ABTS'nin kimyasal yapısı

Bu yöntem, ABTS'nin (2,2'-azinobis-(etilbenzotiazolin–6-sulfonik asit)) oksidasyonu sonucu oluşan $ABTS^{\cdot+}$ radikalinin renginin belirli bir dalga boyunda belirlenmesi ilkesine dayanmaktadır. Reaksiyon sonucu harcanan $ABTS^{\cdot+}$ miktarı, troloks eşdeğeri olarak hesaplanmakta ve sonuç "TEAC değeri" (Troloks eşdeğeri antioksidan kapasitesi) olarak ifade edilmektedir (Re vd. 1999).

$ABTS^{\cdot+}$ radikali 415, 645, 734 ve 815 nm'de maksimum absorbsiyona sahiptir. Bunlardan 415 ve 734 nm'nin birçok araştırmacı tarafından $ABTS^{\cdot+}$ radikali ve antioksidan arasındaki reaksiyonu spektrofotometrik olarak saptamak için seçildiği bildirilmektedir (Prior vd. 2005). TEAC yöntemi kolay uygulanabilir, ucuz, pH değişimlerinde stabil ve hızlı reaksiyon veriyor olmasından dolayı antioksidan

kapasitelerinin belirlenmesinde sıklıkla kullanılmaktadır (Zulueta vd. 2009). Metodun en önemli avantajı hem hidrofilik hem lipofilik bileşiklere uygulanabilir olmasıdır (Huang vd. 2005).

2.4 Depolama Süresince Oluşan Kimyasal Esmerleşme Reaksiyonları

Kimyasal esmerleşme reaksiyonları, gıdaların depolanması sırasında gelişen ve ürün kalitesini olumsuz yönde etkileyen reaksiyonlardır. Rengin esmerleşmesi özellikle kurutulmuş meyve ve sebze ile meyve sularında olumsuz değişmelere neden olmaktadır (Hodge 1953, Labuza ve Schmidl 1985).

Gıdalarda görülen başlıca enzimatik olmayan esmerleşme reaksiyonları, askorbik asit degradasyonu, karamelizasyon ve Maillard reaksiyonudur. Bunlardan en önemlisi ise Maillard reaksiyonudur. Adını glikoz ve lisin çözeltisinin birlikte ısıtılması sonucu çözelti renginin esmerleştiğini ilk kez belirleyen Fransız bilim adamı Maillard'dan alan bu reaksiyon, başta meyve suları olmak üzere pek çok gıdada rengin esmerleşmesine neden olan kompleks bir seri reaksiyondan oluşmaktadır (Eskin 1990, Jaeger vd. 2010) ve reaksiyon sonucunda arzu edilmeyen acı bir tat ve koku oluşumu yanında (Stamp ve Labuza 1983) besin değerinde kayıplar da (Gazzani vd. 1987, O'brien 1996) gözlenmektedir.

Maillard reaksiyonu 5-HMF oluşumuna sebep olmaktadır ve bu oluşum amino asitlerle reaksiyona giren indirgen şekerlerin amadori dönüşümünden sonra enolizasyona uğramalarıyla gerçekleşmektedir (Burdurlu ve Karadeniz 2003).

Maillard reaksiyonu oluşumunda rol alan başlıca maddeler indirgen şekerler ve proteinlerdeki α-amino nitrojenidir (O'brien 1996). Şekerlerin indirgen özellikte olması yani serbest aldehit yada keton grupları içermesi nitrojenle kolayca tepkimeye girmesini sağlamaktadır (Eskin 1990).

Maillard reaksiyonunda genel olarak yüksek pH değerlerinin reaksiyon hızını artırdığı bildirilmektedir (Petriella vd. 1985, Baxter 1995). Nitekim, pH değeri 10 olan bir ortamda Maillard reaksiyonunun maksimum düzeyde gerçekleştiği aktarılmaktadır (Ashoor ve Zent 1984).

Maillard reaksiyonun, sıcaklık artışına bağlı olarak da hızlandığı bildirilmekte (Stamp ve Labuza 1983, Baxter 1995) ve her 10 ºC'lik artışın Maillard reaksiyon hızını 4 misli artırdığı aktarılmaktadır (Eskin 1990). Esmerleşme üzerine sıcaklık kadar depolama süresinin de etkili olduğu ve depolama süresi arttıkça Maillard reaksiyonundan kaynaklanan esmerleşmenin de arttığı belirlenmiştir (Toribio ve Lozano 1984).

Maillard reaksiyonuna etki eden faktörlerden bir diğeri de ortamın su aktivitesi değeridir. Bu konuyla ilgili yapılan çalışmalar genel olarak düşük ve yüksek a_w değerlerindeki ortamlarda Maillard reaksiyon hızının yavaşladığını ortaya koymuştur. Düşük su aktivitesindeki gıdalarda viskozitenin artması Maillard reaksiyonu oluşumunu inhibe etmektedir. Buna karşılık yüksek su aktivitesi değerlerindeki gıdalarda substrat derişimi azalmakta ve reaksiyon hızı düşmektedir (Toribio ve Lozano 1984).

Maillard reaksiyonunda şekerlerin reaksiyona katılma öncelikleri birbirinden farklıdır ve aldozlar ketozlara kıyasla tepkimeye daha önce girmektedir (Namiki 1988). Ayrıca indergen özelliğinin fazla olması nedeniyle pentozlar heksozlara kıyasla daha öncelikli olarak reaksiyona katılmaktadırlar (Eskin 1990). Heksozlar arasında da reaksiyona katılma öncelikleri sırasında farklılıklar söz konusu olmakla birlikte bu farklılıklar ortamın pH değerine bağlı olarak değişmektedir. Örneğin pH değeri 6 olduğunda glukozun fruktozdan daha aktif olduğu; 6'dan düşük pH değerlerinde ise fruktozun glukoza kıyasla daha aktif duruma geçtiği bildirilmektedir (Buera vd. 1987). Buna karşılık glukozun fruktoza oranla daha fazla aktif olduğu birçok araştırmacı tarafından savunulmaktadır (Canellas vd. 1993, Baxter 1995). İndirgen disakkaritlerin reaksiyona katılma sırası ise monosakkaritlerden sonra gelmektedir.

Aminoasitlerden bazik olanların (lisin, β-alanin), asidik olanlara (glutamik asit) kıyasla daha kolay tepkimeye girdiği bildirilmektedir (Namiki 1988). Ayrıca aminoasitler

esmerleşmeye etkileri yönünden üç gruba ayrılmaktadır. Birinci grupta esmerleşme üzerine yüksek düzeyde etki eden lisin, glisin, triptofan ve tirozin; ikinci grupta orta düzeyde etkili olan prolin, lösin, izolösin, alanin, hidroksiprolin, finilalanin, metiyonin, valin aminoasitleriyle L-glutamin ve L-asparajin amidleri ve üçüncü grupta da esmerleşmeyi minimum düzeyde etkileyen histidin, treonin, asparatik asit, glutamik asit ile sistein yer almaktadır (Ashoor ve Zent 1984).

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

Maillard reaksiyonu sonucunda antioksidan (Lingnert ve Waller 1983, Dittrich vd. 2009) ve antimikrobiyal (Einarsson 1987) nitelikte bileşiklerin oluştuğu çalışmalara sıklıkla rastlanmaktadır. Yapılan bir çalışmada triptofan ve glukoz/fruktoz arasındaki reaksiyon sonucu oluşan Maillard reaksiyonu ürünlerinin lipit oksidasiyonuna etkisi aktif oksijen yakalama etkisi incelenmiş ve bu ürünlerin antioksidan etkiyi artırdığı belirlenmiştir (Richardson 2001).

Jöbstl vd. (2010)'un aktardığına göre, insanlar tarafından günlük alınan HMF miktarları üzerine birçok çalışma yapılmıştır. Örneğin; Ulbricht vd. (1984) tarafından yayınlanan bir çalışmada HMF miktarının günlük alım miktarı 150 mg/kişi (2.5 mg/kg vücut ağırlığı) olduğu belirtilmekteyken; Janzowski vd. (2000) tarafından, 30-60 mg (0.5-1 mg/kg vücut ağırlığı) olduğu bildirilmektedir.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1 Materyal

Araştırmada kullanılan karadut suyu ve konsantresi Göknur A.Ş'den temin edilmiştir. Numunelerin hazırlanmasına ilişkin detaylar aşağıda verilmiştir. Fabrikaya gelen karadut meyveleri, berrak meyve suyu prosesine göre işlenmiş, daha sonra vakum altında 50-70 °C sıcaklıkta düşen film evaporatör ile (Wiegand, Almanya) evapore edilmiştir. Evaporasyon sonrasında derhal 5 °C'ye soğutulan ve 65.7 °Bx olan konsantre -18 °C'de muhafaza edilmiştir.

Aynı konsantreden karadut suyu hazırlanma aşamaları ise aşağıda verilmiştir. Tanka alınan konsantre istenen briks derecesine kadar sulandırıldıktan sonra plakalı ısı değiştiricide (Rossi, İtalya) 90-95 °C'de 40-45 sn pastörize edildikten sonra 85-90 °C'de 250 mL'lik cam şişelere sıcak dolum yapıldıktan sonra kapatılmış ve soğutma tünelinde yaklaşık 35 °C'ye kadar soğutulmuştur.

Laboratuvara gelen konsantre örneği cam kavanozlara alınarak, meyve suları ise cam şişelerde olmak üzere inkübatörlerde dört farklı sıcaklıkta (5 °, 20 °, 30° ve 40 ° C'de) 8 ay süreyle depolanmış ve 1 ay aralıkla alınan örneklerde aşağıdaki analizler gerçekleştirilmiştir. Deneme 2 tekerrürlü ve 2 paralelli olarak yürütülmüştür.

3.2 Yöntem

3.2.1 Çözünür kuru madde tayini

Karadut suyu ve konsantresi örneklerinin suda çözünür kuru madde miktarları Abbe refraktometresi (NOW, Nippon Optical Work, Tokyo, Japonya) ile 20 °C sıcaklıkta belirlenmiş ve sonuçlar briks derecesi (°Bx) olarak ifade edilmiştir.

3.2.2 pH değeri tayini

Örneklerin pH değerleri, pH metre (Consort P407, Schott Gerate, Belçika) ile belirlenmiştir.

3.2.3 Titrasyon asitliği tayini

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

3.2.4 Reflektans kolorimetresi ile renk ölçümü

Örneklerin rengi, Minolta CR-300 (Osaka, Japan) reflektans kolorimetresi kullanılarak belirlenmiştir. Kolorimetre cihazı her kullanım öncesi beyaz seramik plakaya karşı standardize edilmiştir. CIE-L*a*b*renk sistemine göre; L (aydınlatma değeri), +a (kırmızı), -b (mavi), C (Chroma-renk yoğunluğu) ve h (hue-renk tonu) değerleri saptanmıştır.

3.2.5 Toplam Monomerik antosiyanin tayini

Toplam monomerik antosiyanin içeriği Giusti ve Wrolstad (2000) tarafından önerilen pH diferansiyel metoduna göre belirlenmiştir. Metodun esası, antosiyanin pigmentlerinin ortamın pH değerine bağlı olarak geri dönüşümlü değişime uğraması ve bu değişimin ise absorbans spektrumunda farklılığa neden olmasına dayanmaktadır. Nitekim, pH 1'de renkli okzonyum formu baskın iken, pH 4.5'de renksiz hemiketal formu baskındır.

Çözeltiler

pH 1 Tampon çözeltisi (potasyum klorür tampon çözeltisi): 1.86 g KCL ve 980 mL destile su bir beherde karıştırılır ve HCL ile pH değeri 1'e ayarlanır. 1 litrelik ölçü balonuna aktarılır su ile çizgisine tamamlanır.

pH 4.5 Tampon çözeltisi (sodyum asetat tampon çözeltisi): 54.43 g $CH_3CO_2Na.3H_2O$ ve yaklaşık 960 mL su bir beherde karıştırılır ve HCL ile pH değeri 1'e ayarlanır. 1 litrelik ölçü balonuna aktarılır su ile çizgisine tamamlanır.

Hazırlanan tampon çözeltileri oda sıcaklığında birkaç ay stabilitesini korumaktadır. Ancak, her kullanımdan önce pH değeri kontrol edilerek gerekli ayarlama yapılmalıdır.

İşlem

Numunelerin öncelikle maksimun absorbans verdiği dalga boyu belirlenmiştir (520 nm). Daha sonra spektrofotometrenin doğrusal ölçüm bölgesine düşecek şekilde uygun bir seyreltme yapılarak seyreltme oranı belirlenmiştir.

Numune hem pH 1.0, hem de pH 4.5 tamponları ile daha önceden belirlenen seyreltme oranında seyreltilmiş ve 15 dak bekletildikten sonra destile su ile sıfırlanan UV-VIS spektrofotometrede (Unicam, İngiltere) maksimum absorbansın elde edildiği 520 nm de ve ayrıca eğer bir bulanıklık varsa bunu düzeltmek için 700 nm dalga boyunda okumalar yapılmıştır.

Numunenin absorbansı aşağıdaki şekilde hesaplanmıştır:

$$A= (A_{520nm} - A_{700nm})_{pH1.0} -(A_{520nm} - A_{700nm})_{pH4.5}$$

Monomerik antosiyanin pigment konsantrasyonu ise aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır:

MAP(mg/L)=(A x MW X DF x 1000)/(ε x 1)

A= Numunenin absorbansı
MW= pigmentin molekül ağırlığı (siyanidin-3-glukozit için 449.2)
DF= seyreltme faktörü
ε = Molar absorbans (siyanidin-3-glukozit için 26900)
l= ışık yolu (1 cm)

3.2.6 Polimerik renk, renk yoğunluğu ve polimerik renk oranı tayini

Meyve suyu, şarap veya sulu bir ekstraktaki antosiyaninlerin degradasyon indeksi, numunenin sodyum bisülfit ile muamele edilmesinden sonra yapılan absorbans ölçümüyle belirlenebilmektedir. Antosiyanin pigmentleri bisülfit ile birleşerek renksiz sülfonik asit kompleksi oluşturmaktayken, polimerize olan antosiyanin-tanen kompleksleri bisülfit ile rengin açılması reaksiyonuna karşı oldukça dirençlidirler. Bisülfit ile muamele edilmiş numunenin 420 nm deki absorbans değeri esmerleşme indeksi olarak ele alınmaktadır. Renk yoğunluğu ise 420 nm ve maksimum dalga boylarında elde edilmiş olan absorbans değerlerinin toplamıdır. Polimerik renk ve renk yoğunluğu arasındaki oran; polimerize materyal tarafından oluşturulan renk oranını belirlemede kullanılmaktadır (Giusti ve Wrolstad 200).

Çözeltiler

Bisülfit çözeltisi: 1 gram potasyummetabisülfit ($K_2S_2O_5$), 5 mL destile suda çözülür. Çözelti günlük hazırlanmalıdır, aksi takdirde rengi sarıya dönmekte ve bu da absorbans okumalarını yani sonucu etkilemektedir.

pH 1 Tampon çözeltisi (potasyum klorür tampon çözeltisi): Monomerik antosiyanin analizinde hazırlanması verilmiştir.

İşlem

Bir önceki analizde olduğu gibi karadut suları pH 1.0 tampon çözeltisi ile uygun oranda seyreltilmiş ve bu örnekten 2.8 mL lik miktarlar alınarak 2 ayrı küvete pipetlenmiştir. Bir küvete 0.2 mL bisülfit çözeltisi ilave edilirken, diğerine 0.2 mL destile su ilave edilmiş ve 15 dakika dengeye ulaşması beklenmiştir. Her iki küvetin okumaları destile su ile sıfırlanmış UV-VIS spektrofotometrede (Unicam, İngiltere) 420 nm, 520 nm (λviz-max) ve 700 nm dalga boyunda yapılmış ve renk yoğunluğu aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır.

$$\text{Renk yoğunluğu} = [(A_{420\ nm} - A_{700\ nm}) + (A_{520nm} - A_{700\ nm})] \times DF$$

DF= Seyreltme faktörü

Bisülfit ile muamele edilen örneğin polimerik rengi ise aşağıdaki formüle göre belirlenmiştir.

$$\text{Polimerik renk} = [(A_{420\ nm} - A_{700\ nm}) + (A_{520nm} - A_{700\ nm})] \times DF$$

DF= Seyreltme faktörü

Bu her iki bulgudan yararlanılarak, polimerik renk oranı ise aşağıdaki eşitlikten hesaplanmıştır.

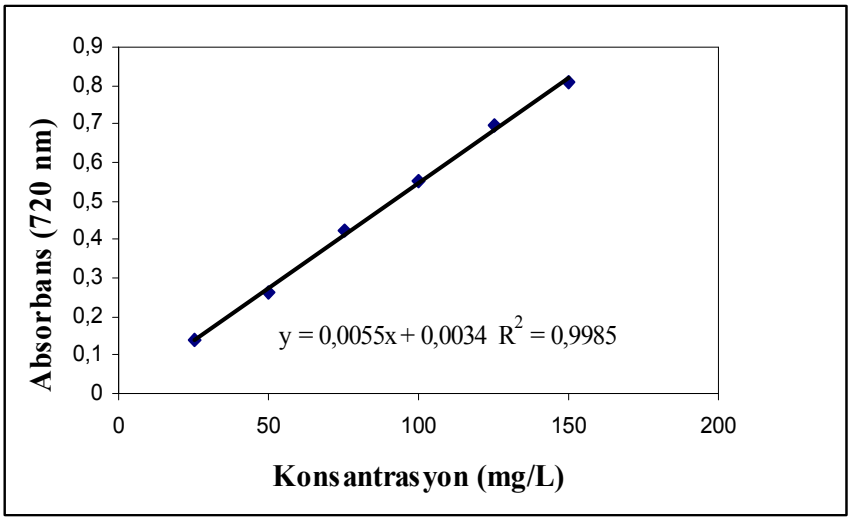
$$\text{Polimerik renk oranı} = \text{Polimerik renk} / \text{renk yoğunluğu} \times 100$$

3.2.7 Toplam fenolik madde tayini

Karadut suyu ve konsantresi örneklerinin toplam fenolik madde miktarları, Kaur ve Kapoor (2002) tarafından önerilen spektrofotometrik yönteme göre belirlenmiştir. Yöntemin prensibi, fenolik bileşiklerin bazik ortamda Folin-Ciocelteau çözeltisi ile mavi renk oluşturmasına dayanmaktadır (Tanner ve Brunner 1979).

Örnekler ilk olarak belli oranlarda seyreltilmiştir. Analiz için 0.5 mL seyreltilmiş örnek üzerine 7 mL damıtık su ile 0.5 mL Folin-Ciocalteu çözeltisi ilave edilip karıştırılmış ve

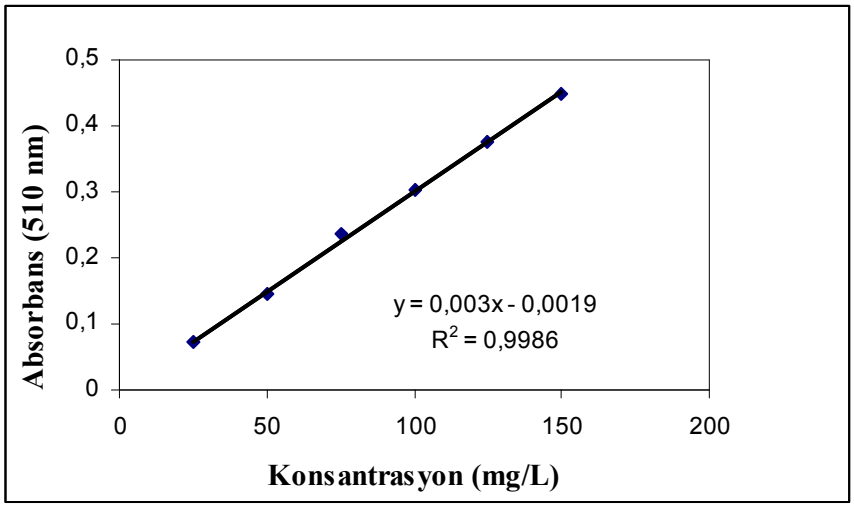
3 dk bekletilmiştir. Daha sonra 2 mL % 20'lik Na_2CO_3 çözeltisi ilave edilip 25 °C su banyosunda 1 saat bekletilen örneklerin absorbans değerleri UV-VIS spektrofotometrede (Unicam, İngiltere) 720 nm dalga boyunda okunmuştur. Toplam fenolik madde sonuçları gallik asit üzerinden hesaplanmış ve bu amaçla 25-150 mg/L konsantrasyon aralığında hazırlanan standart çözeltilerden gallik asit standart eğrisi çizilmiştir (Şekil 3.1).



Şekil 3.1 Standart gallik asit eğrisi

3.2.8 Flavonoid madde tayini

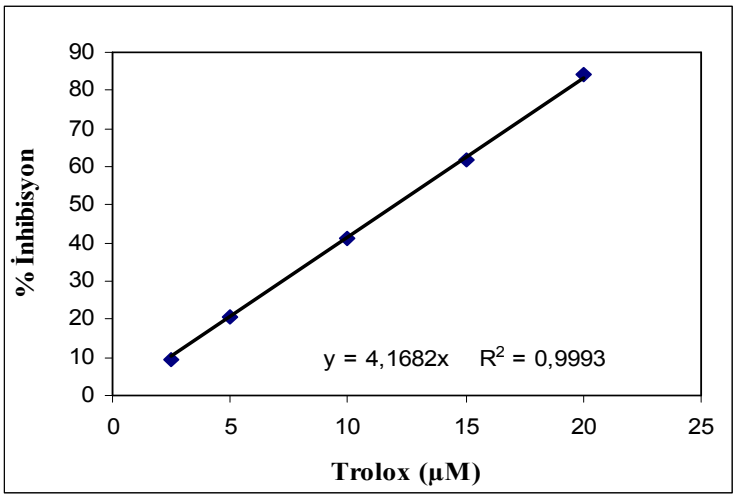
Örneklerin flavonoid madde miktarları Zhishen vd. (1999) ve Dewanto vd. (2002) tarafından önerilen yönteme göre spektrofotometrik olarak belirlenmiştir. Örnekler ilk olarak belli oranlarda seyreltilmiştir. Analiz için 1 mL seyreltilmiş örnek üzerine 5 mL damıtık su ve 0.3 mL %5'lik $NaNO_2$ çözeltisi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



Şekil 3.2 Standart kateşin eğrisi

3.2.9 Antioksidan aktivite analizi

Örneklerin antioksidan aktiviteleri Re vd. (1999) tarafından önerilen Troloks eşdeğeri antioksidan kapasite (TEAC) yöntemine göre belirlenmiştir. Bu yöntemin esası; 2,2'-azinobis(3-etilbenzothiazolin-6-sülfonik asit) (ABTS) ile potasyum persülfatın ($K_2S_2O_8$) oksidasyon reaksiyonu sonucu oluşturulan ABTS radikali katyonunun (ABTS*+), ortama ilave edilen antioksidan maddelerle inhibisyonuna dayanmaktadır. Antioksidan aktivite 734 nm dalga boyunda 6 dk boyunca mavi/yeşil renge sahip olan radikalin indirgenerek absorbans değerindeki azalma ile belirlenmektedir. Farklı konsantrasyonlardaki standart Troloks (6-hydroxy-2,5,7,8-tetramethychroman-2-carboxylic acid) çözeltilerinden hazırlanan inhibisyon eğrisi Şekil 3.3'de gösterilmektedir. Örneklerin antioksidan aktivite değerleri µmol Troloks/100g cinsinden ifade edilmiştir.



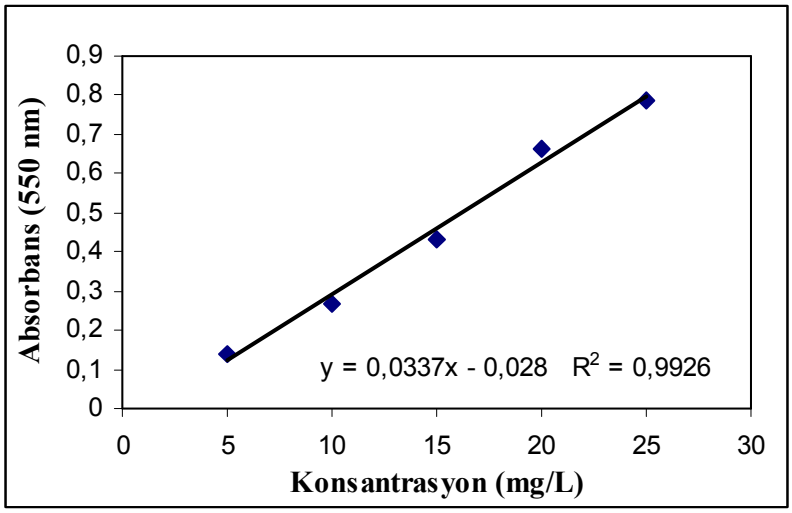
Şekil 3.3. $ABTS^{*+}$ radikalinin Troloks standardına ait % inhibisyon eğrisi

3.2.10 Hidroksimetil furfural (HMF) tayini

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

HMF analizinde; meyve sularından 10 mL, konsantrelerden ise 1 g örnek behere alınmış ve kırmızı turnusol kağıdının maviye dönüşmesini sağlayacak kadar sodyumbikarbonat ($NaHCO_3$) ilave edilerek ortam pH'sı alkali hale getirilmiştir. Sonra saf suyla 100 mL'ye tamamlanmış ve kaba filtre kağıdından süzülmüştür.

İki ayrı tüpe 2 şer mL filtrat, 5 er mL p-toluidin ve tüplerin birincisine 1 mL saf su diğerine de 1 mL barbitürik asit ilave edilmiştir. Şahit olan birinci tüp ile örneği temsil eden ikinci tüpün absorbansları 550 nm'de okunduktan sonra aradaki fark HMF miktarlarının belirlenmesinde kullanılmıştır. Standart HMF eğrisi Şekil 3.4'de görülmektedir.



Şekil 3.4 Standart HMF eğrisi

3.2.11 Tepkime kinetiğinin hesaplanması

Karadut suyu ve konsantresi örnekleri 8 ay boyunca depolanmış ve depolama süresince gerçekleşen antosiyanin parçalanmasının birinci dereceden, HMF oluşumunun ise sıfırıncı dereceden reaksiyon kinetiğine göre gerçekleştiği saptanmıştır (Labuza ve Riboh 1982).

3.2.12 Aktivasyon enerjisinin hesaplanması

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

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

k: Reaksiyon hız sabiti

k_0: Frekans faktörü

E_a: Reaksiyonun aktivasyon enerjisi (J mol^{-1})

R: Gaz sabiti (8.314 j mol^{-1} K^{-1})

T: Mutlak sıcaklık (°K)

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

3.2.13 Q_{10} ve $t_{½}$ değerlerinin hesaplanması

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

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

k_1: Reaksiyonun T_1 sıcaklığındaki hızı

k_2: Reaksiyonun T_2 sıcaklığındaki hızı

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

$$t_{½} = \ln 2/k$$

$t_{½}$: Yarılanma süresi

k : Hız sabiti

3.2.14 İstatistiksel analiz

Tüm analizler 2 tekerrürlü olarak yapılmış ve sonuçlar aritmetik ortalama ± ortalamanın standart hatası şeklinde verilmiştir. Karadut suyu ve konsantresinde belirlenen toplam monomerik antosiyanin, renk yoğunluğu, polimerik renk, HMF, toplam fenolik madde, flavonoid madde, antioksidan aktivite ve renk parametreleri (L*, a*, b*, C, h) faktöriyel düzeyde varyans analizi tekniği ile değerlendirilmiştir. Ortalamalar arasındaki farklılıklar Duncan çoklu karşılaştırma testi ile belirlenmiştir.

Toplam monomerik antosiyanin bakımından toplanan veriler varyans analizinin ön şartlarını yerine getirmediği için varyans analizi ve Duncan çoklu karşılaştırma yöntemi Box-Cox metodu ile transforme edilmiş verilere uygulanmıştır. Varyans analizi sonucu depolama sıcaklığı ile süresi arasındaki interaksiyonun önemli olduğunu göstermiştir. Bu sebeple her bir sıcaklıkta süreler ve her bir sürede sıcaklıklar karşılaştırılmıştır.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1 Karadut Suyu ve Konsantresinin Farklı Sıcaklıklarda Depolanması Süresince Bazı Genel Özelliklerinin Değişimi

Sekiz ay süreyle 5°, 20°, 30° ve 40 °C'de depolanan karadut suyu ve konsantrelerinin pH, °Bx ve titrasyon asitliği değerleri depolama süresince önemli bir değişim göstermemiştir.

Karadut suyunda depolama başlangıcında 3.91 olan pH değeri 8 ay sonunda 5°, 20°, 30° ve 40° C sıcaklıklarda sırasıyla 3.91, 3.89, 3.88 ve 3.85 olarak belirlenmiştir. Konsantrede ise 3.29 olan pH değeri aynı sıcaklıklarda depolama sonunda sırasıyla 3.29, 3.28, 3.27 ve 3.24 olarak saptanmıştır.

Ercişli ve Orhan (2008) Türkiye'nin Kuzeydoğu Anadolu bölgesinde yetiştirilen karadut meyvelerinde pH değerlerinin 3.43–3.66 arasında olduğunu, yine Ercişli ve Orhan (2007) tarafından yapılan bir başka çalışmada beyaz, kırmızı ve karadut meyve çeşitlerinde pH değerinin sırasıyla 5.6, 4.04 ve 3.52 olduğu bildirilmektedirler.

Karadut suyunda depolama başlangıcında ° Bx değeri 15.15 iken, konsantrede 65.7 olarak belirlenmiştir. Depolama sonunda meyve suyu ve konsantrede sırasıyla % 0–0.66 ve % 0.08 – 0.88'lik bir azalma gözlenmiştir.

Ercişli ve Orhan (2007) beyaz, kırmızı ve karadut meyvelerinde °Bx değerini sırasıyla 20.04, 15.9 ve 16.7 olarak belirlemişlerdir. Ercişli ve Orhan (2008) tarafından karadut meyvesinde yapılan başka bir çalışmada ise karadutun ° Bx değerinin 14.30 – 19.35 arasında değişim gösterdiği bildirilmektedir.

Bu çalışmada kullanılan örneklerin pH ve °Bx değerlerinin diğer araştırma bulgularıyla uyumlu olduğu görülmektedir.

Titrasyon asitliği değerleri ise 100 mL'de g sitrik asit cinsinden karadut suyunda 0.26 iken depolama sonunda da aynı değerde bulunmuştur. Konsantrelerde ise başlangıçta 2.69 g/100 mL olan titrasyon asitliği 8 ay depolama sonunda 5°, 20°, 30° ve 40 °C'lerde sırasıyla 2.64, 2.71, 2.78 ve 2.84 g sitrik asit/100 mL olarak belirlenmiştir.

Özgen vd. (2009) karadutun titrasyon asitliğinin 1.59-2.88 g sitrik asit/100 mL ve kırmızı dutun titrasyon asitliğinin ise 0.36-1.04 g sitrik asit/100 mL olduğunu aktarmaktadırlar. Liu vd. (2004) ise kırmızı ve karadut meyvelerinin titrasyon asitliğinin sitrik asit cinsinden 1.07–7.36 g/L olduğunu bildirmektedirler.

Araştırma bulguları, Liu vd (2004)'nin bulguları ile uyumlu iken diğer araştırma bulgularından (Elmacı ve Altuğ 2002, Özgen vd. 2009) daha düşüktür.

4.2 Karadut Suyu ve Konsantresinin Farklı Sıcaklıklarda Depolanması Süresince Toplam Fenolik Madde İçeriğindeki Değişim

Karadut suyu ve konsantresinin farklı sıcaklıklarda depolanması süresince toplam fenolik madde içeriğindeki değişim sırasıyla Çizelge 4.1 ve 4.2'de verilmiştir. Sekiz ay boyunca karadut suyu ve konsantresinin toplam fenolik madde miktarının azaldığı görülmektedir.

Karadut suyunun depolama başlangıcındaki toplam fenolik madde değerleri 5°, 20°, 30° ve 40 °C sıcaklıklarda sırasıyla 1350, 1347.5, 1350 ve 1348.8 mg GAE/L olarak saptanmış olup, depolama sonundaki değerler aynı sıcaklıklarda sırasıyla 1341.9, 1318.1, 1298.1 ve 1204.4 mg GAE/L olarak belirlenmiştir. Fenolik madde içeriğinde gözlenen azalmaya sürenin etkisi 5 °C'de önemli görülmezken, 20 °C'de 5. aydan itibaren, 30 °C ve 40 °C'de ise 2. aydan itibaren istatistiksel açıdan önemli bulunmuştur ($p<0.01$).

Karadut konsantresinin depolama başlangıcındaki toplam fenolik madde değerleri ise 5°, 20°, 30° ve 40°C sıcaklıklarda sırasıyla 9484.3, 9474.3, 9382.5 ve 9441.1 mg GAE/kg olarak saptanmış olup, depolama sonundaki değerler 5°, 20°, 30° ve 40 °C sıcaklıklarda

sırasıyla 9393.1, 9312.5, 9172.4 ve 8818.0 mg GAE/kg olarak saptanmıştır. Fenolik madde içeriğinde gözlenen azalmaya sürenin etkisi 5 °C'de önemli görülmezken, 30 °C'de 5. aydan itibaren 20° ve 40 °C'de ise 2. aydan itibaren istatistiksel açıdan önemli bulunmuştur ($p<0.01$).

Çizelge 4.1 Farklı sıcaklıklarda depolanan karadut suyunda depolama süresince toplam fenolik madde içeriğindeki değişim (mg GAE/L)

Depolama	Sıcaklık (°C)							
(ay)	5		20		30		40	
0	1350.0 ±2.50	A* a**	1347.5±5.00	A a	1350.0±7.50	A a	1348.8±1.25	A a
1	1346.9±0.63	A a	1346.9±3.13	A a	1348.8±1.25	A a	1347.5±1.25	A a
2	1350.0±2.50	A a	1345.6±1.88	AB a	1339.4±0.63	BC b	1333.1±0.63	C b
3	1346.9±1.88	A a	1340.0±0.00	A ab	1340.6±0.63	A ab	1315.0±1.25	B c
4	1348.1±0.63	A a	1338.8±0.00	A ab	1318.8±0.00	B cd	1 289.4±1.88	C d
5	1349.4±4.38	A a	1334.4±1.88	B bc	1322.5±2.50	C c	1275.0±1.25	D e
6	1347.5±1.25	A a	1333.8±0.00	B bc	1310.6±3.13	C de	1245.0±1.25	D f
7	1347.5±1.25	A a	1325.0±0.00	B cd	1306.3±3.75	C ef	1220.6±3.13	D g
8	1341.9±3.13	A a	1318.1±1.88	B d	1298.1±0.63	C f	1204.4 ±0.63	D h
% değişim	-0.6		-2.18		-3.84		-10.71	

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

**: Aynı sütünda yer alan farklı küçük harfler depolama süresince farkın önemli olduğunu göstermektedir ($p \leq 0.01$)

Çizelge 4.2 Farklı sıcaklıklarda depolanan karadut konsantresinde depolama süresince toplam fenolik madde içeriğindeki değişim (mg GAE/kg)

Depolama	Sıcaklık (°C)							
(ay)	5		20		30		40	
0	9484.3±30.0	A* a**	9474.3±20.0	A a	9382.5±19.9	A a	9441.1±39.9	A a
1	9414.4±30.0	A a	9434.3±40.0	A ab	9357.6±24.9	A a	9396.2±15.0	A ab
2	9451.2±15.4	A a	9365.0±41.7	AB bc	9353.8±19.3	AB a	9331.8±53.8	B bc
3	9429.3±39.5	A a	9363.2±19.9	AB bc	9299.4±30.9	BC ab	9244.8±22.2	C c
4	9409.5±29.5	A a	9313.5±0.10	AB c	9289.4±8.79	B ab	9130.3±3.03	C d
5	9432.5±10.8	A a	9319.9±6.80	B c	9219.6±66.1	B bc	8986.9±7.18	C e
6	9446.9±11.5	A a	9313.9±8.84	B c	9233.1±31.3	B bc	8949.2±13.0	C e
7	9428.5±7.34	A a	9358.9±24.9	A bc	9153.5±7.60	B c	8930.0±13.5	C e
8	9393.1±11.9	A a	9312.5±26.5	A c	9172.4±23.0	B c	8818.0±3.75	C f
% değişim	-0.96		-1.71		-2.24		-6.6	

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

**: Aynı sütünda yer alan farklı küçük harfler depolama süresince farkın önemli olduğunu göstermektedir ($p \leq 0.01$)

Depolama sonunda en fazla kayıp karadut suyu ve konsantresinde sırasıyla % 10.71 ve % 6.6 ile 40°C'de depolanan örneklerde belirlenmiş olup, istatistiksel olarak diğer sıcaklıklara göre önemli farklılık göstermektedir.

Karadutun toplam fenolik içeriği ile ilgili sınırlı sayıda araştırma bulunmaktadır. Bae ve Suh (2007) Kore'deki 5 farklı dut çeşidinin toplam fenolik madde içeriğinin 959.9–2570.4 µg GAE/g arasında değişim gösterdiğini bildirmektedir. Karadutun toplam fenolik içeriği 1422 mg GAE/100 g olarak bildirilmekteyken (Ercişli ve Orhan 2007) bir başka çalışmalarında aynı araştırmacılar tarafından (Ercişli ve Orhan 2008) 1943-2237 mg GAE/100 g arasında değişim gösterdiği aktarılmaktadır. Özgen vd. (2009) ise karadutta toplam fenolik madde miktarının 1766–3488 µg GAE/g arasında, kırmızı dutta ise 1005–2388 µg GAE/g arasında değiştiğini belirlemişlerdir.

Karadut sularındaki toplam fenolik madde bulgularının diğer araştırma bulgularıyla uyumlu olduğu görülmektedir.

Diğer kırmızı renkli bazı meyve sularında fenolik madde miktarlarına ilişkin Piljac-Zegarac vd. (2009) tarafından yapılan bir çalışmada toplam fenolik madde değerleri Frenk üzüm suyu için 1309.6–1972.5 arasında, kızılcık suyu için 1452.7–1855.8 arasında, yabanmersini suyu için 1663.7–2145.8 arasında değiştiği belirlenmiştir.

Depolama sırasında diğer meyve sularında fenolik madde miktarının artması (Piljac-Zegarac vd. 2009) ve azalmasına (Klimczak vd. 2007) ilişkin bazı araştırmalar bulunmaktadır. Portakal sularının 4 ay süreyle 18 °, 28 ° ve 38 °C'de depolanmaları sonunda toplam fenolik madde miktarında sırasıyla % 7, % 11 ve % 20'lik bir azalma olduğu bildirilmektedir (Klimczak vd. 2007). Depolama süresince fenolik maddelerdeki bu azalmanın; fenolik maddelerin polimerizasyonundan (Wang vd. 2000, Pacheco-Palencia ve Talcott 2010) kaynaklandığı bildirilmektedir.

Karadut suyu ve konsantresinin depolama süresince toplam fenolik madde miktarındaki değişim grafikleri EK 1 (Şekil 1, 2)'de görülmektedir.

4.3 Karadut Suyu ve Konsantresinin Farklı Sıcaklıklarda Depolanması Süresince Toplam Flavonoid Madde İçeriğindeki Değişim

Karadut suyu ve konsantresinin farklı sıcaklıklarda depolanması süresince toplam flavonoid madde içeriğindeki değişim sırasıyla Çizelge 4.3 ve 4.4'de görülmektedir. Buna göre depolama süresiyle karadut suyu ve konsantresinin toplam flavonoid madde miktarının arttığı görülmektedir. Karadut suyu ve konsantresindeki toplam flavonoid madde miktarındaki değişim için yapılan varyans analizi sonucunda depolama süresi ile sıcaklık arasındaki interaksiyon istatistiksel açıdan önemli bulunmuştur ($p<0.01$).

Karadut suyundaki toplam flavonoid madde miktarı depolama başlangıcında 5°, 20°, 30 °C'lerde 587.50 mg kateşin/L ve 40 °C'de 588.34 mg kateşin/L olup, karadut konsantresinde ise depolama başlangıcındaki flavonoid madde miktarı 5°, 20°, 30° ve 40 °C sıcaklıklarda sırasıyla 3457.7, 3448.7, 3476.4, 3475.7 mg kateşin/kg olarak belirlenmiştir.

Karadut suyunun 8 ay depolama sonundaki toplam flavonoid değerleri 5°, 20°, 30° ve 40°C sıcaklıklarda sırasıyla 586.66, 593.34, 599.16 ve 636.66 mg kateşin/L olarak, karadut konsantresinin ise aynı sıcaklıklarda sırasıyla 3493.4, 3580.3, 3663.9 ve 3736.5 mg kateşin/kg olarak belirlenmiştir. En fazla artış karadut suyu ve konsantresinde sırasıyla % 8.21 ve % 7.5 ile 40 °C'de depolanan örneklerde izlenmiştir.

Ercişli ve Orhan (2007) tarafından beyaz, kırmızı ve karadut meyvelerinde yapılan bir araştırmada toplam flavonoid içeriğinin sırasıyla 29, 219 ve 276 mg QE/100 g olduğu belirlenmiştir.

Greyfurt sularının başlıca toplam flavonoidlerinin 60 günlük depolamada değişimini inceleyen bir çalışmada; depolama sonunda bazı toplam flavonoidlerin (neohesperedin, hesperidin ve naringenin) miktarının azaldığı, bazılarının ise (poncirin) depolama sonunda % 30 artış gösterdiği bildirilmektedir (Igual vd. 2011).

Karadut suyu ve konsantrelerinin depolama süresince toplam flavonoid madde miktarındaki değişim grafikleri EK1 (Şekil 3, 4)'de görülmektedir.

Çizelge 4.3 Farklı sıcaklıklarda depolanan karadut suyunda depolama süresince toplam flavonoid madde içeriğindeki değişim (mg kateşin/L)

Depolama (ay)	Sıcaklık (°C)											
	5			20			30			40		
0	587.50±0.83	A*	a**	587.50±7.50	A	a	587.50±2.50	A	cd	588.34±1.67	A	f
1	585.42±1.25	A	a	587.50±0.83	A	a	585.41±2.09	A	d	591.67±0.00	A	f
2	586.25±2.08	B	a	587.09±2.09	B	a	590.00±0.83	AB	bcd	595.84±0.84	A	ef
3	586.25±2.08	B	a	588.75±2.92	B	a	592.09±2.08	B	abcd	600.00±0.83	A	de
4	587.08±1.25	B	a	589.17±0.00	B	a	593.33±0.00	B	abc	604.58±1.25	A	d
5	587.08±1.25	C	a	590.00±0.00	BC	a	595.00±0.00	B	abc	614.58±1.25	A	c
6	587.50±0.00	C	a	591.67±0.00	BC	a	597.50±0.83	B	ab	625.41±0.42	A	b
7	587.09±2.09	C	a	592.50±0.83	BC	a	597.91±2.08	B	ab	630.84±0.84	A	ab
8	586.66±0.84	C	a	593.34±1.66	BC	a	599.16±0.84	B	a	636.66 ±0.84	A	a
% değişim	-0.14			0.99			1.98			8.21		

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

**: Aynı sütünda yer alan farklı küçük harfler depolama süresince farkın önemli olduğunu göstermektedir (p□0.01)

Çizelge 4.4 Farklı sıcaklıklarda depolanan karadut konsantresinde depolama süresince toplam flavonoid madde içeriğindeki değişim (mg kateşin/kg)

Depolama (ay)	Sıcaklık (°C)											
	5			20			30			40		
0	3457.7±41.5	A*	a**	3448.7±58.2	A	b	3476.4±33.3	A	d	3475.7±16.6	A	f
1	3457.7±8.29	A	a	3452.8±4.15	A	b	3484.7±0.00	A	cd	3529.5±4.14	A	ef
2	3462.7±4.10	B	a	3503.2±4.84	B	ab	3539.0±19.7	AB	bcd	3587.1±3.57	A	de
3	3483.9±17.8	B	a	3536.6±24.9	AB	ab	3564.1±5.67	AB	bc	3600.6±45.4	A	cde
4	3456.4±4.23	C	a	3496.3±11.6	BC	ab	3560.5±22.3	B	bcd	3643.5±12.7	A	bcd
5	3479.8±1.37	C	a	3513.3±1.98	BC	ab	3570.4±15.7	B	bc	3656.0±20.2	A	abcd
6	3478.4±6.15	C	a	3544.5±3.31	BC	a	3591.6±1.18	B	ab	3684.7±26.7	A	abc
7	3486.7±26.8	C	a	3569.2±3.40	B	a	3612.5±27.9	B	ab	3709.5±10.2	A	ab
8	3493.4±9.36	C	a	3580.3±33.5	B	a	3663.9±8.65	A	a	3736.5±4.53	A	a
% değişim	1.03			3.82			5.39			7.5		

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

**: Aynı sütünda yer alan farklı küçük harfler depolama süresince farkın önemli olduğunu göstermektedir (p□0.01)

4.4 Karadut Suyu ve Konsantresinin Farklı Sıcaklıklarda Depolanması Süresince Toplam Monomerik Antosiyanin Düzeyindeki Değişim

Karadut suyu ve konsantresinin farklı sıcaklıklarda depolanması süresince antosiyanin içeriğindeki değişim sırasıyla Çizelge 4.5 ve 4.6'da verilmiştir.

Karadut suyunun antosiyanin içeriği depolama başlangıcında 5°, 20°, 30° ve 40 °C'de sırasıyla 23.38, 23.13, 23.3 ve 23.13 mg/L olarak, konsantresinin ise 5°, 20°, 30° ve 40 °C'de sırasıyla 234.84, 235.86, 233.96 ve 235 mg/kg olarak belirlenmiştir. Karadutun antosiyanin içeriği ile ilgili sınırlı sayıda araştırma bulunmaktadır.

Özgen vd. (2009) toplam monomerik antosiyanin miktarının karadutta 253–830 µg cy-3-glu/g arasında, kırmızı dutta 3-200 µg cy-3-glu/g arasında değişim gösterdiğini belirlemişlerdir. Bae ve Suh (2007) 5 farklı beyaz dut çeşidinde toplam antosiyanin miktarının 137.3–2057.3 µg/g arasında değişim gösterdiğini bildirmektedir. Liu vd. (2004) ise dut meyvelerinin toplam antosiyanin miktarının 147.68–2725.46 mg cy-3-glu/L aralığında değişim gösterdiğini saptamışlardır.

Çizelge 4.5 Farklı sıcaklıklarda depolanan karadut suyunda depolama süresince toplam monomerik antosiyanin değişimi (mg/L)

Depolama	**Sıcaklık (°C)**			
(ay)	**5**	**20**	**30**	**40**
0	23.38±0.17 A* a**	23.13±0.09 A a	23.3±0.26 A a	23.13±0.25 A a
1	22.88±0.17 A a	22.92±0.04 A a	22.17±0.29 B b	20.25±0.29 C b
2	23.26±0.13 A a	23.21±0.17 A a	18.08±0.13 B c	16.87±0.09 C c
3	23.09±0.13 A a	22.71±0.25 A a	16.53±0.25 B d	15.32±0.29 C d
4	23.59±0.04 A a	21.38±0.26 B b	16.33±0.13 C de	12.65±0.13 D e
5	23.01±0.13 A a	20.37±0.25 B c	15.74±0.04 C e	8.64±0.04 D f
6	23.00±0.21 A a	19.96±0.00 B c	13.74±0.30 C f	8.19±0.09 D f
7	23.55±0.00 A a	18.25±0.13 B d	13.28±0.17 C f	7.39±0.04 D g
8	22.92±0.04 A a	16.70±0.00 B e	11.86±0.00 C g	5.89±0.05 D h
% değişim	-1.97	-27.78	-49.09	-74.56

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

**: Aynı sütünda yer alan farklı küçük harfler depolama süresince farkın önemli olduğunu göstermektedir (p□0.01)

Çizelge 4.6 Farklı sıcaklıklarda depolanan karadut konsantresinde depolama süresince toplam monomerik antosiyanin değişimi (mg/kg)

Depolama (ay)	Sıcaklık (°C)											
	5			20			30			40		
0	234.84±1.82	A*	ab**	235.86±4.10	A	a	233.96±1.66	A	a	235.00±0.81	A	a
1	235.89±0.41	A	ab	195.59±1.65	B	b	165.51±1.24	C	b	122.38±0.41	D	b
2	233.43±0.41	A	b	175.45±4.52	B	c	118.64±0.83	C	c	82.53±1.22	D	c
3	237.54±0.41	A	ab	152.03±3.29	B	d	99.56±2.49	C	d	41.06±2.85	D	d
4	249.70±13.9	A	a	153.66±0.36	B	d	48.56±0.91	C	fg	18.30±1.22	D	f
5	235.29±0.51	A	ab	123.54±2.13	B	e	59.26±0.11	C	e	26.88±0.89	D	e
6	232.39±1.75	A	b	109.61±3.58	B	f	50.20±0.91	C	f	17.11±0.87	D	f
7	232.16±2.03	A	b	102.22±1.37	B	f	42.80±0.08	C	g	7.33±0.02	D	g
8	231.88±0.97	A	b	76.70±1.38	B	g	25.20±1.32	C	h	4.42±0.55	D	h
% değişim	-1.26			-64.48			-89.23			-98.12		

*: Aynı satırda yer alan farklı büyük harfler depolama sıcaklığına göre farkın önemli olduğunu göstermektedir ($p \leq 0.01$).
**: Aynı sütünda yer alan farklı küçük harfler depolama süresince farkın önemli olduğunu göstermektedir ($p \leq 0.01$)

Perez-Gregorio (2011) toplam antosiyanin miktarını karadut meyvelerinde 2300-3000 mg/kg arasında belirlemiştir. Ancak bulunan bu değerin diğer çalışmalardaki bulgulara kıyasla çok yüksek olduğunu bildirmektedir. 3 farklı karadut çeşidinde yapılan bir çalışmada Mavromournia çeşidinin ham aşamada iken 0.4 mg/100g FW toplam antosiyanin içerdiği ancak olgunlaşmayla miktarının arttığı diğer iki çeşidin antosiyanin içeriğinin ise çok düşük olduğu ve 0.1–0.8 mg/100g FW arasında değiştiği bildirilmektedir (Gerasopoulos ve Stavroulakis 1997).

Araştırmada kullanılan karadut sularında toplam monomerik antosiyanin miktarının meyvede belirlenen değerlerden çok daha düşük olduğu görülmektedir. Antosiyaninlerin ısıl işlem koşullarına duyarlı olması dolayısıyla konsantreye işleme ve konsantreden tekrar meyve suyunun hazırlanması aşamalarında parçalandığı düşünülmektedir.

Karadut suyu ve konsantresinin 8 ay depolanması sonunda toplam antosiyanin miktarının karadut suyunda 5°, 20°, 30° ve 40 °C sıcaklıklarda sırasıyla % 1.97, % 27.78, % 49.09 ve % 74.56 kayba uğradığı saptanmış olup, karadut konsantresinde ise 5°, 20°, 30° ve 40 °C sıcaklıklarda sırasıyla % 1.26, % 64.48, % 89.23 ve % 98.12 kayba

uğradığı saptanmıştır. Karadut suyunda toplam monomerik antosiyanin değişimi depolama süresi dikkate alındığında 5 °C'de önemli görülmezken, 20 °C'de 4. ay, 30 °C ve 40 °C'de ise 1. aydan itibaren istatistiksel açıdan önemli bulunmuştur ($p<0.01$). Karadut konsantresinde saptanan bu azalmanın 5 °C dışında bütün sıcaklıklar için 1. aydan itibaren önemli olduğu belirlenmiştir ($p<0.01$). Antosiyanin miktarındaki en az fazla kaybın sırasıyla % 74.56 ve % 98.12 ile 40 °C'de depolanan karadut suyu ve konsantrelerinde olduğu görülmektedir. Beklendiği gibi, depolama süresi ve sıcaklığın artması ile toplam monomerik antosiyaninin parçalandığı görülmektedir.

Karadut suyu ve konsantresinin depolama süresince monomerik antosiyaninlerin değişim grafikleri EK1 (Şekil 5, 6)'de görülmektedir.

4.4.1 Karadut suyu ve konsantresinde depolama süresince toplam monomerik antosiyanin parçalanma kinetiği

Karadut suyu ve konsantresi örneklerinin 8 ay boyunca farklı sıcaklıklarda depolanması sonucu gerçekleşen antosiyanin parçalanma reaksiyonunun birinci dereceden reaksiyon kinetiğine göre gerçekleştiği belirlenmiştir. Antosiyanin parçalanmasına ait kinetik parametrelerin hesaplanmasında kullanılan denklemler Çizelge 4.7'de görülmektedir. Antosiyanin parçalanma reaksiyonlarının birinci dereceden tepkime kinetiğine göre geliştiği birçok çalışmada da bildirilmektedir (Cemeroğlu vd. 1994, Garzon ve Wrolstad 2002, Wang ve Xu 2007, Alighourchi ve Barzegar 2009, Verbeyst 2010, Torres vd. 2011).

Çizelge 4.7 Antosiyanin parçalanmasına ait denklemler

Örnek	Sıcaklık (°C)	Birinci dereceden reaksiyona ait denklem	Determinasyon katsayısı (R^2)
Meyve Suyu	20	y = -0.0167x + 1.3882	0.8450
	30	y = -0.0343x + 1.3529	0.9605
	40	y = -0.0757x + 1.3804	0.9887
Konsantre	20	y = -0.0549x + 2.3596	0.9830
	30	y = -0.1101x + 2.3270	0.9770
	40	y = -0.2021x + 2.3264	0.9806

Karadut suyu ve konsantresinde antosiyanin parçalanmasına ait aktivasyon enerjisi değerleri sırasıyla 57.62 kj mol^{-1} ve 49.75 kj mol^{-1} olarak belirlenmiştir.

Karadut suyu ve konsantresinde antosiyanin parçalanmasına ait Q_{10} ve $t_{1/2}$ değerleri Çizelge 4.8'de verilmiştir. Karadut suyu örneklerinde 20°-30 °C, 30°-40 °C ve 20°-40 °C'ler için Q_{10} değerleri sırasıyla 2.05, 2.21 ve 2.13 olarak, karadut konsantresi örneklerinde ise bu değerler sırasıyla 2.01, 1.84 ve 1.92 olarak saptanmıştır. Sıcaklığın her 10 ºC artmasıyla reaksiyon hızının yaklaşık olarak 2 kat arttığı görülmektedir.

Karadut sularında antosiyanin parçalanmasına ilişkin yarılanma süreleri ise 20°, 30° ve 40 °C'lerde sırasıyla 18.02, 8.77 ve 3.98 ay, konsantrelerde ise 5.48, 2.73 ve 1.49 ay olarak bulunmuştur. Buna göre antosiyaninlerin konsantrelerde daha hızlı parçalandıkları görülmektedir. Böğürtlen suyu ve konsantresinin 5°, 25° ve 35 °C'de 2 ay süreyle depolanmasında antosiyanin degradasyonunun 1. dereceden reaksiyon kinetiğine göre geliştiği ve aktivasyon enerjisinin sırasıyla 65.06 kj mol^{-1} ve 75.5 kj mol^{-1} olduğu belirlenmiştir (Wang ve Xu 2007). Cemeroğlu vd. (1994) vişne sularının 60º, 70º ve 80 ºC'deki antosiyanin parçalanmasına ait yarılanma sürelerini sırasıyla 54.3, 22.5 ve 8.1 saat olarak belirlemişlerdir. 37 °C'de depolanan ahududu pulpunda birinci dereceden tepkime kinetiğine göre gelişen antosiyanin degradasyonuna ilişkin aktivasyon enerjisi ise 12.45 kcal mol^{-1} olarak belirlenmiştir (Ochoa vd 1999).

Çizelge 4.8 Antosiyanin parçalanmasına ait Q_{10} ve $t_{1/2}$ değerleri

Örnek	Parametre	Sıcaklık (°C)	Değer
Meyve Suyu	Q_{10}	20-30	2.05
		30-40	2.21
		20-40	2.13
	$t_{1/2}$ (ay)	20	18.02
		30	8.77
		40	3.98
Konsantre	Q_{10}	20-30	2.01
		30-40	1.84
		20-40	1.92
	$t_{1/2}$ (ay)	20	5.48
		30	2.73
		40	1.49

Karadut suyu ve konsantresinin farklı sıcaklıklarda depolanması süresince antosiyanin parçalanmasına ait Arrhenius grafiği EK2 (Şekil 1, 2)'de verilmiştir.

4.5 Karadut Suyu ve Konsantresinin Farklı Sıcaklıklarda Depolanması Süresince Renk Yoğunluğu Düzeyindeki Değişim

Karadut suyu ve konsantresinin renk yoğunluğu düzeyinin depolama süresince değişimi sırasıyla Çizelge 4.9 ve 4.10'da verilmiştir. Buna göre depolama süresiyle karadut suyu ve konsantresinin renk yoğunluğunun azaldığı görülmektedir.

Renk yoğunluğu değişimi için yapılan varyans analizi sonucunda yalnızca karadut konsantresi için depolama süresi ile sıcaklık arasındaki interaksiyon istatistiksel açıdan önemli bulunmuştur ($p<0.01$). Karadut suyunun depolama başlangıcındaki renk yoğunluğu düzeyleri 5°, 20°, 30° ve 40 °C'de sırasıyla 5.83, 5.82, 5.84 ve 5.84 olarak saptanmış olup, karadut konsantresinde ise depolama başlangıcındaki renk yoğunluğu düzeyleri 5°, 20°, 30° ve 40°C sıcaklıklarda sırasıyla 64.15, 64.0, 63.85 ve 63.17 olarak belirlenmiştir.

Karadut suyunun 8 ay depolama sonundaki renk yoğunluğu değerleri 5°, 20°, 30° ve 40°C'de sırasıyla 5.69, 5.47, 5.29 ve 5.01olup, karadut konsantresinde ise depolama sonundaki renk yoğunluğu düzeyleri 5°, 20°, 30° ve 40 °C sıcaklıklarda sırasıyla 62.18, 58.07, 55.30 ve 51.30 olarak belirlenmiştir. Karadut suyunda 8 ay depolama sonucunda renk yoğunluğunda 5 °C'de % 2.4, 20 °C'de % 6.01, 30 °C'de % 9.43 ve 40 °C'de % 14.22 azalma saptanmıştır. Karadut konsantresinde ise 5 °C'de % 3.08, 20 °C'de % 9.27, 30 °C'de % 13.39 ve 40 °C'de % 18.79 azalma saptanmıştır.

Çizelge 4.9 Farklı sıcaklıklarda depolanan karadut suyunda depolama süresince renk yoğunluğunun değişimi

Depolama	**Sıcaklık (°C)**			
(ay)	**5**	**20**	**30**	**40**
0	5.83±0.02	5.82±0.01	5.84±0.01	5.84±0.01
1	5.81±0.01	5.73±0.02	5.69±0.00	5.60±0.00
2	5.78±0.00	5.63±0.02	5.63±0.01	5.54±0.01
3	5.81±0.01	5.65±0.03	5.58±0.00	5.50±0.01
4	5.72±0.01	5.57±0.00	5.50±0.02	5.32±0.01
5	5.63±0.00	5.49±0.02	5.26±0.01	5.06±0.00
6	5.69±0.00	5.49±0.01	5.37±0.00	5.19±0.00
7	5.69±0.02	5.45±0.02	5.33±0.02	5.07±0.00
8	5.69±0.01	5.47±0.03	5.29±0.02	5.01±0.01
% değişim	-2.4	-6.01	-9.43	-14.22

Çizelge 4.10 Farklı sıcaklıklarda depolanan karadut konsantresinde depolama süresince renk yoğunluğu değişimi

Depolama	**Sıcaklık (°C)**			
(ay)	**5**	**20**	**30**	**40**
0	64.15±0.40 A* a**	64.00±0.30 A a	63.85±0.40 A a	63.17±0.35 A a
1	63.85±0.25 A ab	63.43±0.48 AB ab	63.95±0.10 A a	62.23±0.20 B ab
2	63.88±0.18 A ab	63.20±0.20 AB ab	62.45±0.00 BC b	61.58±0.40 C b
3	63.55±0.25 A ab	62.75±0.25 A ab	61.28±0.18 B bc	59.98±0.35 C c
4	62.14±0.15 A c	61.31±0.53 AB c	60.72±0.56 B cd	59.07±0.07 C c
5	63.37±0.20 A abc	61.41±0.24 B c	59.55±0.70 C d	57.28±0.22 D d
6	62.62±0.10 A bc	61.14±0.09 B c	59.53±0.02 C d	55.52±0.26 D e
7	62.62±0.10 A bc	62.62±0.44 A b	57.99±0.57 B e	57.48±0.28 B d
8	62.18±0.35 A c	58.07±0.10 B d	55.30±0.24 C f	51.30±0.07 D f
% değişim	-3.08	-9.27	-13.39	-18.79

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

**: Aynı sütünda yer alan farklı küçük harfler depolama süresince farkın önemli olduğunu göstermektedir (p□0.01)

Karadut suyu ve konsantresinin depolama süresince renk yoğunluğu düzeylerinin değişim grafikleri EK1 (Şekil 7, 8)'de görülmektedir.

4.6 Karadut Suyu ve Konsantresinin Farklı Sıcaklıklarda Depolanması Süresince Polimerik Renk Düzeyindeki Değişim

Karadut suyu ve konsantresinin polimerik renk miktarının depolama süresince değişimi sırasıyla Çizelge 4.11 ve 4.12'de verilmiştir. Buna göre depolama süresiyle karadut suyu ve konsantresinin polimerik renk düzeyinin arttığı görülmektedir. Polimerik rengin artması antosiyaninlerin degrade olduğunun bir diğer göstergesidir.

Polimerik renk değişimi için yapılan varyans analizi sonucunda depolama süresi ile sıcaklık arasındaki interaksiyon istatistiksel açıdan önemli bulunmuştur ($p<0.01$). Karadut suyunun depolama başlangıcındaki polimerik renk düzeyleri 4.84 olarak saptanmış olup, karadut konsantresinde ise depolama başlangıcındaki polimerik renk değerleri 5°, 20°, 30° ve 40 °C sıcaklıklarda sırasıyla 52.13, 52.08, 52.41 ve 52.99 olarak belirlenmiştir.

Karadut suyunun 8 ay depolama sonundaki polimerik renk değerleri 5°, 20°, 30° ve 40 °C'de sırasıyla 5.20, 5.34, 5.46 ve 5.84 mg/L olup, karadut konsantresinde ise depolama sonundaki polimerik renk miktarı 5°, 20°, 30° ve 40 °C sıcaklıklarda sırasıyla 55.79, 61.68, 66.00 ve 71.69 olarak belirlenmiştir. Karadut suyunun depolama süresi dikkate alındığında 5 °C'de 4. aydan itibaren, 20 °C'de 3. aydan, 30 °C'de 2. aydan, 40 °C'de ise 1. aydan itibaren polimerik renk artışının istatistiksel açıdan önemli olduğu saptanmıştır ($p<0.01$). Karadut konsantresinde saptanan artışın ise 5° ve 20 °C sıcaklıklar için 3. aydan, 30 °C'de 2. aydan ve 40 °C'de ise 1. aydan itibaren önemli olduğu belirlenmiştir ($p<0.01$). Polimerik renk miktarındaki en az fazla artış sırasıyla % 20.66 ve % 35.28 ile 40 °C'de depolanan karadut suyu ve konsantrelerinde olduğu görülmektedir.

Choi vd. (2002) 4.5 °C'de 7 hafta süreyle depolanan kan portakalı sularında polimerik rengin arttığını bildirmektedirler. Polimerik renkte gözlenen bu artışın antosiyaninlerin diğer fenolik bileşiklerle kondensasyonundan kaynaklandığı aktarılmaktadır (Monagas vd. 2005).

Karadut suyu ve konsantresinin depolama süresince polimerik renk düzeyinin değişim grafikleri EK1 (Şekil 9, 10)'de görülmektedir.

Çizelge 4.11 Farklı sıcaklıklarda depolanan karadut suyunda depolama süresince polimerik renk değişimi

Depolama (ay)	Sıcaklık (°C)											
	5			20			30			40		
0	4.84±0.01	A*	e**	4.84±0.01	A	f	4.84±0.01	A	f	4.84±0.02	A	ı
1	4.85±0.00	AB	e	4.85± 0.02	AB	ef	4.84±0.01	B	f	4.89±0.02	A	h
2	4.85±0.00	C	e	4.87±0.00	BC	ef	4.90±0.01	AB	e	4.94±0.01	A	g
3	4.87±0.00	C	e	4.89±0.01	C	e	4.99±0.02	B	d	5.16±0.01	A	f
4	4.92±0.01	D	d	5.14±0.02	C	d	5.20±0.01	B	c	5.37±0.03	A	e
5	4.93±0.01	C	d	5.20±0.01	B	c	5.24±0.01	B	c	5.54±0.01	A	d
6	5.01±0.01	D	c	5.26±0.01	C	b	5.39±0.00	B	b	5.62±0.01	A	c
7	5.14±0.01	D	b	5.32±0.02	C	a	5.42±0.02	B	ab	5.79±0.00	A	b
8	5.20±0.02	D	a	5.34±0.02	C	a	5.46±0.00	B	a	5.84±0.02	A	a
% değişim	7.44			10.34			12.93			20.66		

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

**: Aynı sütünda yer alan farklı küçük harfler depolama süresince farkın önemli olduğunu göstermektedir (p□0.01)

Çizelge 4.12 Farklı sıcaklıklarda depolanan karadut konsantresinde depolama süresince polimerik renk değişimi

Depolama (ay)	Sıcaklık (°C)											
	5			20			30			40		
0	52.13±0.35	A*	f**	52.08±0.35	A	f	52.41±0.05	A	g	52.99±0.25	A	h
1	52.47±0.05	BC	f	52.13±0.20	C	f	53.29±0.18	B	g	54.88±0.05	A	g
2	52.27±0.05	C	f	53.03±0.05	C	f	55.24±0.03	B	f	56.66±0.03	A	f
3	53.80±0.33	C	de	54.68±0.10	C	e	57.33±0.08	B	de	59.48±0.25	A	e
4	54.76±0.37	D	cd	56.21±0.02	C	d	58.18±0.08	B	d	61.14±0.34	A	d
5	53.81±0.10	D	e	57.49±0.73	C	c	60.12±0.12	B	c	63.63±0.11	A	c
6	55.47±0.05	D	bc	59.11±0.23	C	b	62.69±0.07	B	b	66.25±0.19	A	b
7	54.20±0.30	D	e	57.10±0.20	C	c	59.26±0.36	B	c	62.50±0.10	A	d
8	55.79±0.08	D	b	61.68±0.30	C	a	66.00±0.14	B	a	71.69±0.50	A	a
% değişim	7.03			18.43			25.93			35.28		

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

**: Aynı sütünda yer alan farklı küçük harfler depolama süresince farkın önemli olduğunu göstermektedir (p□0.01)

4.7 Karadut Suyu ve Konsantresinin Farklı Sıcaklıklarda Depolanması Süresince Antioksidan Aktivite Düzeyindeki Değişim

Karadut suyu ve konsantresinin antioksidan aktivite düzeyinin depolama süresince değişimi sırasıyla Çizelge 4.13 ve 4.14'da verilmiştir. Buna göre depolama süresiyle karadut suyu ve konsantresinin antioksidan aktivitelerinin azaldığı görülmektedir.

Karadut suyunun depolama başlangıcındaki antioksidan aktivite düzeyleri 5°, 20°, 30° ve 40 °C'de sırasıyla 336.24, 337.12, 337.27 ve 336.64 µmol TE/100 g olarak saptanmış olup, 8 ay depolama sonundaki antioksidan aktivite değerleri aynı sıcaklıklarda sırasıyla 319.88, 312.37, 298.37 ve 282.73 µmol TE/100 g olarak belirlenmiştir. Karadut suyunun antioksidan aktivitesinde belirlenen azalma depolama süresi dikkate alındığında 5 °C'de yalnızca 8. aydan, 20 °C'de 4. aydan itibaren, 30 °C'de 2. aydan ve 40 °C'de ise 1. aydan itibaren önemli bulunmuştur ($p<0.01$).

Karadut konsantresinde ise depolama başlangıcındaki antioksidan aktivite düzeyleri 5°, 20°, 30° ve 40°C sıcaklıklarda sırasıyla 3099.4, 3094.1, 3086.9 ve 3101.6 µmol TE/100 g olarak saptanmış olup, depolama sonundaki antioksidan aktivite düzeyleri 5°, 20°, 30° ve 40 °C sıcaklıklarda sırasıyla 2960.8, 2580.7, 2313.5 ve 2060.4 µmol TE/100 g olarak belirlenmiştir. Karadut konsantresinin 30 °C ve 40 °C'lerde 2. aydan, 20 °C'de 3. aydan ve 5 °C'de ise 6. aydan itibaren antioksidan düzeyindeki azalmanın önemli olduğu saptanmıştır ($p<0.01$).

Karadutun antioksidan aktivitesi ile ilgili çalışmalar sınırlıdır. Özgen vd. (2009) karadut meyvesinin TEAC yöntemine göre antioksidan aktivitesinin 6.8–14.4 µmol TE/g arasında değişim gösterdiğini bildirmektedir. Ercişli ve Orhan (2008) tarafından yapılan bir çalışmada ise karadut genotiplerinin antioksidan aktivitesinin %63–76 arasında değişim gösterdiği BHA ve BHT standartlarına kıyasla daha düşük olduğu bildirilmektedir.

Karadut sularındaki antioksidan aktivite düzeyleri Özgen vd. (2009) tarafından belirlenen bulgulara kıyasla daha düşüktür. Bunun; antosiyanin konsantrasyonunun çalışılan meyve sularında daha düşük olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Çizelge 4.13 Farklı sıcaklıklarda depolanan karadut suyunda depolama süresince antioksidan aktivite düzeyindeki değişim (µmol TE/100g)

Depolama (ay)	Sıcaklık (°C)			
	5	**20**	**30**	**40**
0	336.24±0.00 A* a**	337.12±0.00 A a	337.27±0.00 A a	336.64±0.00 A a
1	336.25±0.09 A a	334.70±0.94 A ab	335.04±1.72 A a	326.81±0.75 B b
2	336.56±0.11 A a	335.93±0.32 A ab	328.94±0.70 B b	321.78±0.66 C c
3	337.24±0.67 A a	332.39±1.62 B abc	325.68±1.03 C bc	313.77±0.42 D d
4	336.00±0.68 A a	331.37±0.56 B bc	323.89±1.19 C c	307.15±2.10 D e
5	334.75±0.96 A a	329.07±1.69 B c	318.99±0.39 C d	300.66±1.39 D f
6	332.69±1.20 A a	327.61±1.14 B c	314.05±0.75 C e	293.92±1.36 D g
7	333.32±1.91 A a	320.26±3.69 B d	301.89±0.69 C f	288.63±0.86 D h
8	319.88±0.76 A b	312.37±0.84 B e	298.37±0.93 C f	282.73±1.36 D ı
% değişim	-4.87	-7.34	-11.53	-16.01

*: Aynı satırda yer alan farklı büyük harfler depolama sıcaklığına göre farkın önemli olduğunu göstermektedir (p□0.01).
**: Aynı sütünda yer alan farklı küçük harfler depolama süresince farkın önemli olduğunu göstermektedir (p□0.01)

Çizelge 4.14 Farklı sıcaklıklarda depolanan karadut konsantresinde depolama süresince antioksidan aktivite düzeyindeki değişim (µmol TE/100g)

Depolama (ay)	Sıcaklık (°C)			
	5	**20**	**30**	**40**
0	3099.4±0.00 A* a**	3094.1±0.00 A a	3086.9±0.00 A a	3101.6±0.00 A a
1	3083.4±1.59 A a	3062.8±3.87 A a	3033.4±2.26 A a	2960.9±9.49 B a
2	3076.4±16.1 A a	3048.1±9.27 A a	2966.3±16.5 B b	2843.4±10.1 C b
3	3053.9±15.2 A ab	2983.9±32.7 B b	2883.1±0.02 C c	2690.3±8.94 D c
4	3050.5±21.9 A ab	2901.7±2.14 B c	2753.2±1.96 C d	2567.2±5.11 D d
5	3036.2±10.4 A ab	2842.3±2.40 B c	2666.0±26.3 C e	2428.5±31.0 D e
6	2993.7±1.23 A bc	2751.6±42.0 B d	2578.3±8.89 C f	2304.3±10.4 D f
7	2949.5±5.71 A c	2639.8±12.9 B e	2434.8±1.24 C g	2172.7±6.90 D g
8	2960.8±9.72 A c	2580.7±29.9 B e	2313.5±13.3 C h	2060.4±1.47 D h
% değişim	-3.98	-15.74	-23.73	-30.41

*: Aynı satırda yer alan farklı büyük harfler depolama sıcaklığına göre farkın önemli olduğunu göstermektedir (p□0.01).
**: Aynı sütünda yer alan farklı küçük harfler depolama süresince farkın önemli olduğunu göstermektedir (p□0.01)

Farklı meyvelerin antioksidan aktivite düzeylerinin belirlenmesine ilişkin birçok araştırma bulunmaktadır. Mezadri vd. (2008) tarafından acerola meyvesinde yapılan bir çalışmada antioksidan aktivitenin TEAC yöntemine göre 2.03–91.76 (mmol/L) olduğu bildirilmektedir. Tehranifar vd. (2010) tarafından yirmi nar çeşidinde yapılan bir çalışmada ise antioksidan aktivitenin troloksa kıyasla % 15.59 – 40.72 arasında inhibisyon gösterdiği belirlenmiştir.

Fang vd. (2009) ticari böğürtlen sularının antioksidan aktivitesinin ABTS yöntemine göre 769 – 2174 TEAC mg/L arasında olduğunu aktarmaktadırlar. Garcia-Alonso vd. (2004) farklı meyvelerde antioksidan aktivitenin ABTS yöntemine göre böğürtlende 192 µmol/g, yabanmersininde 187 µmol/g, çilekte ise 163 µmol/g olduğunu bildirilmektedir.

Karadut suyu ve konsantresinin depolama süresince antioksidan aktivite düzeylerinin değişim grafikleri EK1 (Şekil 11, 12)'de görülmektedir.

4.8 Karadut Suyu ve Konsantresinin Farklı Sıcaklıklarda Depolanması Süresince HMF Oluşumu

Karadut suyu ve konsantresinin 5°, 20°, 30° ve 40°C sıcaklıklarda 8 ay depolanması süresince HMF oluşumu incelenmiş ve elde edilen bulgular sırasıyla Çizelge 4.15 ve 4.16'da verilmiştir. HMF miktarının depolama sıcaklığı ve süresine bağlı olarak önemli düzeyde arttığı görülmektedir.

Karadut suyunun depolama başlangıcında 5°, 20°, 30° ve 40 °C sıcaklıklarda sırasıyla 45.7, 45.85, 45.7 ve 45.99 mg/L olan HMF miktarı, 8 ay süren depolama sonunda 5°, 20°, 30° ve 40 °C sıcaklıklarda sırasıyla 46.96, 57.2, 76.34 ve 124.41 mg/L değerlerine, karadut konsantresinin ise depolama başlangıcında 5°, 20°, 30° ve 40 °C sıcaklıklarda sırasıyla 93.22, 93.28, 94.69 ve 93.21 mg/kg olan HMF miktarı, 8. ay sonunda 5°, 20°, 30° ve 40 °C sıcaklıklarda sırasıyla 93.28, 177.44, 369.65 ve 1215.7 mg/kg değerlerine ulaşmıştır. Bu değişmelere sıcaklığın etkisi incelendiğinde karadut suyu ve

konsantrelerinin her ikisinde de bütün sıcaklıklarda 1. aydan itibaren önemli derecede artış olduğu görülmektedir ($p<0.01$).

Çizelge 4.15 Farklı sıcaklıklarda depolanan karadut suyunda depolama süresince HMF oluşumu (mg/L)

Depolama (ay)	Sıcaklık (°C)			
	5	**20**	**30**	**40**
0	45.70±0.00 A* a**	45.85±0.15 A g	45.70±0.60 A h	45.99±0.30 A ı
1	46.59±0.30 C a	47.40±0.37 C ef	48.82±0.60 B g	51.26±0.52 A h
2	45.85±0.15 C a	46.59±0.30 C fg	49.56±0.15 B g	61.20±0.52 A g
3	45.77±0.22 C a	46.29±0.15 C fg	53.34±0.08 B f	71.36±0.00 A f
4	46.37±0.23 D a	48.15±0.23 C e	54.97±0.37 B e	80.94±0.67 A e
5	46.29±0.15 D a	50.15±0.30 C d	59.94±0.15 B d	87.83±0.00 A d
6	46.22±0.08 D a	52.16±0.08 C c	61.72±0.30 B c	98.29±0.52 A c
7	46.29±0.15 D a	54.97±0.07 C b	71.74±0.23 B b	118.10±0.30 A b
8	46.96±0.08 D a	57.20±0.38 C a	76.34±0.23 B a	124.41±0.08 A a
% değişim	2.75	24.76	67.05	170.49

*: Aynı satırda yer alan farklı büyük harfler depolama sıcaklığına göre farkın önemli olduğunu göstermektedir ($p\leq0.01$).

**: Aynı sütünda yer alan farklı küçük harfler depolama süresince farkın önemli olduğunu göstermektedir ($p\leq0.01$)

Çizelge 4.16 Farklı sıcaklıklarda depolanan karadut konsantresinde depolama süresince HMF oluşumu (mg/kg)

Depolama (ay)	Sıcaklık (°C)			
	5	**20**	**30**	**40**
0	93.22±1.48 A* a**	93.28±1.48 A d	94.69±2.96 A i	93.21±4.44 A i
1	92.48±0.74 C a	94.03±0.74 C d	116.88±1.48 B h	247.08±4.44 A h
2	93.00±0.76 C a	95.47±0.46 C d	176.11±2.64 B g	360.29±7.31 A g
3	93.68±1.50 C a	95.82±0.17 C d	206.72±0.12 B f	508.13±4.96 A f
4	94.03±0.84 C a	99.57±0.26 C d	287.64±3.96 B e	751.30±2.06 A e
5	93.52±1.66 D a	111.98±1.65 C c	326.72±0.39 B d	873.50±1.09 A d
6	93.52±1.66 D a	131.87±0.95 C b	348.75±1.20 B c	989.94±4.37 A c
7	94.03±0.84 D a	159.31±0.71 C a	359.40±2.19 B b	1177.2±1.55 A b
8	93.28±1.57 D a	167.44±3.01 C a	369.65±2.23 B a	1215.7±4.41 A a
% değişim	0.06	79.50	290.38	1204.26

*: Aynı satırda yer alan farklı büyük harfler depolama sıcaklığına göre farkın önemli olduğunu göstermektedir ($p\leq0.01$).

**: Aynı sütünda yer alan farklı küçük harfler depolama süresince farkın önemli olduğunu göstermektedir ($p\leq0.01$)

Depolama süresince HMF oluşumunun Maillard reaksiyonundan kaynaklandığı birçok çalışmada da bildirilmektedir (Benjakul vd. 2005; Gerrard 2006; Rufian-Henares vd. 2009; Capuano ve Fogliano 2011).

Karadut suyu ve konsantresinin depolama süresince HMF oluşumunun grafikleri EK1 (Şekil 13, 14)'de görülmektedir.

4.8.1 Karadut suyu ve konsantresinde depolama süresince HMF oluşum kinetiği

Karadut suyu ve konsantresi örneklerinde 8 ay depolama süresince HMF oluşumu incelenmiş ve örneklerin her ikisinde de HMF oluşumunun sıfırıncı dereceden reaksiyon kinetiğine göre gerçekleştiği belirlenmiştir. HMF oluşumuna ait kinetik parametrelerin hesaplanmasında kullanılan denklemler Çizelge 4.17'de görülmektedir. HMF oluşumuna ait aktivasyon enerjisi ve Q_{10} değerleri ise Çizelge 4.18'de verilmiştir. HMF oluşum reaksiyonlarının sıfırıncı dereceden (Hidalgo ve Pompei 2000, Jousse vd. 2002), birinci dereceden (Sancho vd. 1992, Burdurlu vd. 2006) ve ikinci dereceden (Shallenberger ve Mattick 1983) kinetiğe göre gerçekleştiğine ilişkin çalışmalar bulunmaktadır.

Çizelge 4.17 Karadut suyu ve konsantresinde HMF oluşumuna ait denklemler

Örnek	Sıcaklık (°C)	Sıfırıncı dereceden reaksiyona ait denklem	Determinasyon katsayısı (R^2)
Meyve Suyu	20	y = 1.407x + 44.182	0.8724
	30	y = 3.524x + 43.312	0.9585
	40	y = 10.080x + 41.833	0.9851
Konsantre	20	y = 9.690x + 77.767	0.8184
	30	y = 38.211x + 101.220	0.9485
	40	y = 148.420x + 97.036	0.9898

Karadut suyu ve konsantresinde HMF oluşumuna ait aktivasyon enerjileri sırasıyla 75.06 kj mol^{-1} ve 104.11 kj mol^{-1} olarak saptanmıştır. Karadut suyu örneklerinde HMF oluşumuna ait 20°-30°C, 30°-40°C ve 20°-40°C'ler için Q_{10} değerleri sırasıyla 2.51, 2.86 ve 2.68 olarak saptanmıştır. Karadut konsantresi örneklerinde ise HMF oluşumuna ait 20°-30°C, 30°-40°C ve 20°-40°C'ler için Q_{10} değerleri sırasıyla 3.94, 3.88 ve 3.91 olarak belirlenmiştir. Konsantre ve meyve suyu örneklerinde HMF oluşumunda en fazla artışın sıcaklığın 20 ºC'den 30 ºC'ye arttırılmasıyla meydana geldiği görülmektedir.

Çizelge 4.18 HMF oluşumuna ait E_a ve Q_{10} değerleri

Örnek	E_a (kj mol^{-1})	Q_{10}		
		20-30 °C	30-40 °C	20-40 °C
Meyve suyu	75.06	2.51	2.86	2.68
Konsantre	104.11	3.94	3.88	3.91

Model bir sistemde HMF oluşumunun 0. dereceden reaksiyona göre geliştiği ve aktivasyon enerjisinin 110–180 kj mol^{-1} arasında değiştiği bildirilmektedir (Carabasa-Giribet ve Ibarz-Ribas 2000). Ananas suyunun ısıl işlemi sırasında HMF oluşumunun 0. dereceden reaksiyona göre gerçekleştiği ve aktivasyon enerjisinin 29.4 kj mol^{-1} olduğu bildirilmektedir (Rattanathanalerk vd. 2005).

Karadut suyu ve konsantrelerinde HMF ile polimerik renk arasında önemli pozitif bir korelasyon (sırasıyla r=0.873, 0.632) bulunurken, HMF ile toplam monomerik antosiyanin arasında önemli negatif korelasyon (sırasıyla r= -0.928, -0.759) belirlenmiştir ($p<0.01$). Bu da depolama süresince antosiyanin polimerizasyonuna ilaveten kimyasal esmerleşme reaksiyonlarının arttığını göstermektedir. Diğer taraftan HMF ile antioksidan aktivite arasında saptanan önemli negatif (meyve suyunda r= -0.935, konsantrede r= -0.860) korelasyonlar literatürdeki bulgulardan farklılık göstermektedir. Nitekim, Yılmaz ve Toledo (2005) HMF oluşumu ile antioksidan aktivite arasında pozitif bir ilişki olduğunu bildirmektedir.

Karadut suyu ve konsantresinin farklı sıcaklıklarda depolanması süresince HMF oluşumuna ait Arrhenius grafiği EK 2 (Şekil 7, 8)'de verilmiştir.

4.9 Karadut Suyunun Farklı Sıcaklıklarda Depolanması Süresince Renk Değerindeki Değişim

Karadut suyu ve konsantresinin rengi reflekans kolorimetresi kullanılarak belirlenmiş ve L*, a*, b*, C, h değerlerine ilişkin değişim EK3'de verilmiştir.

Karadut suyundaki renk parametrelerinin değişimi için yapılan varyans analizi sonucunda depolama süresi ile sıcaklık arasındaki interaksiyon istatistiksel açıdan önemli bulunmuştur ($p<0.01$).

L* parametresi depolama başlangıcında 5°, 20°, 30° ve 40°C sıcaklıklarda sırasıyla 20.29, 20.33, 20.34 ve 20.30 iken 8 ay depolanması sonunda 5°, 20°, 30° ve 40°C sıcaklıklarda sırasıyla 20.50, 20.79, 20.85 ve 21.52 olarak belirlenmiştir. L değerindeki azalmanın bütün sıcaklıklarda 1. aydan itibaren süreye göre önemli olduğu saptanmıştır ($p<0.01$). Depolama sonunda 40°C'deki örneklerin L değerinin 5°, 20° ve 30 °C'de depolanan örneklere kıyasla önemli düzeyde yüksek olduğu belirlenmiştir ($p<0.01$).

a* parametresi depolama başlangıcında 5°, 20°, 30° ve 40 °C sıcaklıklarda sırasıyla 2.04, 2.00, 1.89 ve 1.85 iken 8 ay depolanması sonunda 5°, 20°, 30° ve 40 °C'de sırasıyla 1.81, 1.72, 1.80 ve 1.93 olarak belirlenmiştir ve depolama sonundaki değişimlerin istatistiksel olarak önemli olduğu saptanmıştır ($p<0.01$). Bu değişime sıcaklığın etkisi incelendiğinde; 8 aylık depolama sonunda sıcaklığa göre önemli bir değişim gözlenmemiştir ($p<0.01$).

b* parametresi depolama başlangıcında 5°, 20°, 30° ve 40 °C sıcaklıklarda sırasıyla -0.65, -0.64, -0.66 ve -0.66 iken 8 ay depolanması sonunda 5°, 20°, 30° ve 40 °C'de sırasıyla -0.57, -0.65, -0.36 ve -0.32 olarak belirlenmiş ve depolama sonunda gözlenen artışın başlangıç değerine göre 30° ve 40 °C'de önemli düzeyde farklı olduğu saptanmıştır ($p<0.01$).

Renk yoğunluğunu ifade eden C parametresinde ise depolama başlangıcında 5°, 20°, 30° ve 40 °C sıcaklıklarda sırasıyla 2.13, 2.10, 1.99 ve 1.96 iken 8 ay depolanma sonunda 1.89, 1.85, 1.83 ve 1.95 olarak belirlenmiştir. Tüm sıcaklıklarda azalma gözlenmiştir. Ancak bu azalma hem sıcaklık hem de süreye göre istatistiksel olarak önemli bulunmamıştır ($p>0.01$).

h parametresi depolama başlangıcında 5°, 20°, 30° ve 40 °C sıcaklıklarda sırasıyla 342.90, 342.20, 341.60 ve 340.35 değerinde iken 8 ay depolanması sonunda 5º, 20º, 30º ve 40 ºC'lerde sırasıyla 342.50, 338.80, 348.85 ve 350.85 olarak belirlenmiştir. Depolama sonunda 30° ve 40 °C'deki değişim istatistiksel olarak önemli iken, 5° ve 20 °C'deki değişim önemli bulunmamıştır. Depolama sıcaklığı incelendiğinde 30° ve 40 °C'deki değişimin 5° ve 20 °C'ye göre önemli düzeyde farklı olduğu saptanmıştır ($p<0.01$).

4.10 Antioksidan Aktiviteyle Biyoaktif Bileşenler Arasındaki Korelasyon

Karadut suyu ve konsantresindeki başlıca antioksidan aktiviteye sahip olan ve bu çalışmada incelenen toplam fenolik madde, flavonoid ve toplam monomerik antosiyanin olduğundan antioksidan aktiviteyle bu bileşikler arasındaki ilişki değerlendirilmiştir. Hesaplanan korelasyon katsayıları Çizelge 4.19'de görülmektedir.

Meyve suyundaki antioksidan aktivite ile monomerik antosiyanin arasında ($r=0.956$) ve toplam fenolik madde arasında ($r=0.933$) önemli pozitif bir ilişki, flavonoid ile arasında negatif ($r=-0.896$) önemli bir ilişki saptanmıştır ($p<0.01$).

Benzer şekilde konsantrede de antioksidan aktivite ile monomerik antosiyanin arasında ($r=0.886$) ve toplam fenolik madde arasında ($r=0.921$) önemli pozitif ilişki bulunmuşken, flavonoid ile arasında negatif ($r=-0.929$) önemli bir ilişkinin olduğu saptanmıştır ($p<0.01$).

Çizelge 4.19 Karadut suyu ve konsantresindeki antioksidan aktiviteyle biyoaktif bileşenler arasındaki korelasyon katsayıları

Özellik	Monomerik renk	Fenolik	Flavonoid
Antioksidan aktivite (karadut suyu)	0.956**	0.933**	-0.896**
Antioksidan aktivite (karadut konsantresi)	0.886**	0.921**	-0.929**

**: ($p<0.01$)'e göre kıyaslanan özellikler arasındaki korelasyon önemlidir.

Antioksidan aktivite ile diğer bileşenler arasında korelasyon olup olmadığına ilişkin birçok araştırma bulunmaktadır. Nitekim, karadutlarda antosiyanin miktarı ile antioksidan aktivite arasında bir korelasyon olduğu bildirilmektedir (Aramwit vd. 2010). Özgen vd. (2009) karadutun toplam fenolik madde ile toplam monomerik antosiyanin ($r=0.70$) ve TEAC ($r=0.64$) arasında pozitif bir ilişki belirlemişlerdir. Ayrıca toplam monomerik antosiyanin ile antioksidan aktivite ($r=0.89$) arasında da pozitif bir ilişki olduğunu saptamışlardır.

16 kırmızı dut çeşidi ile çalışan Orak (2007) antioksidan aktivite ile toplam fenolik madde ve antioksidan aktivite ile antosiyanin arasında yüksek bir korelasyon olduğunu bildirmektedir.

Çileklerde toplam fenolik madde ile antioksidan aktivite arasında önemli pozitif bir korelasyon olduğu saptanmıştır (Capocasa vd. 2008).

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

Fang vd. (2009) ise böğürtlen sularında ($r=0.672$, $p<0.01$) antioksidan aktivite ile toplam fenolik madde miktarının arasında önemli bir korelasyon saptamışlardır.

5. SONUÇ

1. Karadut suyunda depolanma başlangıcında 3.91 olan pH değeri 8 ay sonunda 5°, 20°, 30° ve 40 °C sıcaklıklarda sırasıyla 3.91, 3.89, 3.88 ve 3.85 olarak belirlenmiştir. Konsantrede ise 3.29 olan pH değeri aynı sıcaklıklarda depolama sonunda sırasıyla 3.29, 3.28, 3.27 ve 3.24 olarak saptanmıştır. °Bx değerleri karadut suyunda depolama başlangıcında 15.15 iken, konsantrede 65.7 olarak belirlenmiştir. Depolama sonunda meyve suyu ve konsantrede sırasıyla %0-0.66 ve %0.08-0.88'lik bir azalma gözlenmiştir. Titrasyon asitliği değerleri depolama başlangıcında karadut suyunda 0.26 g s. a/100 mL iken depolama sonunda da aynı değerde bulunmuştur. Konsantrelerde ise başlangıçta 2.69 g/100 mL olan titrasyon asitliği 8 ay depolama sonunda 5°, 20°, 30° ve 40 °C'lerde sırasıyla 2.64, 2.71, 2.78 ve 2.84 g s. a/100 mL olarak belirlenmiştir.

2. Karadut suyunun depolama başlangıcındaki toplam fenolik madde değerleri 5°, 20°, 30° ve 40°C sıcaklıklarda sırasıyla 1350, 1347.5, 1350 ve 1348.8 mg GAE/L olarak saptanmış olup, depolama sonundaki değerler aynı sıcaklıklarda sırasıyla 1341.9, 1318.1, 1298.1 ve 1204.4 mg GAE/L olarak belirlenmiştir. Fenolik madde içeriğinde gözlenen azalmaya sürenin etkisi 5 °C'de önemli görülmezken, 20 ° C'de 5. aydan itibaren, 30 ºC ve 40 °C'de ise 2. aydan itibaren istatistiksel açıdan önemli bulunmuştur ($p<0.01$). Karadut konsantresinin depolama başlangıcındaki toplam fenolik madde değerleri ise 5°, 20°, 30° ve 40 °C sıcaklıklarda sırasıyla 9484.3, 9474.3, 9382.5 ve 9441.1 mg GAE/kg olarak saptanmış olup, depolama sonundaki değerler aynı sıcaklıklarda sırasıyla 9393.1, 9312.5, 9172.4 ve 8818.0 mg GAE/kg olarak belirlenmiştir. Fenolik madde içeriğinde gözlenen azalmaya sürenin etkisi 5 °C'de önemli görülmezken, 20 °C'de 2. aydan itibaren 30 ºC'de 5. aydan itibaren ve 40 °C'de ise 2. aydan itibaren istatistiksel açıdan önemli bulunmuştur ($p<0.01$).

3. Karadut suyundaki flavonoid madde miktarı depolama başlanıcında 5°, 20°, 30°C'lerde 587.5 mg KE/L ve 40°C'de 588.34 mg KE/L olup, karadut konsantresinde ise depolama başlangıcındaki flavonoid madde miktarı 5°, 20°,

30° ve 40°C sıcaklıklarda sırasıyla 3457.7, 3448.7, 3476.4, 3475.7 mg KE/kg olarak belirlenmiştir. Karadut suyunun 8 ay depolama sonundaki flavonoid değerleri 5°, 20°, 30° ve 40°C sıcaklıklarda sırasıyla 586.66, 593.34, 599.16 ve 636.66 mg KE/L olup, karadut konsantresinin ise 5°, 20°, 30° ve 40 °C sıcaklıklarda sırasıyla 3493.4, 3580.3, 3663.9 ve 3736.5 mg KE/kg olarak belirlenmiştir. En fazla artış karadut suyu ve konsantresinde sırasıyla % 8.21 ve % 7.5 ile 40 °C'de depolanan örneklerde gözlenmiştir.

4. Karadut suyunda toplam monomerik antosiyanin içeriği depolama başlangıcında 5°, 20°, 30° ve 40 °C'de sırasıyla 23.38, 23.13, 23.3 ve 23.13 mg/L konsantresinde ise aynı sıcaklıklarda sırasıyla 234.84, 235.86, 233.96 ve 235 mg/kg olarak belirlenmiştir. Karadut suyu ve konsantresinin 8 ay depolanması sonunda toplam antosiyanin miktarının karadut suyunda 5°, 20°, 30° ve 40 °C sıcaklıklarda sırasıyla % 1.97, % 27.78, % 49.09 ve % 74.56 kayba uğradığı saptanmış olup, karadut konsantresinde ise aynı sıcaklıklarda sırasıyla % 1.26, % 64.48, % 89.23 ve % 98.12 kayba uğradığı saptanmıştır. Karadut suyu ve konsantresi örneklerinin 8 ay boyunca farklı sıcaklıklarda depolanması sonucu gerçekleşen antosiyanin parçalanma reaksiyonunun birinci dereceden reaksiyon kinetiğine göre gerçekleştiği ve antosiyanin parçalanmasına ait aktivasyon enerjisinin sırasıyla 57.62 kj mol^{-1} ve 49.75 kj mol^{-1} olduğu belirlenmiştir. Karadut suyu örneklerinde 20°-30 °C, 30°-40 °C ve 20°-40 °C'ler için Q_{10} değerleri sırasıyla 2.05, 2.21 ve 2.13 olarak, karadut konsantresi örneklerinde ise bu değerler sırasıyla 2.01, 1.84 ve 1.92 olarak saptanmıştır.

5. Karadut suyunun depolama başlangıcındaki renk yoğunluğu düzeyleri 5°, 20°, 30° ve 40 °C'de sırasıyla 5.83, 5.82, 5.84 ve 5.84 olarak saptanmış olup 8 ay depolama sonunda azalarak aynı sıcaklıklarda sırasıyla 5.69, 5.47, 5.29 ve 5.01 olarak belirlenmiştir. Karadut konsantresinde ise depolama başlangıcındaki renk yoğunluğu düzeyleri 5°, 20°, 30° ve 40 °C sıcaklıklarda sırasıyla 64.15, 64.0, 63.85 ve 63.17 olup, depolama sonundaki renk yoğunluğu düzeyleri aynı sıcaklıklarda sırasıyla 62.18, 58.07, 55.30 ve 51.30 olarak belirlenmiştir. Karadut suyunda 8 ay depolama sonucunda renk yoğunluğunda 5 °C'de % 2.4, 20 °C'de % 6.01, 30 °C'de % 9.43 ve 40 °C'de % 14.22 azalma belirlenmişken

karadut konsantresinde 5 °C'de % 3.08, 20 °C'de % 9.27, 30 °C'de % 13.39 ve 40 °C'de % 18.79 azalma saptanmıştır.

6. Karadut suyunun depolama başlangıcındaki polimerik renk düzeyleri 4.84 olarak saptanmış olup 8 ay depolama sonunda artarak aynı sıcaklıklarda sırasıyla 5.20, 5.34, 5.46 ve 5.84 mg/L olarak belirlenmiştir. Karadut konsantresinde ise depolama başlangıcında polimerik renk değerleri 5°, 20°, 30° ve 40°C sıcaklıklarda sırasıyla 52.13, 52.08, 52.41 ve 52.99 olup depolama sonunda aynı sıcaklıklarda sırasıyla 55.79, 61.68, 66.00 ve 71.69 olarak belirlenmiştir. Polimerik renk miktarındaki en az fazla artışın sırasıyla %20.66 ve %35.28 ile 40°C'de depolanan karadut suyu ve konsantrelerinde olduğu görülmektedir.

7. Karadut suyunun depolama başlangıcındaki antioksidan aktivite düzeyleri 5°, 20°, 30° ve 40 °C'de sırasıyla 336.24, 337.12, 337.27 ve 336.64 µmol TE/100 g olarak saptanmış olup 8 ay depolama sonundaki antioksidan aktivite değerleri aynı sıcaklıklarda sırasıyla 319.88, 312.37, 298.37 ve 282.73 µmol TE/100 g olarak belirlenmiştir. Karadut konsantresinde ise depolama başlangıcındaki antioksidan aktivite düzeyleri 5°, 20°, 30° ve 40°C sıcaklıklarda sırasıyla 3099.4, 3094.1, 3086.9 ve 3101.6 µmol TE/100 g olup depolama sonunda aynı sıcaklıklarda sırasıyla 2960.8, 2580.7, 2313.5 ve 2060.4 µmol TE/100 g olarak belirlenmiştir. Karadut suyunun antioksidan aktivitesinde belirlenen azalma depolama süresi dikkate alındığında 5°C'de yalnızca 8. ayda, 20 °C'de 4. aydan itibaren, 30°C'de 2. aydan ve 40°C'de ise 1. aydan itibaren önemli bulunmuştur ($p<0.01$). Karadut konsantresinde ise 30 °C ve 40 °C'lerde 2. aydan, 20 °C'de 3. aydan ve 5 °C'de ise 6. aydan itibaren antioksidan düzeyindeki azalmanın önemli olduğu saptanmıştır ($p<0.01$).

8. Karadut suyunun depolama başlangıcında 5°, 20°, 30° ve 40 °C sıcaklıklarda sırasıyla 45.7, 45.85, 45.7 ve 45.99 mg/L olan HMF miktarı, 8 ay süren depolama sonunda 5°, 20°, 30° ve 40 °C sıcaklıklarda sırasıyla 46.96, 57.2, 76.34 ve 124.41 mg/L değerlerine, karadut konsantresinin ise depolama başlangıcında 5°, 20°, 30° ve 40 °C sıcaklıklarda sırasıyla 93.22, 93.28, 94.69 ve 93.21 mg/kg olan HMF miktarı, 8. ay sonunda 5°, 20°, 30° ve 40 °C sıcaklıklarda sırasıyla

93.28, 177.44, 369.65 ve 1215.7 mg/kg değerlerine ulaşmıştır. Karadut suyu ve konsantresi örneklerinde 8 ay depolama süresince HMF oluşumu incelenmiş ve örneklerin her ikisinde de HMF oluşumunun sıfırıncı dereceden reaksiyon kinetiğine göre gerçekleştiği ve HMF oluşumuna ait aktivasyon enerjilerinin sırasıyla 75.06 kj mol^{-1} ve 104.11 kj mol^{-1} olduğu saptanmıştır. Karadut suyu örneklerinde HMF oluşumuna ait 20°-30 °C, 30°-40 °C ve 20°-40 °C'ler için Q_{10} değerleri sırasıyla 2.51, 2.86 ve 2.68 olarak saptanmıştır. Karadut konsantresi örneklerinde ise HMF oluşumuna ait 20°-30 °C, 30°-40 °C ve 20°-40 °C'ler için Q_{10} değerleri sırasıyla 3.94, 3.88 ve 3.91 olarak belirlenmiştir.

9. Karadut suyu ve konsantresindeki başlıca antioksidan aktiviteye sahip olan ve bu çalışmada incelenen toplam fenolik madde, flavonoid ve toplam monomerik antosiyanin olduğundan antioksidan aktiviteyle bu bileşikler arasındaki ilişki değerlendirilmiştir. Meyve suyundaki antioksidan aktivite ile monomerik antosiyanin arasında ($r=0.956$) ve toplam fenolik madde arasında ($r=0.933$) önemli pozitif bir ilişki, flavonoid ile arasında negatif ($r=-0.896$) önemli bir ilişki saptanmıştır ($p<0.01$). Benzer şekilde konsantrede de antioksidan aktivite ile monomerik antosiyanin arasında ($r=0.886$) ve toplam fenolik madde arasında ($r=0.921$) önemli pozitif ilişki bulunmuşken, flavonoid ile arasında negatif ($r=-0.929$) önemli bir ilişkinin olduğu saptanmıştır ($p<0.01$).

KAYNAKLAR

Alighourchi, H. and Barzegar, M. 2009. Some physicochemical characteristics and degradation kinetic of anthocyanin of reconstituted pomegranate juice during storage. J. of Food Engin., 90, (2009) 179–185.

Andre, C., Castanheira, I., Cruz, J.M., Paseiro, P. and Sanches-Silva, A. 2010. Analytical strategies to evaluate antioxidants in food: a review. Trends in Food Sci. and Technol., 21, 229-246.

Anonim 2011. www.tuik.gov.tr. Erişim tarihi: 16 Mart 2011.

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

Aramwit, P., Bang N. and Srichana T. 2010. The properties and stability of nthocyanins in mulberry fruits. Food Res. Internat., 43, 1093–1097.

Ashoor, S. H. and Zent, J. B. 1984. Maillard browning of common amino acids and sugars. J. Food Sci., 49, 1206–1207.

Bae, S. H. and Suh, H. J. 2007. Antioxidant activities of five different mulberry cultivars in Korea. LWT-Food Sci. and Technol., 40, 955–962.

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

Baxter, J. H. 1995. Free amino acid stability in reducing sugar systems. J. of Food Sci., 60(2), 405–408.

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

Bermudez-Soto, M. C. and Tomas-Barberan, F. A. 2004. Evaluation of commercial red fruit juise concentrates as ingredients for antioxidant functional juices. Food Res. Technol., 219, 133–141.

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

Boulton, R. 2001. The copigmentation of anthocyanins and its role in the color of red wine: A critical review. American J. of Enol. and Viticul., 52, 67–87.

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

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

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

Capocasa, F., Scalzo, J., Mezzetti, B.and Battino, M. 2008. Combining quality and antioxidant attributes in the strawberry: The role of genotype. Food Chem., 111, 872–878.

Capuano, E. and Fogliano, V. 2011. Acrylamide and 5-hydroxymethylfurfural (HMF): A review on metabolism, toxicity, occurrence in food and mitigation strategies. LWT - Food Sci. and Technol., 44, 793-810.

Carabasa-Giribet, M. and Ibarz-Ribas, A. 2000. Kinetics of colour development in aqueous glucose systems at high temperatures. J. of Food Engin., 44, 181–189.

Castaneda-Ovando, A., Pacheco-Hernandez, Ma. de L., Paez-Hernandez, Ma. E., Rodriguez, J. A. and Galan-Vidal, C. A. 2009. Chemical studies of anthocyanins: A review. Food Chem., 113, 859–871.

Canellas, J., Rosello, C., Simal, S., Soler, L. and Muset, A. 1993. Storage conditions affect quality of raisins. J. of Food Sci., 58(4), 805–809.

Cemeroğlu, B. ve Acar, J. 1986. Meyve ve Sebze İşleme Teknolojisi. Gıda Teknol. Dern. Yayını, s. 1–508, Ankara.

Cemeroğlu, B., Velioğlu, S. and Işık, S. 1994. Degradation kinetics of anthocyanins in sour cherry juice and concentrate. J. of Food Sci., 59(6), 1216-1218.

Chen, C. C., Liu, L. K., Hsu, J. D., Uang H. P.,Yang, M. Y. and Wang, C. J. 2005. Mulberry extract inhibits the development of atherosclerosis in cholesterol-fed rabbits. Food Chem., 21, 601–607.

Choi, M. H., Kim, G.H. and Lee, H.S. 2002. Effects of ascorbic acid retention on juice color and pigment stability in blood orange (Citrus sinensis) juice during refrigerated storage. Food Res. Internat., 35, 753–759.

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

Dittrich , R., Dragonas, C., Kannenkeril, D., Hoffmann, I., Mueller, A., Beckmann, M.W. and Pischetsrieder, M. 2009. A diet rich in Maillard reaction products

protects LDL against copper induced oxidation ex vivo, a human intervention trial. Food Res. Internat., 42, 1315–1322.

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

Elmacı, Y. and Altuğ, T. 2002. Flavour evaluation of three black mulberry (*Morus nigra*) cultivars using GC/MS, chemical and sensory data. J. Sci. Food Agric., 82, 632–635.

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

Ercişli, S. and Orhan, E. 2008. Some physico-chemical characteristics of black mulberry (Morus nigra L.) genotypes from Northeast Anatolia region of Turkey. Scien. Horticul., 116, 41 – 46.

Eskin, N. A. M. 1990. Biochemistry of food processing: Browning reactions in foods. İn 'Biochemistry of Foods', second edition, Academic Press, pp. 240–296, London.

Fang, Z., Zhang, Y., Lü, Y., Ma, G., Chen, J., Liu, D. and Ye, X. 2009. Phenolic compounds and antioxidant capacities of bayberry juices. Food Chem., 113, 884–888.

Garcia-Alonso, M., Pascual-Teresa, S., Santos-Buelga, C. and Rivas-Gonzalo, J. C. 2004. Evaluation of the antioxidant properties of fruits. Food Chem., 84, 13–18.

Garzon, G. A. and Wrolstad, R. E. 2002. Comparision of the stability ofpelargonidin-based anthocyanins in strawberry juice and concentrate. J. of Food Sci., 67(5), 1288–1299.

Gazzani, G., Vagnarelly, P., Cuzzoni, M. T. and Mazza P. G. 1987. Mutagenic activity of the Maillard reaction products of ribose with different aminoacids. J. of Food Sci., 52(3), 757–760.

Gerasopoulos, D. and Stavroulakis G. 1997. Quality Characteristics of Four Mulberry (*Morus* sp) Cultivars in the Area of Chania, Greece. J Sci Food Agric., 73, 261–264.

Gerrard, J.A. 2006. The Maillard reaction in food: progress made, challenges ahead - conference report from the 8th International Symposium on the Maillard reaction. Trends in Food Sci. and Technol., 17, 324–330.

Giusti, M. M. and Wrolstad, R. E. 2000. Characterization and Measurement of Anthocyanins by UV-Visible Spectroscopy. In "Handbook of Food Analytical Chemistry". Wiley- Intersci. New Jersey, pp. 19-31.

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

Hassimotto, N. M. A., Genovese, M. I. and Lajolo, F. M. 2005. Antioxidant activity of Dietary fruits, vegetables and commercial frozen fruit pulps. J. Agric. Food Chem., 53(8), pp. 2928–2935.

Havsteen, B. H. 2002. The biochemistry and medical significance of the flavonoids. Pharmac. and Therap., 96, 67– 202.

Hertog, M. G. L., Holman, P. C. H. and van De Putte, B. 1993. Content of potentially anticarcinogenic flavonoids of tea infusions, wines and fruit juices. J. Agric. Food Chem., 41, 1242–1246.

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

Hodge, J. E. 1953. Dehydrated foods: Chemistry of browning reactionin model system. J. Agric. Food Chem., 1, 928–923.

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

Igual, M., Garcia-Martinez, E., Camacho, M. M. and Martinez-Navarrete, N. 2011. Changes in flavonoid content of grapefruit juice caused by thermal treatment and storage. Innov. Food Sci. and Emerg. Technol., doi: 10.1016/j.ifset.2010.12.010.

Jaeger, H., Janositz, A. and Knorr, D. 2010. The Maillard reaction and its control during food processing. The potential of emerging technologies. Pathol. Biol., 58, 207–213.

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

Jöbstl, D., Husoy, T., Alexander, J., Bjellaas, T., Leitner, E. and Murkovic, M. 2010. Analysis of 5-hydroxymethyl-2-furoic acid (HMFA) the main metabolite of alimentary 5-hydroxymethyl-2-furfural (HMF) with HPLC and GC in urine. Food Chem., 123, 814–818.

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

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

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

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

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

Kris-Etherton, P. M., Hecker K. D., Bonanome, A., Coval, S. M., Binkoski, A. E., Hilpert, K. F., et. al., 2002. Bioactive compounds in foods: their role in the prevention of cardiovascular disease and cancer. Am. J. Med., 113, 71-88.

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

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

Lee, Y., Howard, L.R. and Villalon, B. 1995. Flavonoids and antioxidant activity of fresh pepper (*Capsicum annuum*) cultivars. J. Food Sci. 60, 165-168.

Lingnert, H. and Waller, G. R. 1983. Antioxidants formed from histidine and glucose by the Maillard reaction. J. Agric. Food Chem., 31, 27–30.

Liu, X., Xiao, G., Chen, W., Xu, Y. and Wu, J. 2004. Quantification and Purification ofMulberry Anthocyanins with Macroporous Resins. J. of Biomed. and Biotechnol., 5, 326–331.

Martins, S., Mussatto, S. I., Martínez-Avila, G., Montañez-Saenz, J., Aguilar, C. N. and Teixeira, J. A. 2011. Bioactive phenolic compounds: Production and extraction by solid-state fermentation. Areview. Biotechnol. Advanc., doi: 10.1016/j.biotechadv. 2011.01.008.

Madhujith, T. and Shahidi, F. 2003. Antioxidant activity of blueberry and other *vaccinium* species. 'Nutraceutical Beverages', Shahidi, and Weerasinghe., Chapter 12, pp. 149-160.

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

Mezadri T., Villano, D., Fernandez-Pachon, M. S., Garcia-Parilla, M. C. and Troncoso, A. M. 2008. Antioxidant compounds and antioxidant activity in acerola (Malpighia emarginata DC.) fruits and derivatives. J. of Food Compos. and Analys., 21, 282-290.

Monagas, M., Bartolome, B. and Gomes-Gordoves, C. 2005. Updated knowledge about the presence of phenolic compounds in wine. Crit. Reviews in Food Sci. and Nutr., 45(2), 85–118.

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

Namiki, M. 1988. Chemistry of Maillard reaction: Recent studies on the browning reaction mechanism and the development of antioxidants and mutagens. In 'Advances in Food Research' C. O. Chichester, B. S. Schweigert (Ed.), Academic Press, vol. 32, p. 116–184, London.

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

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

Orak, H. H. 2007. Total antioxidant activities, phenolics, anthocyanins, polyphenoloxidase activities of selected red grape cultivars and their correlations. Scien. Horticul., 111, 235–241.

Ochoa, M. R., Kesseler, A. G., Vullioud, M. B. and Lozano, J. E. 1999. Physical and Chemical Characteristics of Raspberry Pulp: Storage Effect on Composition and Color. Lebensm.-Wiss. u.-Technol., 32, 149–153.

Özgen, M., Serçe, S. and Kaya, C. 2009. Phytochemical and antioxidant properties of anthocyanin-rich *Morus nigra* and *Morus rubra* fruits. Scien. Horticul., 119, 275–279.

Patras, A., Brunton, N. P., O□Donnell C. and Tiwari B. K. 2010. Effect of thermal processing on anthocyanin stability in foods; mechanisms and kinetics of degradation. Trends in Food Sci. and Technol., 21, 3–11.

Pawlowska, A. M., Oleszek, W and Braca, A. 2008. Quali-quantitative Analyses of Flavonoids of *Morus nigra* L. and *Morus alba* L. (Moraceae) Fruits. J. Agric. Food Chem., 56, 3377–3380.

Pacheco-Palencia, L. A. and Talcott, S. T. 2010. Chemical stability of açai fruit (Euterpe oleracea Mart.) anthocyanins as influenced by naturally occurring and externally added polyphenolic cofactors in model systems. Food Chem., 118, 17–25.

Pellegrina, C. D., Padovani, G., Mainente, F., Zoccatelli, G., Bissoli, G., Mosconi, S., et al. 2005. Anti-tumour potential of a gallic acid-containing phenolic fraction from Oenothera biennis. Cancer Letters, 226, 17–25.

Perez-Gregorio, M. R., Regueiro, J., Alonso-Gonzalez, E., Pastrana-Castro, L. M. and Simal-Gandara J. 2011. Influence of alcoholic fermentation process on antioxidant activity and phenolic levels from mulberries *(Morus nigra L.).* LWT - Food Sci. and Technol., doi: 10.1016/j.lwt.2011.03.007.

Petriella, C., Resnik, S. L., Lozano, L. D. and Chirife, J. 1985. Kinetics of deteriorative reactions in model food systems of high water activity: Colour changes due to nonenzymatic browning. J. of Food Sci., 50, 622–626.

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

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

Rattanathanalerk, M., Chiewchan, N. and Srichumpoung, W. 2005. Effect of thermal processing on the quality loss of pineapple juice. J. of Food Eng., 66, 259–265

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

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

Richardson, P. 2001. Thermal Technologies in food processing. Woodhead Publish., pp. 294, England.

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

Rufian-Henares, J. A., Delgado-Andrade, C., Morales, F. J. 2009. Assessing the Maillard reaction development during the toasting process of common flours employed by the cereal products industry. Food Chem, 114(1), 93–9.

Sancho, M. T., Muniategui, S., Huidobro, J. F. and Lozano, J. S. 1992. Aging of honey. J. Agric. Food Chem.. 40, 134–138.

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

Stamp, J. A. and Labuza, T. P. 1983. Kinetics of the Maillard reaction between aspartame and glucose in solution at high temperatures. J. of Food Sci., 48, 543–547.

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

Temple, J. N. 2000. Antioxidants and disease: more question than answers. Nutr. Res., 20, 449–459.

Tehranifar, A., Zarei, M., Nemati, Z., Esfandiyari, B. and Vazifeshenas, M. R. 2010. Investigation of physico-chemical properties and antioxidant activity of twenty Iranian pomegranate *(Punica granatum L.)* cultivars. Scien. Horticul., 126, 180–185.

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

Torres, B., Tiwari, B.K. Patras, A., Cullen, P.J., Brunton, N. and O'Donnell, C. P. 2011. Stability of anthocyanins and ascorbic acid of high pressure processed blood orange juice during storage. Innovative Food Science and Emerging Technologies, doi:10.1016/j.ifset.2011.01.005.

Toribio, J. L. and Lozano, J. E. 1984. Nonenzimatic browning in aple juice concentrate during storage. J. Food Sci., 49, 889–892.

Verbeyst, L., Oey, I., Van der Plancken, I., Hendrickx, M. and Van Loey, A. 2010. Kinetic study on the thermal and pressure degradation of anthocyanins in strawberries. Food Chem., 123, 269–274.

Von Elbe, J. H. and Schwartz, S. J. 1996. Colorants. In"Food Chemistry". Owen R. Fennema (Ed.). Marcel Dekker, New York, pp. 651–722.

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

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

Wang, S., Melnyk, P. J., Tsao, R. and Marcone, M. F. 2011. How natural dietary antioxidants in fruits, vegetables and legumes promote vascular health. Food Res. Internat., 44, 14–22.

Wang, W. D. and Xu, S. Y. 2007. Degradation kinetics of anthocyanins in blackberry juice and concentrate. J. of Food Eng., 82, 271–275.

Wolfe, K. L., Kang, X., He, X., Dong, M., Zhang, Q. and. Liu, R. H. 2008. Cellular antioxidant activity of caommon fruits. J. Agric. Food Chem., 56 (18), 8418–8426.

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

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

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

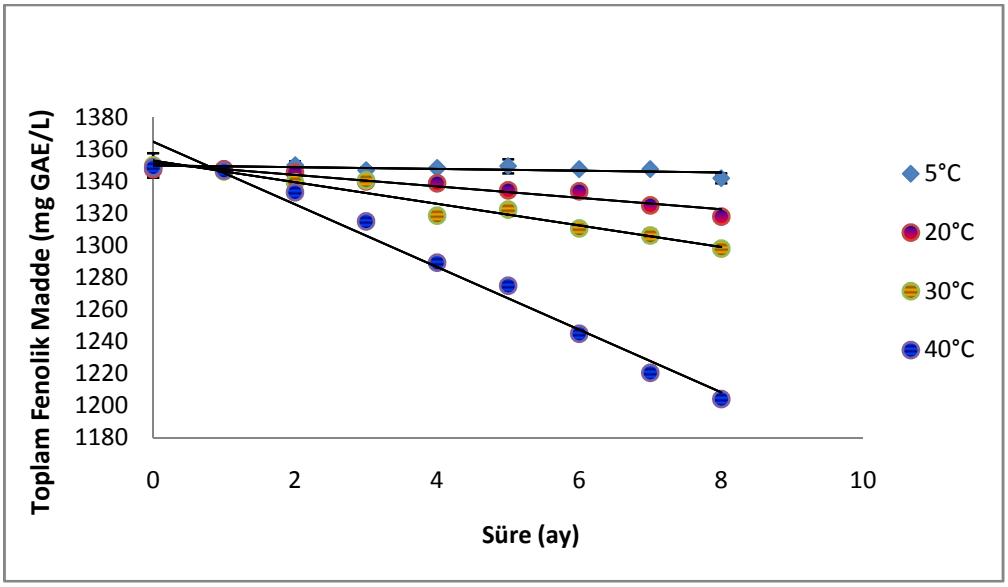
EKLER

EK 1 Farklı sıcaklıklarda depolanan karadut suyu ve konsantreleri bileşenlerinin depolama süresince değişim grafikleri…… 66

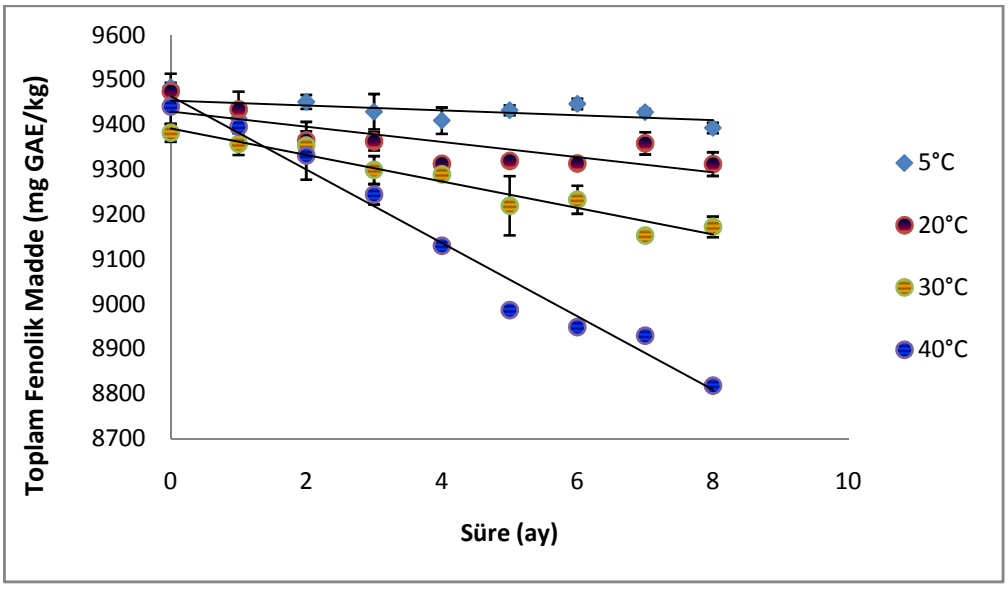
EK 2 Farklı sıcaklıklarda depolanan karadut suyu ve konsantrelerinde toplam monomerik antosiyanin ve HMFdeğişim reaksiyonlarına ait Arrhenius grafikleri……..... 72

EK 3 Farklı sıcaklıklarda depolanan karadut suyunun CIE-L* a* b* C ve h renk değerleri……..... 75

EK 1 FARKLI SICAKLIKLARDA DEPOLANAN KARA DUT SUYU VE KONSANTRESİ BİLEŞENLERİNİN DEPOLAMA SÜRESİNCE DEĞİŞİM GRAFİKLERİ

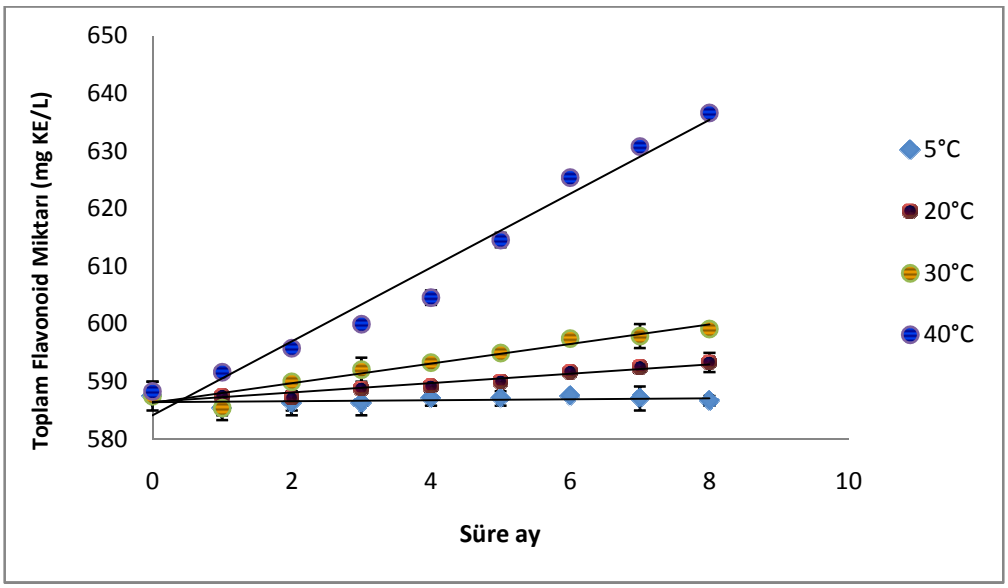


Şekil 1. Karadut suyunun farklı sıcaklıklarda depolanması süresince toplam fenolik madde değişimi

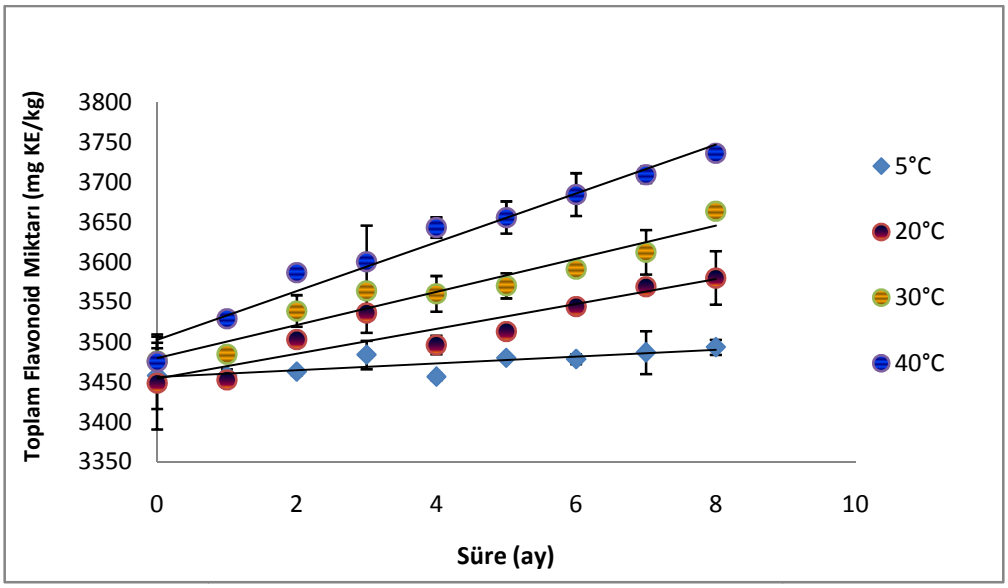


Şekil 2. Karadut konsantresinin farklı sıcaklıklarda depolanması süresince toplam fenolik madde değişimi

EK 1 (devam)

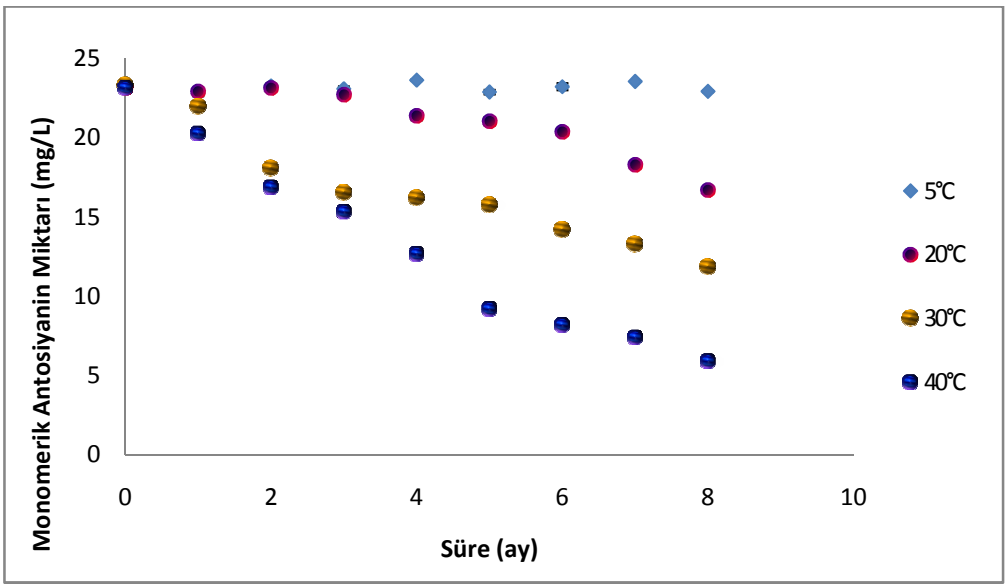


Şekil 3. Karadut suyunun farklı sıcaklıklarda depolanması süresince toplam flavonoid değişimi

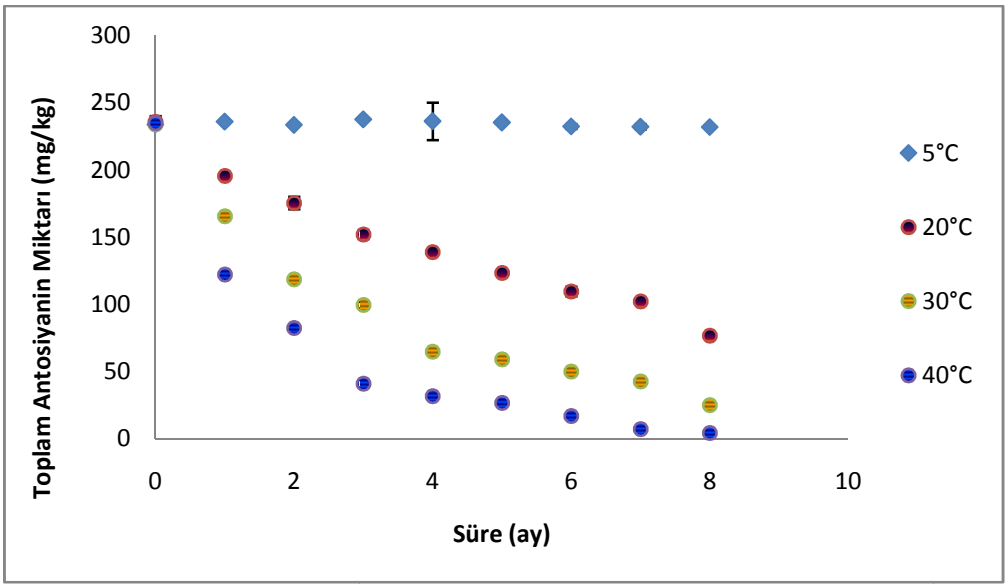


Şekil 4. Karadut konsantresinin farklı sıcaklıklarda depolanması süresince toplam flavonoid değişimi

EK 1 (devam)

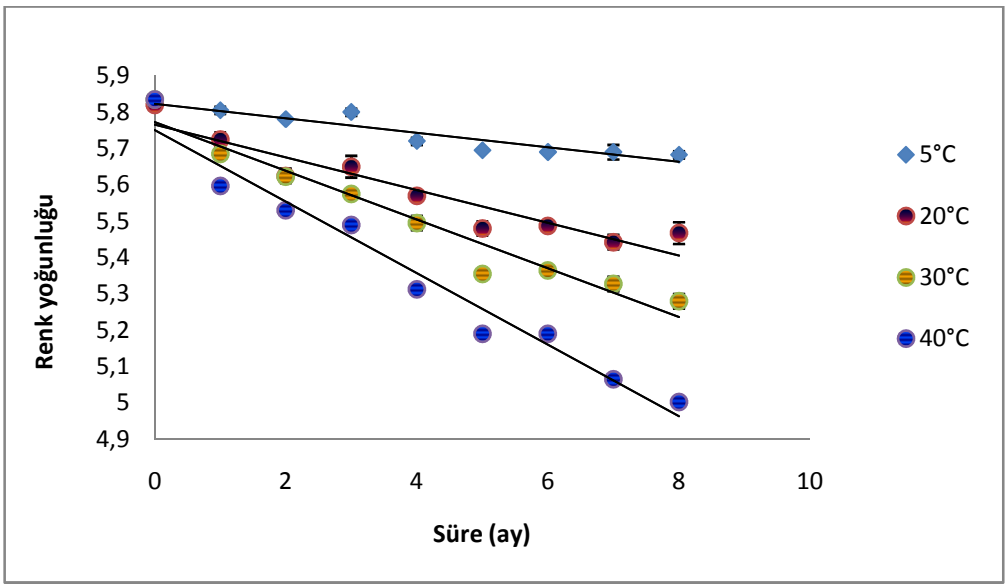


Şekil 5. Karadut suyunun farklı sıcaklıklarda depolanması süresince toplam monomerik antosiyanin değişimi

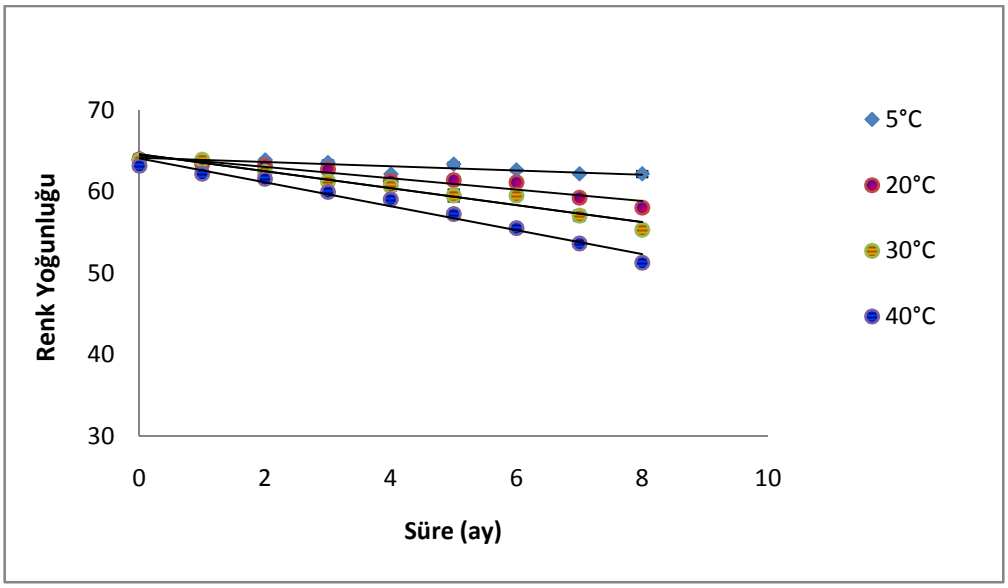


Şekil 6. Karadut konsantresinin farklı sıcaklıklarda depolanması süresince toplam monomerik antosiyanin değişim

EK 1 (devam)

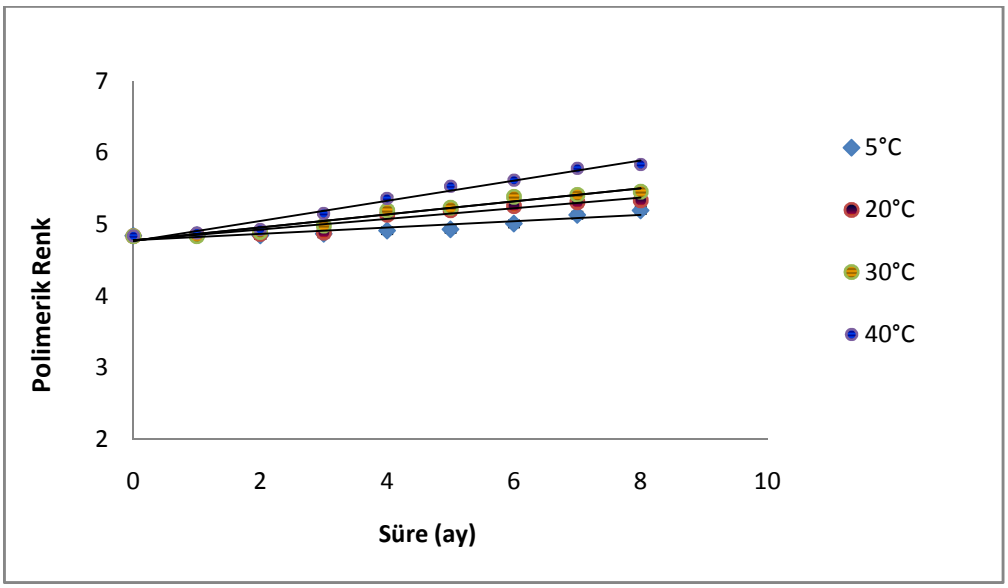


Şekil 7. Karadut suyunun farklı sıcaklıklarda depolanması süresince renk yoğunluğu değişimi

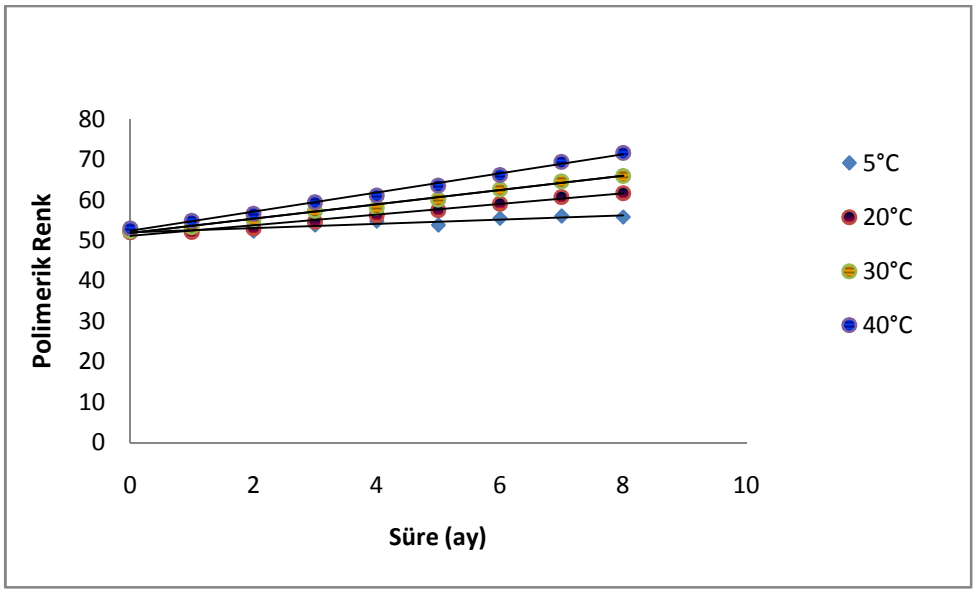


Şekil 8. Karadut konsantresinin farklı sıcaklıklarda depolanması süresince renk yoğunluğu değişimi

EK 1 (devam)

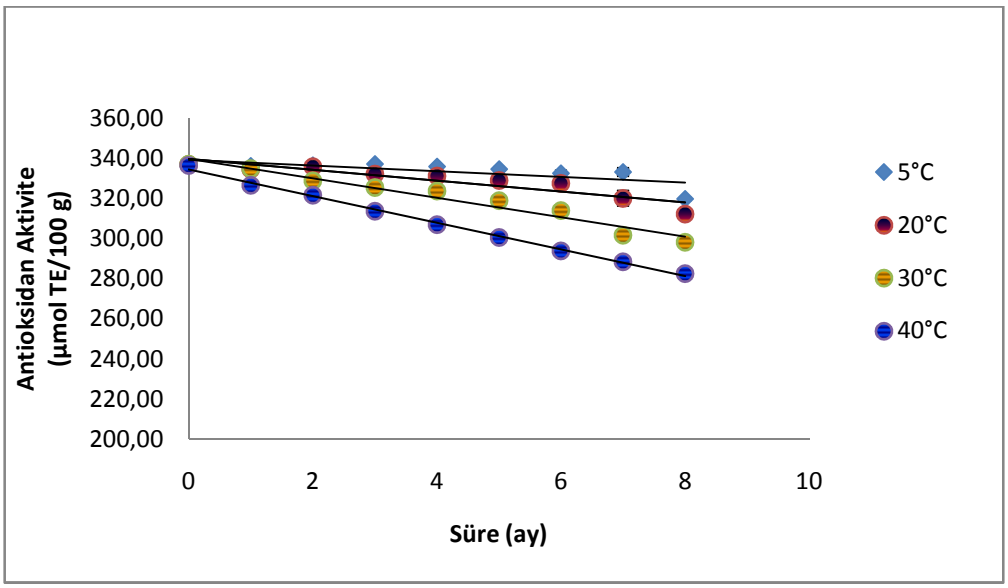


Şekil 9. Karadut suyunun farklı sıcaklıklarda depolanması süresince polimerik renk değişimi

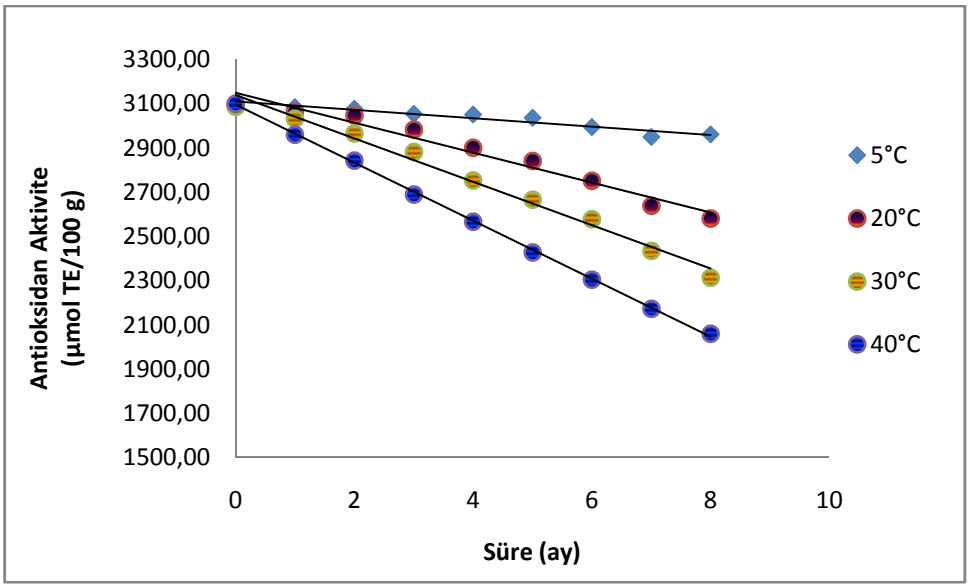


Şekil 10. Karadut konsantresinin farklı sıcaklıklarda depolanması süresince polimerik renk değişimi

EK 1 (devam)

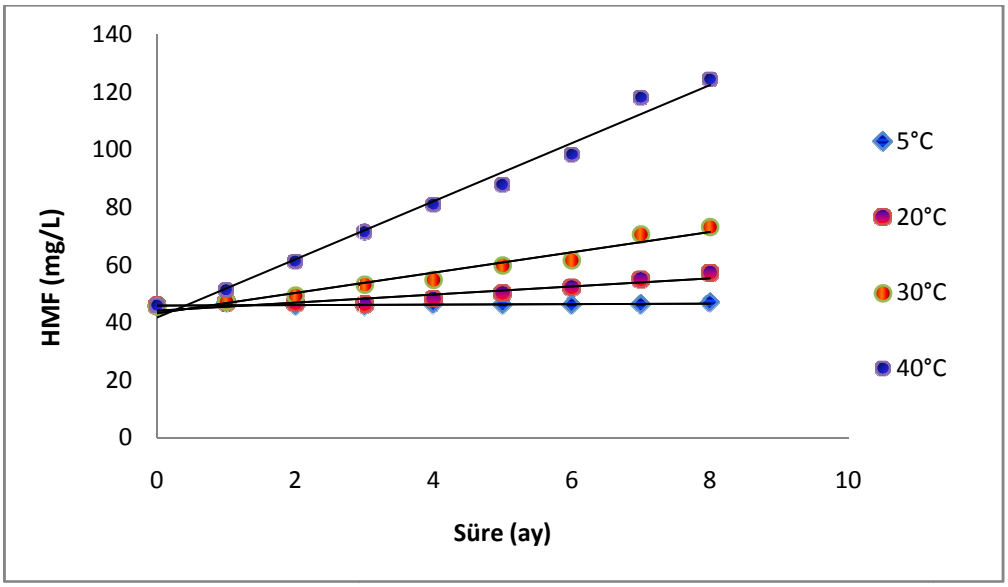


Şekil 11. Karadut suyunun farklı sıcaklıklarda depolanması süresince toplam antioksidan aktivite değişimi

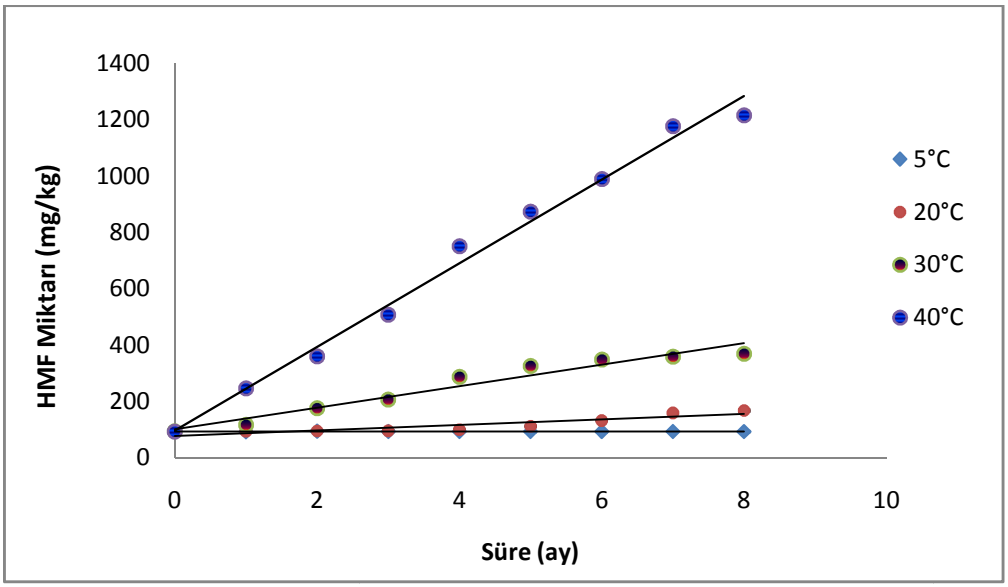


Şekil 12. Karadut konsantresinin farklı sıcaklıklarda depolanması süresince toplam antioksidan aktivite değişimi

EK 1 (devam)

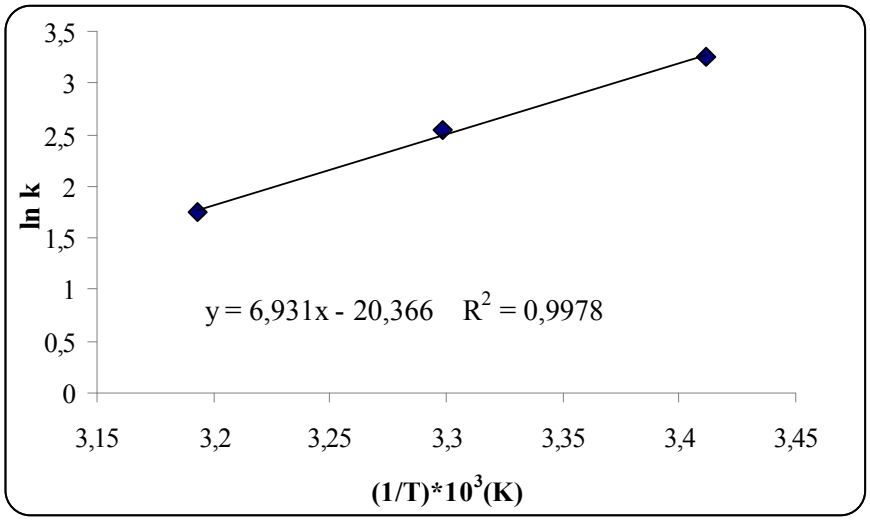


Şekil 13. Karadut suyunun farklı sıcaklıklarda depolanması süresince HMF oluşumu

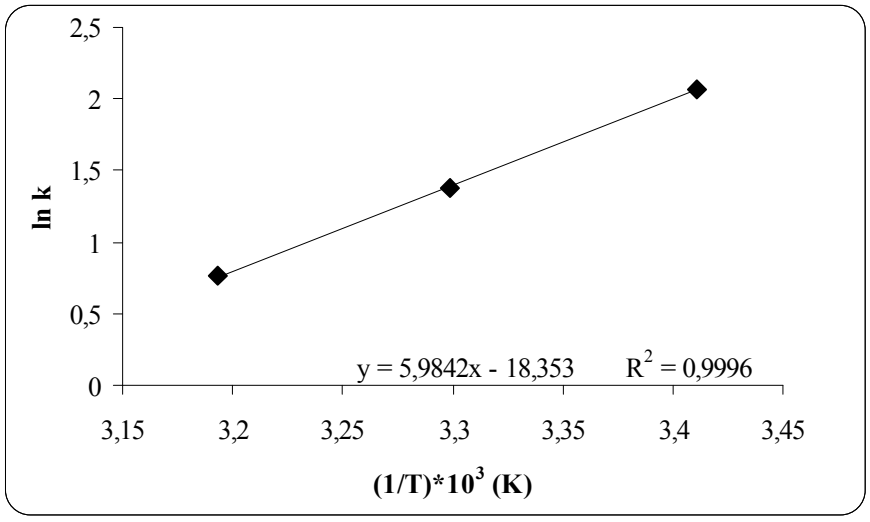


Şekil 14. Karadut konsantresinin farklı sıcaklıklarda depolanması süresince HMF oluşumu

EK 2 FARKLI SICAKLIKLARDA DEPOLANAN KARADUT SUYU VE KONSANTRELERİNDE TOPLAM MONOMERİK ANTOSİYANİN VE HMF DEĞİŞİM REAKSİYONLARINA AİT ARRHENİUS GRAFİKLERİ

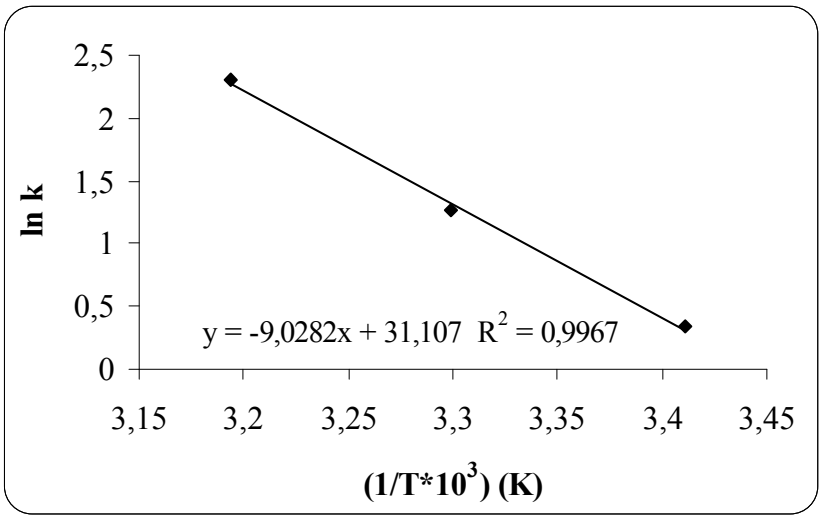


Şekil 1. Karadut suyunun farklı sıcaklıklarda depolanması süresince antosiyanin parçalanmasına ait Arrhenius grafiği

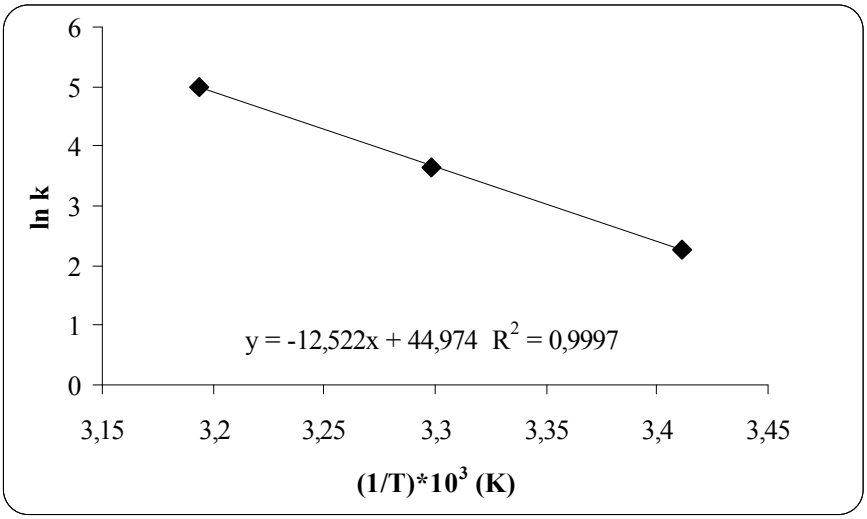


Şekil 2. Karadut konsantresinin farklı sıcaklıklarda depolanması süresince antosiyanin parçalanmasına ait Arrhenius grafiği

EK 2 (devam)



Şekil 7. Karadut suyunun farklı sıcaklıklarda depolanması süresince HMF oluşumuna ait Arrhenius grafiği



Şekil 8. Karadut konsantresinin farklı sıcaklıklarda depolanması süresince HMF oluşumuna ait Arrhenius grafiği

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

Çizelge 1 Farklı sıcaklıklarda depolanan karadut suyunun CIE-L*a* b* C ve h renk değerleri

CIE Renk değerleri	Sıcaklık (C°)	Depolama süresi (ay)																	
		0		1		2		3		4		5		6		7		8	
L*	5	20.29 A	c	20.50 B	ab	20.44 C	b	20.52 C	ab	20.56 C	ab	20.56 C	ab	20.59 C	a	20.62 C	a	20.50 C	ab
	20	20.33 A	e	20.56 B	cd	20.52 BC	d	20.63 C	bcd	20.67 C	abc	20.67 C	abc	20.73 B	ab	20.77 B	a	20.79 B	a
	30	20.34 A	d	20.57 B	c	20.62 B	c	20.77 B	b	20.90 B	a	20.79 B	ab	20.81 B	ab	20.86 B	ab	20.85 B	ab
	40	20.30 A	e	20.73 A	d	20.70 A	d	21.03 A	c	21.09 A	c	21.27 A	b	21.46 A	a	21.53 A	a	21.52 A	a
a*	5	2.04 A	a	1.85 A	a	1.90 A	a	1.76 A	a	2.10 A	a	1.75 C	a	2.08 B	a	2.10 A	a	1.81 A	a
	20	2.00 A	bc	1.70 A	c	1.75 A	c	1.95 A	bc	2.26 A	b	1.88 BC	c	2.80 A	a	1.99 AB	bc	1.72 A	c
	30	1.89 A	c	1.62 A	c	1.85 A	c	1.93 A	c	2.37 A	b	2.28 A	b	2.70 A	a	1.72 B	bc	1.80 A	c
	40	1.85 A	abc	1.74 A	bc	1.70 A	c	1.97 A	abc	2.13 A	a	2.08 AB	ab	1.85 B	abc	1.91 AB	abc	1.93 A	abc
b*	5	-0.65 A	c	-0.56 A	abc	-0.56 B	abc	-0.57 B	abc	-0.47 C	a	-0.60 B	bc	-0.50 A	ab	-0.45 B	a	-0.57 B	abc
	20	-0.64 A	c	-0.52 A	b	-0.57 B	bc	-0.46 AB	ab	-0.37 BC	a	-0.51 B	b	-0.45 A	ab	-0.46 B	ab	-0.65 B	c
	30	-0.66 A	e	-0.59 A	de	-0.44 A	bc	-0.44 A	bc	-0.28 AB	a	-0.27 A	a	-0.51 A	cd	-0.52 B	cd	-0.36 A	ab
	40	-0.66 A	d	-0.52 A	c	-0.49 AB	c	-0.36 A	ab	-0.25 A	a	-0.28 A	a	-0.46 B	bc	-0.32 A	a	-0.32 A	a
C	5	2.13 A	a	1.93 A	a	1.98 A	a	1.85 A	a	2.15 A	a	1.84 B	a	2.13 A	a	2.14 A	a	1.89 A	a
	20	2.10 A	ab	1.77 A	b	1.83 A	b	2.00 A	ab	2.29 A	a	1.94 B	b	1.85 AB	b	2.04 AB	ab	1.85 A	b
	30	1.99 A	bc	1.72 A	c	1.89 A	c	1.98 A	bc	2.38 A	a	2.29 A	ab	1.77 B	c	1.79 B	c	1.83 A	c
	40	1.96 A	a	1.81 A	a	1.78 A	a	1.99 A	a	2.12 A	a	2.10 AB	a	1.90 AB	a	1.94 AB	a	1.95 A	a
h	5	342.90 A	bc	343.20 A	bc	343.05 B	bc	342.10 C	c	347.45 B	a	341.05 D	c	346.45 A	ab	348.10 A	a	342.50 B	bc
	20	342.20 A	cd	343.20 A	bc	342.10 B	bd	346.80 B	b	350.90 AB	a	345.05 C	bc	346.20 A	bc	347.00 AB	b	338.80 B	d
	30	341.60 A	e	340.15 A	e	346.85 A	dc	347.35 AB	cd	353.35 A	a	352.30 B	ab	343.45 A	de	343.35 B	de	348.85 A	bc
	40	340.35 A	d	343.55 A	cd	342.75 B	cd	350.90 A	b	353.25 A	ab	356.10 A	a	346.10 A	c	350.60 A	b	350.85 A	b

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

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

75

ÖZGEÇMİŞ

Adı ve Soyadı: Togzhan Boranbayeva

Doğum Tarihi ve Yeri: 1985-Kazakistan

Uyruğu: Kazak

Medeni Hali: Evli

Yabancı Dili: Türkçe, İngilizce, Rusça

Eğitim Durumu

Lise	:	Kazakistan, Shymkent, No 44 Lisesi
Lisans	:	M. Auezov Güney Kazakistan Devlet Üniversitesi, Gıda Mühendisliği Bölümü (2003-2007)
Yüksek Lisans	:	Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı (Eylül 2008–Nisan 2011)