

**ADAKARASI, PAPAZKARASI, KALECİKKARASI
ÜZÜM ÇEŞİTLERİ KULLANILARAK ÜRETİLEN
HARDALİYELERİN KALİTESİNİN VE DUYUSAL
ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

FATMA FAİKOĞLU



T.C.
ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ADAKARASI, PAPAZKARASI, KALECİKKARASI ÜZÜM ÇEŞİTLERİ
KULLANILARAK ÜRETİLEN HARDALİYELERİN KALİTESİNİN VE
DUYUSAL ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

Fatma FAİKOĞLU

Doç. Dr. Ozan GÜRBÜZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

BURSA – 2014
Her hakkı saklıdır

TEZ ONAYI

Fatma FAİKOĞLU tarafından hazırlanan “Adakarası, Papazkarası, Kalecikkarası üzüm çeşitleri kullanılarak üretilen hardalİYelerin kalitesinin ve duyuşal özelliklerinin araştırılması” adlı tez çalışması Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı’nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Doç. Dr. Ozan GÜRBÜZ

Başkan : Doç. Dr. Ozan GÜRBÜZ, Uludağ Üniversitesi,
Ziraat Fakültesi, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

İmza

Üye : Doç. Dr. Yasemin ŞAHAN, Uludağ Üniversitesi,
Ziraat Fakültesi, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

İmza

Üye : Yrd. Doç. Dr. İ. Bülent GÜRBÜZ, Uludağ Üniversitesi,
Ziraat Fakültesi, Tarım Ekonomisi Anabilim Dalı

İmza

Yukarıdaki sonucu onaylarım

Prof. Dr. Ali Osman DEMİR
Enstitü Müdürü

13/11/2014

U.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.

03.11.2014

Fatma FAİKOĞLU

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

ADAKARASI, PAPAZKARASI, KALECİKKARASI ÜZÜM ÇEŞİTLERİ
KULLANILARAK ÜRETİLEN HARDALİYELERİN KALİTESİNİN VE DUYUSAL
ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI

Fatma FAİKOĞLU

Uludağ Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Ozan GÜRBÜZ

Bu çalışmada ülkemizde doğal olarak yetişen Adakarası, Papazkarası ve Kalecikkarası üzümlerinden üretilen hardaliyenin genel kimyasal kompozisyonları, antioksidan kapasiteleri, fenolik maddeleri ile duyusal kalitesi araştırılmıştır. Tekirdağ Mürefte bölgesinden hasat edilen üzümler, şıraları elde edildikten sonra alkol fermentasyonuna tabi tutulmuştur. Deney grubuna, kontrol grubundan farklı olarak *Leuconostoc mesenteroides* ve *Leuconostoc mesenteroides subsp. dextranicum* laktik asit bakterileri ilave edilerek malolaktik fermentasyon gerçekleştirilmiştir. Aroma vermesi için hardal tohumu (0,05 mg/L) ve vişne yaprağı, maya ve küf oluşumunu engellemek için de K-metabisülfid (50 mg/L) ilave edilmiş ve kontrollü koşullarda hardaliye üretilmiştir. Üretilen altı çeşit hardaliyede, gallik asit, kafeik asit, *p*-kumarik asit, ferulik asit, resveratrol, mirisetin, vanilik asit, siringik asit, naringin, (-)-epikateşin gibi fenolik bileşikler, HPLC-DAD tekniği kullanılarak kantitatif olarak analiz edilmiş ve ABTS, DPPH ve CUPRAC teknikleri ile antioksidan kapasiteleri belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Hardaliye, fenolik bileşikler, antioksidan kapasite, HPLC-DAD

2014, ix + 73 sayfa.

ABSTRACT

MSc Thesis

INVESTIGATION OF QUALITY AND SENSORY PROPERTIES OF HARDALIYE PRODUCED WITH ADAKARASI, PAPAZKARASI AND KARECİKKARASI GRAPE VARIETIES

Fatma FAİKOĞLU

Uludağ University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Food Engineering

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Ozan GÜRBÜZ

This study investigated the general chemical composition, antioxidant capacity, phenolic compounds, and sensory quality of hardaliye produced from Adakarasi, Papazkarasi and Kalecikkarasi grapes grown in the Tekirdag region of Turkey. The musts obtained from the harvested grapes were subjected to alcoholic fermentation. Malolactic fermentation was performed by the addition of lactic acid bacteria (*Leuconostoc mesenteroides* and *Leuconostoc mesenteroides* subsp. *Dextranicum*) in the experimental group but was not added to the control group. Mustard seed (0,05 mg/L) and cherry leaves were added to give aroma, K-metabisulfite (50 mg/L) to prevent yeast and mold. Hardaliye was produced under controlled conditions. Phenolic compounds such as gallic acid, caffeic acid, *p*-coumaric acid, ferulic acid, resveratrol, myricetin, vanillic acid, syringic acid, naringin, (-)-epicatechin were analyzed quantitatively by use of a HPLC-DAD technique and the antioxidant capacity was determined by ABTS, DPPH and CUPRAC techniques in the six varieties of Hardaliye produced (3 experimental and 3 control).

Keywords: Hardaliye, phenolic compounds, antioxidant capacity, HPLC-DAD

2014, ix + 73 pages.

TEŞEKKÜR

Bu araştırma Uludağ Üniversitesi Ziraat Fakültesi Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı Öğretim Üyelerinden Doç. Dr. Ozan GÜRBÜZ yönetiminde hazırlanarak Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'ne Yüksek Lisans tezi olarak sunulmuştur.

Yüksek lisansa başladığım ilk günden itibaren gerek ders aşamasında ve gerekse deneysel çalışmalarım sırasında bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım, destek ve ilgilerini hiçbir zaman esirgemeyen, danışman hocam Sayın Doç. Dr. Ozan GÜRBÜZ'e sonsuz saygı ve şükranlarımı sunarım. Uludağ Üniversitesi Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı Öğretim Üyelerinden Sayın Doç. Dr. Yasemin ŞAHAN'a yardımlarından dolayı ayrıca teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvar çalışmalarımda katkısı bulunan Bursa Gıda ve Yem Kontrol Merkez Araştırma Enstitüsü, HPLC Laboratuvarı çalışanlarından Sayın Hakan YAVAŞ'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'ne de vermiş oldukları destekten dolayı ayrıca teşekkürü bir borç bilirim.

Yaşamımın her anında sevgi ve desteklerini hissettiren aileme de sonsuz saygı, sevgi ve şükranlarımı sunarım.

Fatma FAİKOĞLU

03.11.2014

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGE VE KISALTMALAR DİZİNİ	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	ix
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ÖZETLERİ	3
2.1. Üzüm ve Kimyasal Bileşimi	3
2.2. Hardaliye	5
2.3. Hardaliyenin Sağlık Üzerine Etkileri.....	6
2.4. Fenolik Bileşikler	7
2.4.1. Fenolik Asitler.....	8
2.4.2. Flavonoidler	9
2.4.2.1. Antosiyanidinler.....	11
2.4.2.2. Flavonlar ve flavonoller	12
2.4.2.3. Flavanonlar.....	13
2.4.2.4. Kateşinler ve lökoantosiyanidinler.....	13
2.4.2.5. Proantosiyanidinler	14
2.5. Üzümdeki Fenolik Bileşikler	15
2.6. Üzümün Antioksidan Kapasitesi.....	19
3. MATERYAL VE YÖNTEM	22
3.1. Materyal	22
3.1.1. Adakarası Üzümü.....	30
3.1.2. Kalecikkarası Üzümü.....	31
3.1.3. Papazkarası Üzümü.....	32
3.2. Yöntem.....	33
3.2.1. Kurumadde tayini.....	33
3.2.2. pH tayini.....	33
3.2.3. Toplam asitlik tayini	33
3.2.4. İndirgen şeker tayini.....	33

3.2.5. Hardaliye ekstraktlarının hazırlanması	34
3.2.6. Toplam fenolik madde miktarı tayini	34
3.2.7. Fenol bileşiklerinin HPLC ile belirlenmesi	35
3.2.8. Antioksidan kapasite testleri	36
3.2.8.1. ABTS yöntemi ile antioksidan aktivite tayini	36
3.2.8.2. DPHH yöntemi ile antioksidan aktivite tayini	38
3.2.8.3. CUPRAC yöntemi ile antioksidan aktivite tayini	39
3.2.9. Duyusal analiz.....	40
3.2.10. İstatiksel analiz	42
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	43
4.1. Kurumadde Tayini.....	43
4.2. pH Tayini	43
4.3. Toplam Asitlik Tayini.....	44
4.4. İndirgen Şeker Tayini.....	44
4.5. Toplam Fenolik Madde Miktarı Tayini	45
4.6. Antioksidan Kapasite Testleri.....	46
4.6.1. ABTS yöntemi ile antioksidan aktivite tayini	46
4.6.2. DPHH yöntemi ile antioksidan aktivite tayini.....	47
4.6.3. CUPRAC yöntemi ile antioksidan aktivite tayini	47
4.6.4. Antioksidan aktivite sonuçlarının değerlendirilmesi	48
4.7. Fenol Bileşiklerinin HPLC İle Belirlenmesi.....	52
5. Duyusal Analiz.....	64
6. SONUÇ	67
KAYNAKLAR.....	68
ÖZGEÇMİŞ	73

SİMGE VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

rpm	Dakikadaki Devir Sayısı
g	Gram
µm	Mikrometre
mL	Mililitre
ppm	Milyonda Bir Kısım
nm	Nanometre

Açıklama

Kısaltmalar

CUPRAC	Bakır İyon İndirgeme Antioksidan Kapasitesi
DAD	Diode Array Dedektör
SD	Standart Sapma
YA	Yaş Ağırlık
HPLC	Yüksek Performanslı Likit Kromatografisi
PBS	Tuzlu Fosfat Tampon
UV	Ultraviyole
DPPH	2,2-difenil-1-pikrilhidrazil
ABTS	2,2'-azinobis-(3-etilbenzotiazolin-6-sulfonik asit)

Açıklama

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 1.1. Fenolik bileşiklerin sentezi	8
Şekil 1.2. Fenolik asitlerin genel yapısı: a) Benzoik asit türevleri b) Sinamik asit türevleri	9
Şekil 1.3. Flavonoidlerin genel yapısı.....	10
Şekil 1.4. Flavonoidlerin yapıları.....	11
Şekil 1.5. Antosiyanidinler ve antosiyanin pigmentlerinin yapısı	12
Şekil 1.6. Flavonollar ve flavonların kimyasal yapıları	13
Şekil 1.7. Flavanonun genel yapısı	13
Şekil 1.8. Yaygın olarak bulunan kateşinler ve kimyasal yapıları.....	14
Şekil 1.9. Proantosiyanidinlerin kimyasal yapısı	15
Şekil 2. Hardaliye örneklerinin üretim akım şeması.....	23
Şekil 3. Araştırmada kullanılan üzümlerin hasat edildiği bölge ve navigasyon verisi ...	27
Şekil 4.1. Ön fermentasyona bırakılan hardaliye örnekleri.....	28
Şekil 4.2. İkinci fermentasyona bırakılan hardaliye örnekleri	29
Şekil 4.3. Üretimi yapılan hardaliye örnekleri	29
Şekil 5.1. Adakarası üzümü	30
Şekil 5.2. Kalecikkarası üzümü.....	31
Şekil 5.3. Papazkarası üzümü	32
Şekil 6. ABTS yönteminin uygulanması.....	37
Şekil 7.1. ABTS yönteminde Trolox kurvesi ($\mu\text{mol/mL}$)	46
Şekil 7.2. DPPH yönteminde Trolox kurvesi ($\mu\text{mol/mL}$)	47
Şekil 7.3. CUPRAC yönteminde Trolox kurvesi ($\mu\text{mol/mL}$)	48
Şekil 8.1. ABTS ve CUPRAC antioksidan aktivite testlerinin karşılaştırması.....	51
Şekil 8.2. ABTS, CUPRAC ve DPPH antioksidan aktivite testlerinin karşılaştırması...	51
Şekil 9.1. Gallik asit standardının HPLC kromatogramı	52
Şekil 9.1a Gallik asit için kalibrasyon eğrisi.....	53
Şekil 9.2. Vanilik asit standardının HPLC kromatogramı	53
Şekil 9.2a. Vanilik asit için kalibrasyon eğrisi.....	54
Şekil 9.3. - (-) Epikateşin standardının HPLC kromatogramı.....	54
Şekil 9.3a. - (-) Epikateşin için kalibrasyon eğrisi	55

Şekil 9.4. Siringik asit standardının HPLC kromatogramı	55
Şekil 9.4a. Siringik asit için kalibrasyon eğrisi.....	56
Şekil 9.5. Mirisetin standardının HPLC kromatogramı	56
Şekil 9.5a. Mirisetin için kalibrasyon eğrisi.....	57
Şekil 9.6. Kafeik asit standardının HPLC kromatogramı	57
Şekil 9.6a. Kafeik asit için kalibrasyon eğrisi.....	58
Şekil 9.7. <i>p</i> -kumarik standardının HPLC kromatogramı	58
Şekil 9.7a. <i>p</i> -kumarik için kalibrasyon eğrisi.....	59
Şekil 9.8. Ferulik asit standardının HPLC kromatogramı.....	59
Şekil 9.8a. Ferulik asit için kalibrasyon eğrisi	60
Şekil 9.9. Naringin standardının HPLC kromatogramı.....	60
Şekil 9.9a. Naringin için kalibrasyon eğrisi	61
Şekil 9.10. Resvaratrol standardının HPLC kromatogram	61
Şekil 9.10a. Resvaratrol için kalibrasyon eğrisi.....	62
Şekil 10. Hardaliye örneklerinin duyuşal değerlendirilmesi.....	65

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 1.1. Üzümlerde bulunan fenolik bileşiklere ait genel formüller ve meydana getirdikleri doğal bileşikler	17
Çizelge 1.2. Bazı meyve ve sebzelerin antioksidan kapasiteleri.....	20
Çizelge 1.3. Üzüm ve üzüksü meyvelerin askorbik asit içerikleri.....	21
Çizelge 1.4. Üzüm ve üzüksü meyvelerin flavanoid ve fenolik asit içerikleri	21
Çizelge 2. Numunelerde araştırılan fenolik bileşiklerin genel özellikleri.....	25
Çizelge 3.1. HPLC çalışma koşulları ve gradient elusyon programı	35
Çizelge 3.2. ABTS yöntemi ile antioksidan aktivite testi için Troloks standartlarının Hazırlanması	37
Çizelge 4.1. Lezzet Profili Analizi	40
Çizelge 4.2. Panelist tarafından doldurulmuş duyuusal analiz formunun bir Örneği.....	41
Çizelge 5.1. Hardaliye örneklerinin pH değerleri	43
Çizelge 5.2. Hardaliye örneklerinin genel asitlik miktarları	44
Çizelge 5.3. Hardaliye örneklerinin indirgen şeker miktarları.....	45
Çizelge 6.1. Hardaliye örneklerinin toplam fenol içerikleri ve antioksidan aktiviteleri.	49
Çizelge 6.2. Toplam fenol içeriği ve antioksidan aktivite testleri arasındaki korelasyon	50
Çizelge 6.3. Hardaliye örneklerinin fenolik madde miktarları	63
Çizelge 6.4. Hardaliye örneklerin duyuusal değerleri.....	66

1. GİRİŞ

Türkiye, dünya üzerindeki konumu ve sahip olduğu ekolojik özellikleri itibariyle bağıcılığa elverişli bir coğrafyada yer almaktadır. Bundan dolayı ülkemizde oldukça geniş bir çeşit yelpazesıyla bağıcılık yapılmaktadır (Özden ve Vardin 2009). 2013 yılı itibariyle 4 011 409 ton üzüm üretimiyle Türkiye bağıcılığı, ülkenin tarımsal yapısı içerisindeki yeri ve ülke ekonomisine katkısı bakımından büyük öneme sahiptir (Anonim 2010).

Üzüm, taze veya kuru olarak tüketildiği gibi farklı işlemlerden geçirildikten sonra üzüm suyu, sirke, pekmez, pestil vb. ürünler olarak da tüketilmektedir (Özden ve Vardin 2009). Ülkemizde üretilen üzümün değerlendirme şekilleri dikkate alındığında, yaklaşık olarak %40'ının çekirdekli ve çekirdeksiz kurutmalık, %30'unun sofralık, %28'inin şıralık ve %2-3'ünün de şaraplık olarak değerlendirildiği belirtilmektedir (Çelik ve ark. 1998). Son yıllarda doğal ürünlere karşı ilginin giderek artması sonucu üzümde elde edilen ürünlerin satışlarında önemli gelişmeler beklenmektedir. Hardaliye de bu ürünlerden bir tanesidir. Türkiye lezzet haritasına Trakya bölgesinden giren, olgunlaşmış üzümlerin işlenmesiyle elde edilen dövülmüş hardal tohumu ve vişne yaprağıyla aromalandırılmış, alkolsüz, buruk ve ferahlatıcı etkisi ile karakteristik bir içecektir. Hardaliye, sadece besin içerikleri yönünden önem taşımakla kalmayıp; insan sağlığı üzerine olan son derece olumlu etkileri nedeniyle de büyük önem taşımaktadır.

Üzüm suyunun fermente edilmesiyle elde edilen hardaliyenin bağıcılık sistemini güçlendirdiği, içerdiği meyve asitleri ve lifli yapısından dolayı mideye zarar vermeden böbrek ve bağırsak sisteminin çalışmasını ve kan dolaşımını düzenlediği, kapiller kuvveti ve vasküler fonksiyonu arttırdığı, böbreklerde kum ve taşların düşürülmesine yardımcı olduğu, karaciğer hastalıklarını önlediği ve kanı temizlediği tespit edilmiştir (Aras 2006).

Bu alanda yapılmış olan araştırmalar sonucunda üzüm ve üzümde elde edilen ürünlerde oldukça fazla miktarlarda fenolik bileşiklerin bulunduğu ve bu bileşiklerin pek çok hastalığı önlemede etkili oldukları belirlenmiştir (Torres ve ark. 2002).

Sebze ve meyvelerde çok fazla sayı ve tipte bulunan fenolik bileşiklerin olgun üzümde sadece bazılarının mevcut olduğu görülmektedir. Üzümde bulunan belli başlı fenolik bileşikler, fenolik asitler, antosiyanidinler, flavonol glukozitleri, sinnamik asit türevleri, kateşinler ve proantosiyanidinlerdir (Söylemezoğlu 2003).

Fenolik maddeler bitkisel kaynaklı besinlerin lezzetine özellikle ağızda buruk bir tat bırakma yönünde ve rengine etki eden önemli bir madde grubudur. Fenolik maddeler aromatik halkasında bir veya daha fazla hidroksil grubu içeren bileşiklerdir (Shahidi ve Nacz 1995). Bu bakımdan en basit fenolik maddenin bir tane hidroksil grubu içeren benzen yani fenol olduğu ve diğer fenolik maddelerin bundan türediği bilinmektedir (Cemeroğlu ve Acar 1986).

Bu çalışmada kontrol grubu ve deney grubu olmak üzere her üzüm çeşidi için iki farklı deneme gerçekleştirilmiştir. Deney grubuna kontrol grubundan farklı olarak laktik asit bakterileri (*Leuconostoc mesenteroides* subsp. *dextranicum*, *Leuconostoc mesenteroides*) ilave edilerek tat ve aromada meydana gelebilecek değişiklikler gözlemlenmiştir. Elde edilen hardaliyelerin genel kimyasal yapı ve duyusal özellikleri yanında toplam fenolik madde miktarı, fenolik bileşiklerin dağılımı ve antioksidan kapasitesi analiz edilmiş ve üzüm suyundan kaliteli hardaliye üretimi için üretim koşulları belirlenmiştir.

2. KAYNAK ÖZETLERİ

2.1. Üzüm ve Kimyasal Bileşimi

Üzüm botanikte cins adı *Vitis* olan ve asma olarak adlandırılan bitkinin meyvesidir. Meyve üretiminde kullanılan türler içerisinde dünyada en çok üzüm çeşidi içeren tür *Vitis vinifera L. ssp. sativa D.C.*'dir. Bu tür içerisinde tespit edilen çeşit sayısı 10 000'nin üzerinde olup dünyadaki üretimin %90'nından fazlasını oluşturmaktadır. Anavatanı Anadolu'yu da içine alan Küçük Asya denilen, Kafkasya'yı da kapsayan bölgedir. Anavatanı Anadolu olan çeşitler 1200'ün üzerindedir (Cabaroğlu ve Yılmaztekin 2006). Türkiye toplam üretimi 2 300 000 ton kadar olan çekirdekli üzümün dağılışını incelediğimizde üretimin yoğun bir şekilde ilk gözümüze çarpan alanı Çukurova'nın batı bölümünden başlayarak Mersin ovası ve çevresinde yoğunlaşan üretim Akçalı dağlarının kuzey yamaçlarını da içlerine alarak Karaman çevresinde geniş ölçüde görülmektedir. Orta Toroslar'ın kuzey yamaçlarındaki üretim Konya ovasının güneyi boyunca da devam etmektedir. İç Anadolu bölgesinin kuzeyine doğru Orta Karadeniz dağlarına kadar bir hat şeklinde uzanmaktadır.

Bu alan Türkiye üretiminin %20'sine karşılık gelir. Bu bölgeden kuzeye gidildikçe Aksaray'dan başlayan üretim, Nevşehir ve Kırşehir ile Tuz gölünün doğusundaki Kayseri ve Seyfe ovası civarında yayılış gösteren bu kısım Türkiye üretiminin %11'i karşılanmaktadır. Güneydoğu Anadolu bölgesinin batı kısmını içine alan ovalık ve plato alanları ise Türkiye üretiminin %16'sını karşılamaktadır. Çekirdekli üzümün Türkiye'de toplam üretim alanlarından geriye kalan %12'si Diyarbakır havzası ve Mardin eşiğini kapsayan bölüm, %9'u Ege bölgesinde Denizli civarı, %10'u ise Güney Marmara bölümünde Bursa ovası, Adapazarı ovası ve İzmit körfezi çevresidir. Türkiye'nin şaraplık üzüm üretimi ile önem kazanmış olan Trakya bölümü de Türkiye üretiminin %3'ü karşılanmaktadır (Durmuş ve Yiğit 2003).

Üzüm, yüksek şeker içeriğinden dolayı, kalori değeri yüksek bir besin maddesidir. Ayrıca, mineral maddelerden kalsiyum, potasyum, sodyum ve demir yönünden zengin olduğu gibi, bazı vitaminler (A, B1, B2, Niasin ve C vitaminleri) yönünden de önemli bir kaynak olarak kabul edilmektedir (Çelik ve ark. 1998). Üzümün bileşimi üzerine başta üzüm çeşidi olmak üzere toprak ve iklim koşulları, uygulanan teknik ve kültürel

işlemler ile özellikle olgunluk derecesi vb. faktörler etkilidir. Genel olarak üzümün bileşiminde su, şekerler, organik asitler, fenol bileşikler, pektik maddeler, aroma maddeleri, azotlu maddeler, enzimler, vitaminler ve mineraller bulunur (Canbaş 2003, Cabaroğlu ve Yılmaztekin 2006).

Üzüm şirasındaki su miktarı çeşide bağlı olmakla birlikte genel olarak %65-85 arasında değişmektedir. Kurumaya yüz tutmuş çok olgun üzümlerde suyun %50'ye kadar düştüğü görülmektedir. *Vitis vinifera* çeşitlerinde bulunan şekerler, başlıca glukoz ve fruktoz olup, toplam karbonhidrat miktarının genel olarak %99'unu, normal olgunluktaki üzüm şıralarının ise %22-25'ini oluşturmaktadır (Yavaş ve Fidan 1986).

Glukoz ve fruktoz fotosentez sonucu ya doğrudan doğruya sakkarozdan veya dolaylı olarak nişastadan oluşmaktadır (Canbaş 2003). Glukozun fruktoza oranı, olgunluk başlangıcından olgunluk anına kadar geçen süre içerisinde önemli ölçüde değişir. Tanelerin erken olgunlaşma aşamasında glukoz üstün durumdayken olgunluk aşamasında glukoz ve fruktoz miktarları birbirine eşit olur. Fazla olgunlaşmış üzümlerde ise fruktoz miktarı fazladır (Yavaş ve Fidan 1986, Soleas ve ark. 1997). Üzümlerde başlıca iki organik asit bulunmakta olup, bunlar toplam asitlerin %70-90'ını oluşturan tartarik asit ve malik asittir (Canbaş 2003). Olgunlaşma periyodu sırasında üzümlerdeki tartarik asit miktarı genellikle değişmez. Ancak, malik asit miktarında düşüşler meydana gelmektedir (Jackson 2003). Üzümlerde üçüncü sırayı sitrik asit alırken, olgun üzümlerde bu asidin miktarı %0,02-0,03 arasında değişmektedir.

Aroma maddeleri, üzüm çeşidinin kendine özgü aromasını kazandıran ve çeşitli kimyasal gruplara giren maddelerin bir karışımıdır. Aromadaki incelik ve zenginlik türe, bağın yetiştirildiği bölgenin doğal potansiyeline ve yetiştirme tekniğine bağlı olarak değişmektedir (Canbaş 2003). Aroma maddeleri tamamen olmamakla beraber önemli derecede üzüm tanelerinin kabuğunda bulunmaktadır. Aroma maddelerinin, tanelerde, olgunlaşmanın son aşamalarında meydana geldiği bilinmektedir (Yavaş ve Fidan 1986). Üzümdeki aroma maddeleri kimyasal özelliklerine göre sınıflandırılır. Bunlardan başlıcaları esterler, terpen bileşikler, aromatik alkoller ve karbonil bileşikler ve azotlu bileşiklerdir (Cabaroğlu 1995).

2.2. Hardaliye

Hardaliye Türkiye lezzet haritasına Trakya bölgesinden giren , olgunlaşmış üzümün işlenmesiyle elde edilen dövülmüş hardal tohumu ve vişne yaprağıyla aromalandırılmış, alkolsüz , buruk içimi ve ferahlatıcı etkisi ile karakteristik bir içecektir. Özellikle Edirne-Kırklareli ve yakın köylerinde ev ihtiyacını karşılamak, fazla olan ürünü pazarda satmak için üretilmektedir. Hardaliye, üzüm suyundan üretilmesinden dolayı oldukça besleyici bir içecektir. Üzüm ve suyu flavanoidler bakımından zengin olup bu fenolik maddeler antioksidan, antibakteriyel ve antitümör özelliklere sahip olduğu bilinmektedir. Koyu kırmızı renkli üzüm şırası, portakal ve domates sularından 4 kat fazla antioksidan aktivitesine sahiptir. Hardaliyede siyah-kırmızı renkli, kokulu üzümlerden üretildiği için aynı özelliğe sahip olduğu bilinmektedir.

Hardaliye üretiminde daha çok Alphonse, Papazkarası, Pamit, Müşküle, Razaki, Kardinal, Cabernet cinsi üzümler tercih edilmektedir. Olgunlaşan üzümler toplanıp parçalayıcıdan geçirildikten sonra cibrelili üzüm suyu paslanmaz çelik kazanlara veya meşe fiçilere doldurulmaktadır. Aroma vermesi için parçalanmış olan hardal tohumu ve vişne yaprağı ilave edilerek 25°C sıcaklıkta 20 gün fermentasyona bırakılmaktadır. Hardaliye üretiminin başlangıcından itibaren üç dönem geçmektedir.

Birinci aşama fermentasyon aşamasıdır ve bu aşamada tat, sert, acı ve yakıcı olup içime elverişli değildir. İkinci aşama, hardaliyenin biyolojik ve kimyasal oluşumunun tamamlandığı dönem olup, tat eski şiddet ve yakıcılığını kaybetme eğilimindedir ve içim kalitesinin en yüksek olduğu dönemdir. Buzdolabı şartlarında depolanırsa bu dönem 4-6 ay sürer. Üçüncü dönemde ise hardaliyenin tadı normal şıra lezzetine yaklaşır, sertlik ve acılık azalır, hardaliye özelliğini kaybetmeye başlar. Normal koşullarda depolanır veya ısı şokuna maruz kalırsa ya da yabancı mikroorganizma bulaşması olursa depolanması daha kısa sürüp hızla bozulmaya başlamaktadır. 200 mL'lik hardaliye %0,6 protein, %17,3 karbonhidrat, %0,3 yağ içermekte ve 100mL hardaliye 67Kcal enerji vermektedir (Anonim 2013).

2.3. Hardaliyenin Sağlık Üzerine Etkileri

Tübitak Marmara Araştırma Merkezi Gıda Enstitüsü tarafından yapılan bir araştırmada hardaliyenin beslenme ve sağlık üzerindeki etkileri bazı biyokimyasal, antropometrik ve beslenme parametreleri yönünden incelenmiştir. Araştırmada, klinik uygulamada, 72 sağlıklı birey günlük beslenme programlarına ek olarak yaklaşık 40 gün süreyle hardaliye tüketmiştir. Sağlıklı bireylerden oluşan bir kontrol grubu da çalışmaya dahil edilmiş ve bu grup uygulama süresince hardaliye tüketmemiş, bireylerin günlük beslenme programları değiştirilmemiştir (Anonim 2012).

Hardaliyenin sağlık ve beslenme parametreleri üzerindeki etkisi hardaliye tüketen ve tüketmeyen gruplar karşılaştırılarak istatistiksel olarak incelendiğinde, günlük 250-500 mL hardaliye tüketiminin, sağlıklı bireylerin vücut ağırlığını arttırmaya yönelik olumsuz bir etkisinin saptanmamış olması önemli bir bulgu olarak değerlendirilmiştir.

Hardaliye tüketen gruplarda, toplam antioksidan kapasitesinin kontrol grubundan daha yüksek düzeyde gözlemlenmiş olması, hardaliyenin toplam antioksidan aktiviteyi arttırmaya yönelik potansiyel bir etkisinin olduğunu göstermektedir.

Ayrıca sağlıklı bireylerde hardaliyenin, hücre hasarına neden olarak çeşitli hastalıkların risk düzeyini artırabilen dien konjugat ve malondialdehit gibi bazı oksidatif stres göstergelerini azalttığı, kandaki düzeyi normalin üzerine çıktığında sağlık için önemli bir risk oluşturan serum homosisteinin, sağlıklı bireylerde hardaliye tüketimi ile düşüş gösterdiği kanıtlanmıştır. Hardaliyenin fruktoz oranının, literatürde riskli olarak değerlendirilen fruktoz düzeyinin altında olduğu belirlenmiştir.

Ürünün bileşimine şeker ilave edilmemesi ve içerdiği karbonhidrat bileşiklerinin doğal olarak hammadde üzümünden kaynaklanıyor olması ürünün sağlık açısından değerini artırmaktadır. Hardaliye, yüksek enerji gereksinimi olan bireylerin enerji ve karbonhidrat gereksinimlerinin karşılanmasında sağlıklı bir tercih olarak günlük beslenme programlarına ilave edilebilir.

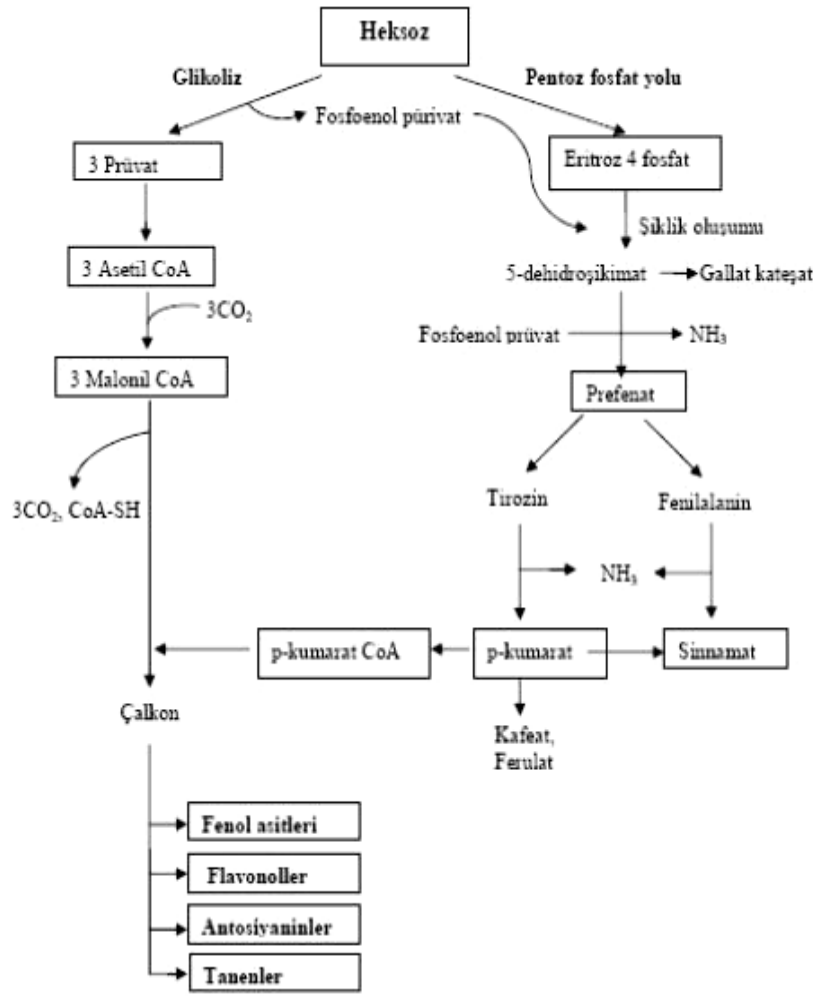
Araştırma sonucunda, hardaliye tüketen bireylerde oksidatif strese karşı vücudun savunma mekanizmasını güçlendirdiği, sağlıklı beslenmeyi destekleyebileceği sonucuna varılmıştır (Anonim 2012).

2.4. Fenolik Bileşikler

Benzen halkası içeren organik maddeler genel olarak fenolik bileşikler olarak adlandırılmakta olup bunlar bitkiler aleminde bulunan ikincil metabolitlerdir. Fenolik bileşikler benzen halkalarının pentoz fosfat yolundaki ürünlerden eritroz 4-fosfatın kondansasyonu sonucu oluşmaktadır. Şikimik asit yolu olarak tanımlanan bu biyosentetik yoldan ürün olarak, aromatik karakterli benzoik ve sinamik asitler meydana gelmektedir. Glikoliz yolunda ise şekerler parçalanarak prüvatları oluşmaktadır. Oluşan prüvatlar da Krebs döngüsünde asetil koenzim A molekülüne dönüşmektedir.

Üç asetil koenzim A molekülü de benzen halkasını oluşmaktadır. Bu benzen halkasının sinamik asit molekülü ile kondansasyonu sonucu da Şekil 1.1'de görüldüğü gibi "fenolik bileşikler" ortaya çıkmaktadır (Ribéreau-Gayon ve ark. 2000).

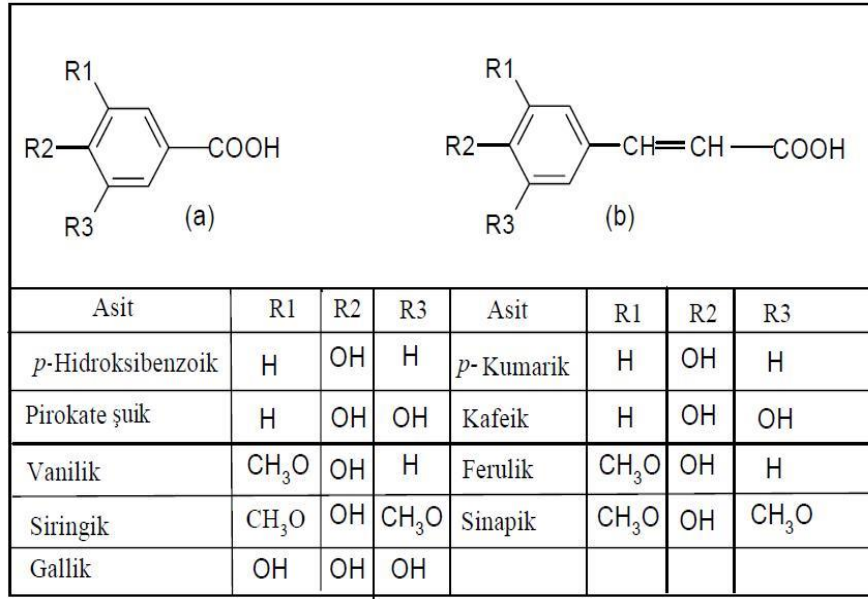
Kimyasal açıdan flavonoid olmayanlar (hidroksisinnamik, hidroksibenzoik asit ve türevleri, fenolik alkoller) ve flavonoidler (antosiyantinler, flavon-3-ol monomerleri ve polimerleri, flavonoller ve proantosiyanidinler) olmak üzere iki gruba ayrılmaktadır. Benzoik asitlerin esterleşmesi sonucu oluşan hidrolize olabilen tanenler ve proantosiyanidinler (kondense tanenler), tanenler kategorisinde değerlendirilebilir (Akalin 2011).



Şekil 1.1. Fenolik bileşiklerin sentezi (Ribéreau-Gayon ve ark. 2000)

2.4.1. Fenolik asitler

Fenolik asitler hidroksibenzoik ve hidroksisinamik asitler olarak iki gruba ayrılmaktadırlar. Hidroksibenzoik asitler C₆-C₁ fenilmetan yapısında olup, bitkisel gıdalarda genelde iz miktarda bulunurlar. Bunlar salisilik asit, hidroksibenzoik asit, gallik asit, vanilik asitler gibi asitlerdir. Hidroksisinamik asitler ise C₆-C₃ fenilpropan yapısındadırlar. Fenilpropan halkasına bağlanan OH grubunun konumu ve yapısına göre farklı özellik gösterirler. Çok yaygın bulunanları; kafeik asit, ferulik asit, *p*-kumarik asit ve *o*-kumarik asitlerdir. Bitkilerde büyük bir kısmı organik asitler ve şekerlerle esterleşmiş halde bulunan, fenolik asitlerin kimyasal yapıları Şekil 1.2’de görülmektedir (Balasundram ve ark. 2006, Saldamlı 2007, Nizamlıoğlu ve Nas 2010).

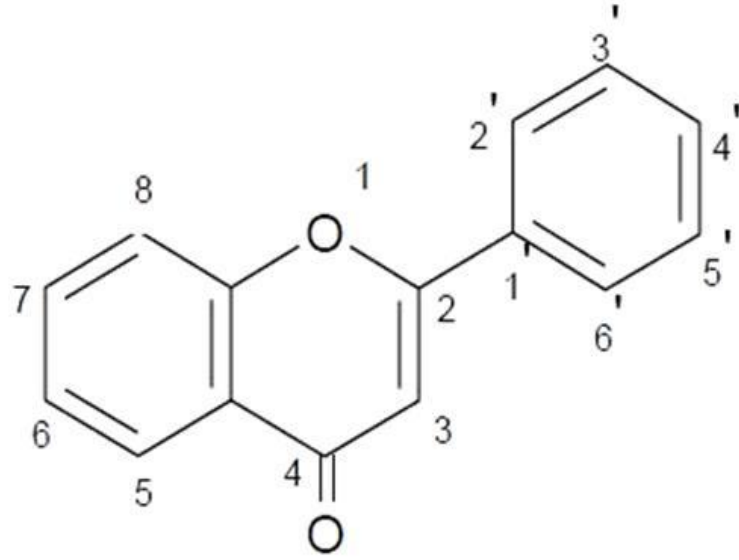


Şekil 1.2. Fenolik asitlerin genel yapısı: a) Benzoik asit türevleri b) Sinamik asit türevleri (Shahidi ve Naczki 1995)

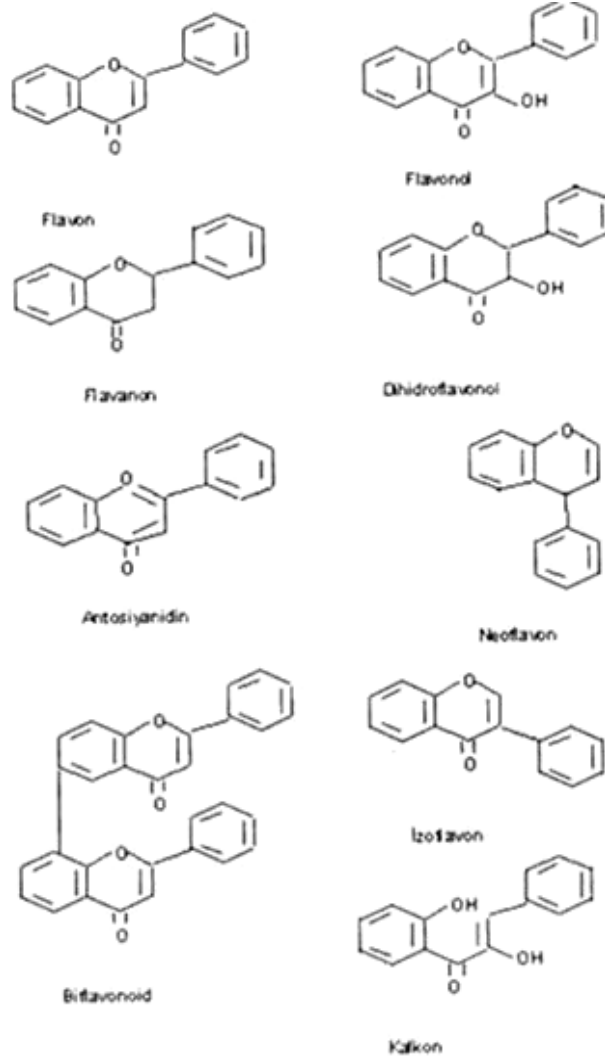
2.4.2. Flavonoidler

Sarı renkli olmaları nedeniyle latince ‘sarı’ anlamına gelen ‘flavus’ sözcüğünden türeyerek ‘flavonoid’ adını almışlardır. Flavonoidlerin karbon iskeleti, iki fenil halkasının propan zinciri ile birleşmesinden oluşan ve 15 karbon atomu içeren, difenilpropan (C₆-C₃-C₆) yapısındadır. Flavonoidlerin yapısındaki OH grupları, reaktif özelliklerinden dolayı kolaylıkla glikozitlenir (Bilaloğlu ve Harmandar 1999). Flavan türevleri olan flavonoidlerin genel yapısı Şekil 1.3’de görülmektedir.

Flavonoidler gıdalarda en yaygın bulunan polifenollerdir. Yaklaşık 6500 farklı flavonoid bilinmektedir (Saldamlı 2007). Yapısal olarak antosiyanidinler, flavonlar ve flavonoller, flavanonlar, kateşinler ve lökoantosiyanidinler ve proantosiyanidinler olmak üzere beş gruba ayrılırlar (Nizamlıoğlu ve Nas 2010).



Şekil 1.3. Flavonoidlerin genel yapısı (Shahidi ve Naczk 1995)



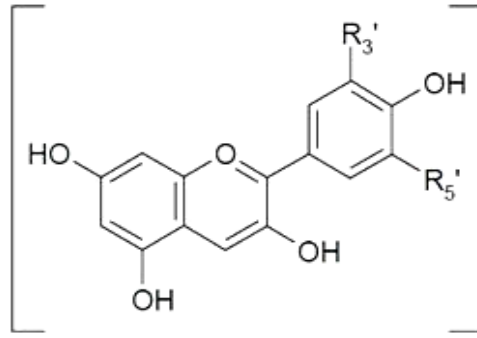
Şekil 1.4. Flavonoidlerin yapıları (Kahraman ve ark. 2002)

2.4.2.1. Antosiyanidinler

Doğada serbest halde bulunmazlar, şekerlerle glikozit yapmış olarak bulunurlar ve antosiyanin adını alırlar. Antosiyaninler meyve ve sebzelerin pembe, kırmızı ve mor tondaki çeşitli renklerini veren suda çözünebilir nitelikteki renk pigmentleridir. Antosiyaninler, bağlanan şekerlere ve bağlanma pozisyonuna göre adlandırılırlar (Nizamlıoğlu ve Nas 2010).

Antosiyanin molekülündeki hidroksil grubu (-OH) sayısı arttıkça renk maviye doğru dönmekte, metoksil grubu (-OCH₃) sayısındaki artış kırmızı tonun güçlenmesine neden olmaktadır. Örneğin, renkteki kırmızılık siyanidinden peonidine doğru artış göstermektedir (Canbaş 1985).

Antosiyanin bileşiklerinin pH'ya bağlı renk kaybının pH 3,2-3,5 aralığında en fazla olduğu belirlenmiştir. Antosiyaninler asit ortamda 7 kırmızı renkli flavilyum katyonu halindeyken, nötr ve bazik ortamlarda mavi renkli bileşikler haline dönüşmektedir (Ribéreau-Gayon ve ark. 2000, Akalın 2011).



Antosiyanidinler : Pg, Cy, Pn, Dp, Pt, Mv

R3 : *o*-glukozit

R5 : *o*-glukozit

Antosiyanidinler	R ₃ '	R ₅ '
Pelargonidin (Pg)	H	H
Siyanidin (Cy)	OH	H
Peonidin (Pn)	OCH ₃	H
Delfinidin (Dp)	OH	OH
Petunidin (Pt)	OCH ₃	OH
Malvinidin (Mv)	OCH ₃	OCH ₃

Şekil 1.5. Antosiyanidinler ve antosiyanin pigmentlerinin yapısı (Cemeroğlu 2004, Göğüş ve Fadıoğlu 2006, Fennema 1985)

2.4.2.2. Flavonlar ve flavonoller

Temel flavonoid molekülünde orta halkanın 3. karbon atomuna flavonlarda (H), flavonollarda (OH) grubu bağlanmıştır. Antosiyanidinler gibi bunlarda şekerlerle glikozit halinde bağlanmış olarak bulunurlar (Nizamlioğlu ve Nas 2010, Akalın 2011).

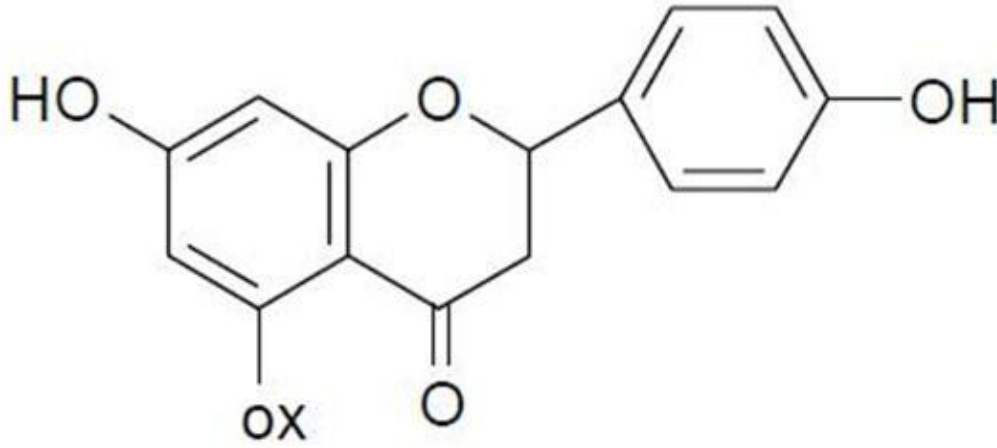
Flavonlar (X = H)	Flavonoller (X = OH)		Flavonlar (X = H)		
	R1	R2	R1	R2	
Kamferol	H	H	Apigenin	H	H
Kuersetin	OH	H	Luteolin	OH	H
Mirisetin	OH	OH	Krisoeriol	OCH ₃	H
isorammetin	OCH ₃	H	Trisin	OCH ₃	OCH ₃

Şekil 1.6. Flavonollar ve flavonların kimyasal yapıları (Cemeroğlu 2004)

2.4.2.3. Flavanonlar

Flavonlardan farklı olarak Şekil 1.7’de görüldüğü gibi ortadaki halkada çift bağ bulunmaz. Bu glikozitler özellikle turunçgillerde yaygın olarak bulunurlar (Cemeroğlu 2004).

En önemlileri naringin, hesperidin ve naringenindir. Özellikle elma ve armutlarda bulunan dihirokalkon yapısındaki bileşiklerden floretin ve floridzin önemlidir (Saldamlı 2007).

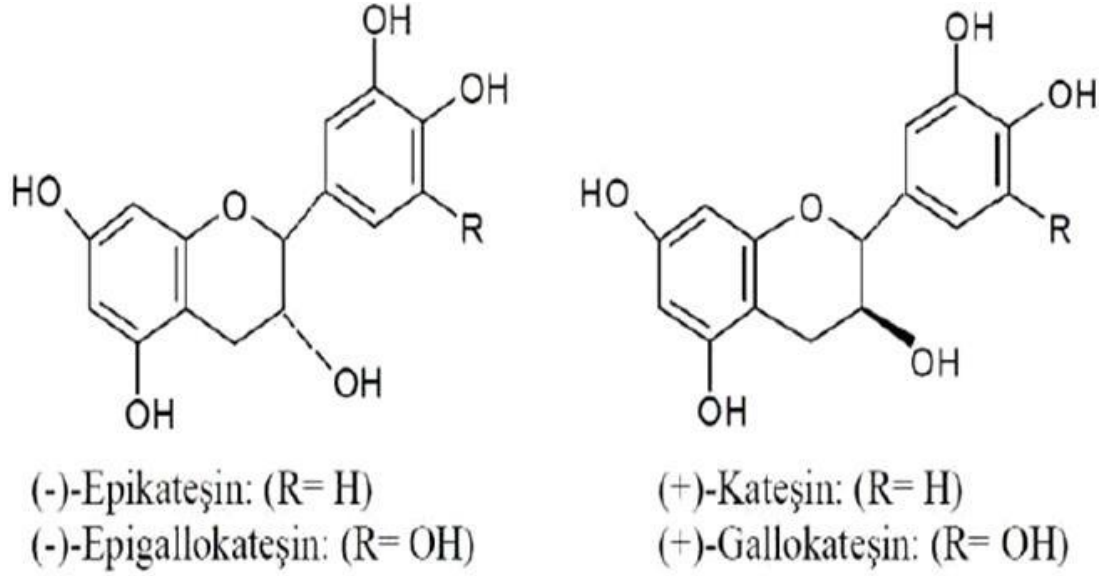


Şekil 1.7. Flavanonun genel yapısı (Cemeroğlu 2004)

2.4.2.4. Kateşinler ve lökoantosiyanidinler

Kateşinler bitkiler aleminde en yaygın halde bulunan flavonoid’lerdir. Renksizdirler ve çoğunlukla serbest halde bulunurlar. Kateşinler kimyasal yapıları açısından, flavan 3-ol’lerdir.

Kateşinler üçüncü karbon atomunda bir OH grubu içerirler. En yaygın kateşinler; (+)-kateşin, (-)-epikateşin, (+)-gallokateşin ve (-)-epigallokateşinlerdir. Kimyasal yapıları Şekil 1.8’de gösterilmiş olan kateşinler, polimerlere kadar kondense olabilmektedir (Cemeroğlu 2004).



Şekil 1.8. Yaygın olarak bulunan kateşinler ve kimyasal yapıları (Jackson 2000, Fraga 2010)

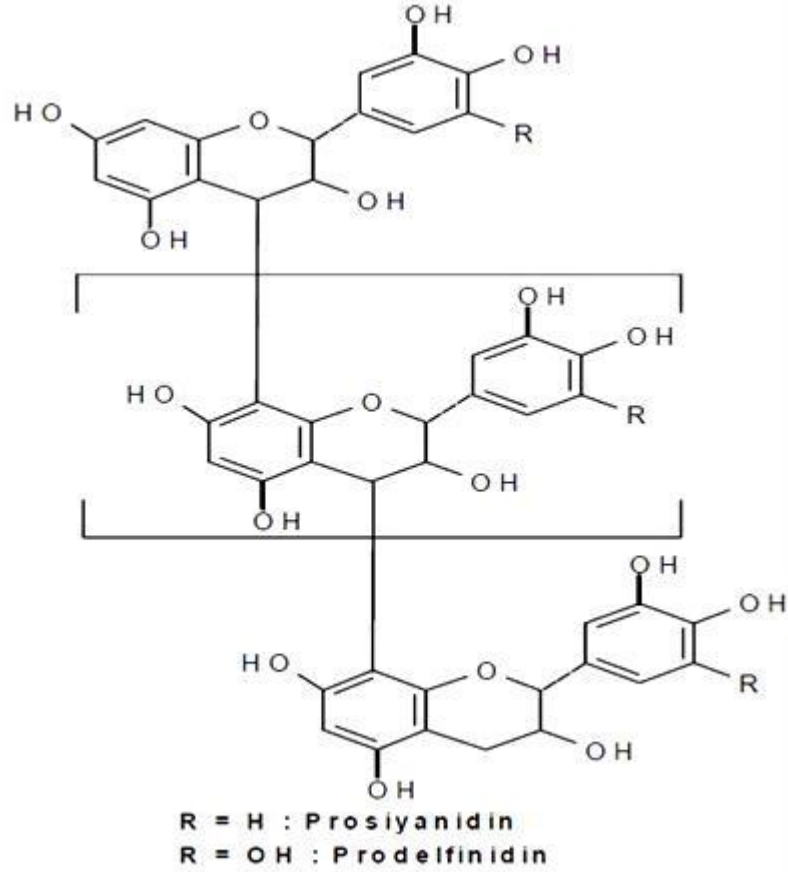
Lökoantosiyandinler de kateşinler gibi flavon türevleridir. Ancak bunlar hem 3. hem de 4. pozisyonadaki karbon atomlarında birer OH grubu içermektedir. Bu nedenle sistematikte adı, flavan-3,4-diol'dür. Lökoantosiyandinler gıdalarda serbest halde bulunmazlar (Cemeroğlu 2010).

2.4.2.5. Proantosiyandinler

Gerek kateşinler gerekse lökoantosiyandinler atmosferik oksijen ile çok kolaylıkla reaksiyona girebildiklerinden, kimyasal veya enzimatik yolla dimerlere, oligomerlere ve polimerlere kondense olabilmektedirler. İşte bu şekilde kateşinlerde (flavan-3-ol'lerden) veya lökoantosiyandinlerden (flavan-3-4-diol'lerden) oluşan polimerik yapılara "proantosiyandinler" denir. Proantosiyandinler ayrıca, "kondense tanenler" adı ile de anılmaktadır.

Proantosiyandinlerin zincir uzunluğu kısa ise renksizdirler. Zincir uzunluğu arttıkça yani polimerizasyon düzeyi yükseldikçe sarıdan kahverenge doğru değişen renk kazanırlar.

Proantosiyanidinler birçok meyvelerin kendine özgü tadının oluşmasında önemli rol oynamaktadır. Nitekim saf bir proantosiyanidin tadı, acılık ve burukluk gibi iki duyusal özelliğin birleşmesi şeklinde ortaya çıkmaktadır. Acı veya burukluktan hangisinin ağır basacağı, proantosiyanidin molekül ağırlığına bağlıdır (Cemeroğlu 2010).



Şekil 1.9. Proantosiyanidinlerin kimyasal yapısı (Shahidi ve Naczki 1995)

2.5. Üzümdeki Fenolik Bileşikler

Üzümlerde bulunan polifenoller flavonoidler ve flavonoid olmayan bileşikler olmak üzere başlıca iki grup altında toplanır. Üzümde en yaygın olan flavonoidler, flavonoller (kuarsetin, kampferol, mirisetin), flavan-3-ol'ler (kateşin, epikateşin, tanenler) ve antosiyaninlerdir. Flavonoid olmayan bileşikler ise hidroksisinnamik asit ve gallik asit türevleri ile trans-resveratrol'dür (Van de wiel ve ark. 2001).

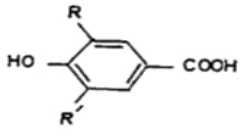
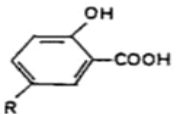
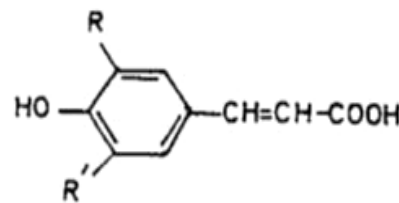
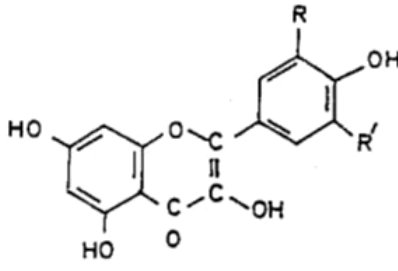
Üzümelerde bulunan fenolik bileşiklerin en geniş ve en önemli grubunu “renk”ten sorumlu olan antosiyaninler oluşturmaktadır (Cemeroğlu ve ark. 2004). Antosiyaninler üzüm ve şarapların kendilerine özgü kırmızı, mavi ve mor tonlardaki renklerini veren doğal renk pigmentleridir (Costa ve ark. 2000, Ho ve ark. 2001, Camire ve ark. 2002).

Tane kabuğunun dış kısmındaki 3-4 sıra hücre tabakasında yer alan antosiyaninlerin birikimi ben düşme ile başlamaktadır. Ben düşme kırmızı üzümlerde kabukta antosiyanin birikimi dolayısıyla renk dönüşümü olarak tanımlanır. Antosiyanin birikiminin üç aşamada gerçekleştiği kabul edilmektedir. İlk olarak yavaş birikimi, hızlı bir artış takip eder ve olgunluk aşamasında stabil hale gelir. Aşırı olgunlukla birlikte antosiyanin düzeyinin azaldığı bilinmektedir (Mateus ve ark. 2001).

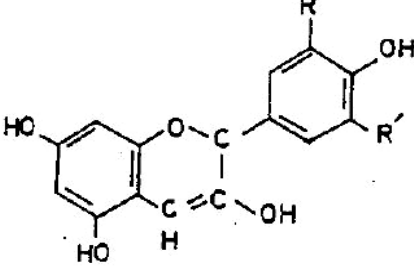
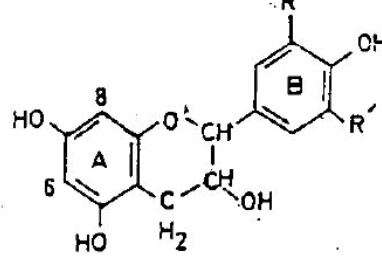
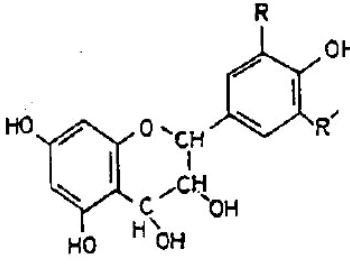
Fenolik bileşiklerin üzümler için önemli ikinci grubunu oluşturan tanenler tadın oluşumundan sorumludur. Tanenler fenolik asitlerle şekerlerin kompleks esterleri olup, üzümlerin kabuklarında, gövdelerinde ve çekirdeklerinde bulunur. Beyaz üzümlerin sırası genellikle %0,01-0,03 tanen içermekte, bu miktar siyah üzümlerin sırasında %0,05-0,2 dolaylarında olmaktadır (Yavaş ve Fidan 1986). Genel olarak tanedeki tanen miktarı ben düşme safhasından hemen önce en yüksek düzeye ulaşmakta, olgunlaşmaya doğru ise derişimleri azalmaktadır (Harborne ve Grayer 1993).

Kırmızı üzüm suyu 500 mg/L'den çok flavonoid içerir. Beyaz üzümlerde bu miktar daha düşüktür (Van de Wiel ve ark. 2001). Olgunlaşma süresince kırmızı üzümlerde bulunan antosiyanin miktarı değişir (Jackson 2003).

Çizelge 1.1. Üzümlerde bulunan fenolik bileşiklere ait genel formüller ve meydana getirdikleri doğal bileşikler (Söylemezoğlu 2003)

Genel Formül	Oluşturduğu (verdiği) doğal bileşikler
<p>1. Benzoik asitler</p>  	<p>R=OH; Gentsik asit R=R'=H; <i>p</i>-hidroksi benzoik asit R=H; Salisilik asit R=R'=OCH₃; Siringik asit</p> <p>R=OH', R'=:H; Protokateşik asit R=OCH₃, R'=H; Vanilik asit</p>
<p>2. Sinamik asitler</p> 	<p>R=OCH₃, R'=H; Ferulik asit</p> <p>R=OH', R'=H; Kafeik asit R=R'=H; <i>p</i>-Kumarik asit</p> <p>R=R'=OCH₃; Sinapik asit</p>
<p>3. Flavan türevleri (Flavonoidler)</p> <p>a) Flavonoller</p> 	<p>R=R'=H; Kampferol R=R'=OH; Mirisetin R=R'=OCH₃ : R=H; İsorhamnetin R=OH, R=:H; Quersetin (sarı)</p> <p>(Açık sarı renkli olan flavonoller, şekerle bağlı olarak glikozitler halinde bulunurlar.)</p>

Çizelge 1.1'in devamı

Genel Formül	Oluşturduğu (verdiği) doğal bileşikler
<p>b) Antosiyanidinler (Antosyanlar)</p> 	<p>R=R'=OH; Delfinidin (koyu mavi, 546 nm) R=R'=OCH₃; Malvidin (mor, 542 nm) R=OH; R'=H; Siyanidin (kırmızı, 535nm) R=OCH₃; R'=H; Paeonidin (açık kırmızı, 532 nm) R=R'=H; Pelargonidin (turuncu, 520 nm) R=OCH₃; R'=OH; Petunidin (mavi-mor, 543 nm)</p>
<p>c) Flavanoller (Kateşinler) (Tanen benzeri renksiz öncü bileşikler)</p> 	<p>R=R; Afzelisin R=R'=OH; Gallokateşin R=OH : R'=H; Kateşin (Kateşinler serbest halde bulunan renksiz bileşiklerdir.)</p>
<p>d) Lökoantosiyandinler (Flavandioller)</p> 	<p>R=OH, R'=H; Lökosiyanidin R=R'=OH; Lökodelfinidin R=R'=H; Lökopelargonidin R ve R' ile gösterilen yerlere farklı grupların bağlanmasında değişik bileşikler oluşmaktadır.</p>

2.6. Üzümün Antioksidan Kapasitesi

Antioksidan, bir başka molekülün oksidasyonunu yavaşlatabilen veya önleyebilen bir molekül olarak tanımlanabilir (Moon ve Shibamoto 2009). Antioksidanlar vücutta serbest radikaller ile reaksiyona girerek oto oksidasyonu önleyen savunma mekanizmalarıdır. Yaşamsal olayların devamlılığı için gerekli olan oksijen aynı zamanda birçok hastalık ve dejeneratif gelişimin nedeni olarak görülmektedir. İnsanlarda metabolik olaylar sırasında oksijen kullanımına bağlı olarak süperoksit (O_2^-), hidroksil (OH^-), peroksil (ROO^-), alkoksil (RO^-), semikuinon (Q^-), nitrik oksit (NO^-) kökleri ile hidrojen peroksit (H_2O_2), peroksinitrit ($ONOO^-$) ve singlet oksijen (1O_2) gibi aktif oksijen formları meydana gelmektedir. Ayrıca radyasyon, çeşitli gazlar, ağır metaller, herbisitler, pestisitler ile tedavi amaçlı kullanılan birçok ilaç, oksidatif stres nedeni olarak gösterilen aktif oksijen oluşumuna neden olurlar. Oksidatif stres, normal metabolik faaliyetler için gerekli olan aktif oksijen-antioksidan dengesini aktif oksijen lehine bozarak; DNA, protein, karbonhidrat ve lipidlerde zararlanmaya yol açmakta ve başta koroner hastalıklar, kanser, diyabet ve karaciğer tahribatı olmak üzere birçok hastalığa neden olmaktadır (Yücel ve Ötleş 2001).

Bitkisel kaynaklı antioksidanlar, serbest radikal gidericisi, peroksit parçalayıcısı, enzim inhibitörleri ve sinerjistler olarak fonksiyon görürler. Antioksidanlar serbest radikallerin neden olduğu zararlı etkileri, düşük yoğunluklu lipoproteinleri (LDL) ve lipoprotein oksidasyonunu önleyerek sağlık üzerinde olumlu etkiler yapmaktadırlar (Kafkas ve ark. 2006).

Fenolik bileşikler antialerjik, antienflamatuar, antidiyabetik, antimikrobiyal, antipatojenik, antiviral ve antirombotik etkiye sahip olduğu yapılan pek çok araştırma ile tespit edilmiştir. Antioksidan olarak fenolik bileşikler kanser, kalp hastalıkları, katarakt, göz hastalıkları ve Alzheimer gibi hastalıkları engellemektedirler (MacDougall 2002).

Bitkisel ürünlerin antioksidan etkileri özellikle flavonoidler başta olmak üzere sinamik asit türevleri, kumarinler gibi fenolik bileşiklerden kaynaklanmaktadır. En fazla antioksidan etkinin sırasıyla üzüm, greyfurt, domates, portakal ve elma sularında olduğu tespit edilmiştir (Tunalıer ve ark. 2002, Saldamlı 2007).

Meyve ve sebzeler içerisinde üzüm ve üzüksü meyvelerin antioksidan kapasiteleri Çizelge 1.2’de görülmektedir. Meyveler içerisinde genel olarak dut, çilek, böğürtlen, ahududu, frenk üzümü, beктаşı üzümü, yaban mersini, mürver meyvesi gibi türleri içeren meyvelerin antioksidan kapasiteleri oldukça yüksektir.

Çizelge 1.2. Bazı meyve ve sebzelerin antioksidan kapasiteleri (Cao ve ark. 1996)

	Antioksidan kapasite				Antioksidan kapasite		
	Trolox eşdeğeri/ 100g	ORAC (roo') µmol trolox ekivalen/ µL	ORAC (roo') µmol trolox ekivalen/ g		Trolox eşdeğeri/ 100g	ORAC (roo') µmol trolox ekivalen/ µL	ORAC (roo') µmol trolox ekivalen/ g
Sebze				Meyve			
Domates	200	0,45	1,89	Kırmızı erik	2200	-	9,49
Kırmızı Lahana	1400	-	-	Üzüm	1700	1,24	7,39
Sarımsak	1300	5,15	19,4	Kırmızı elma	1400	0,49	2,18
Ispanak	500	1,94	12,6	Yeşil üzüm	1200	-	-
Brüksel lahanası	500	1,73	-	Muz	1100	0,46	2,21
Tatlı mısır	500	-	-	Kivi	1000	1,08	6,02
Patates	400	-	-	Ananas	1000	-	-
Bezelye	300	-	-	Kiraz	800	-	-
Karnabahar	200	0,34	2,1	Portakal	600	1,97	-
Havuç	200	0,34	2,1	Armut	600	0,46	1,34
Yeşil Fasulye	200	-	-	Kavun	100	0,20	0,97
Soğan	200	1,20	4,5	Böğürtlen	5500	-	-
Marul	150	0,40	-	Ahududu	5100	-	-
Kereviz	50	-	-	Çilek	3100	2,68	15,36
Kırmızı biber	-	2,39	-	Bektaşlı üzümü	1900	-	-
Patlıcan	-	0,90	3,9	Yaban mersini	3300	-	15,9-64,4

Üzümün yüksek antioksidan kapasiteleri, askorbik asitten çok fenolik maddelerden özellikle antosiyaninlerden kaynaklanmaktadır. Üzüm genel olarak askorbik asitçe fakir (Çizelge 2.2), fenolik maddelerce (Çizelge 2.3) zengindir. Üzüksü meyvelerde bulunan fenolik bileşiklerden antosiyanin, kuersetin, kamferol, mirisetin ve ellagik asit, antikanserojenik, antibakteriyal, antiviral ve antioksidan aktiviteye sahiptirler (Araş 2006).

Çizelge 1.3. Üzüm ve üzüksü meyvelerin askorbik asit içerikleri (Kalt ve ark. 1999)

Meyve	Askorbik asit (mg/kg)
Böğürtlen	30-250
Ahududu	220,67-310,89
Frenk üzümü-kırmızı	50-187
Frenk üzümü-siyah	100-939
Yaban mersini	70-95
Çilek	420-640
Bektaşî üzümü-kırmızı	256

Çizelge 1.4. Üzüm ve üzüksü meyvelerin flavanoid ve fenolik asit içerikleri (Bilyk ve Sapers 1986)

Bileşenler (mg/kg)	Ahududu	Böğürtlen	Çilek	Siyah Frenk Üzümü	Beyaz Frenk Üzümü	Bektaşî Frenk Üzümü	Yaban Mersini
Kaemferol	< 0,1; 1,43-2	0,6-2,6	11,8-31	0,1-59	2-9	<0,1;94	0-6 ^A ;0-14 ^B ; 0-26 ^C
Quercetin	2,84-29	5,2-3,5	5,2-60	20-298	2,8-101	<0,1;463	24-160 ^A ;73-250 ^B ;0,1 ^C ;46,3 ^C
Mirisetin	0-7	-	16	<0,1-0,2;104,1-155	<1,9	103	9-69 ^A ;0-62 ^B ;103 ^C
<i>p</i> -kumarik asit	1,81-25	-	6-343	7-244	20-144	6-84	0-7 ^A ;21 ^B ;6-84 ^C
Kafeik asit	0,54-15	81,26-89,43 ^C	0-14	8-164	13-161	24-220	83-422 ^A ;33 ^B ;92 ^C
Klorojenik asit	-	60,84-68,89 ^C	-	-	-	-	-
Rutin	-	41,03-45,89 ^C	-	-	-	-	-
Ferulik asit	1,57-25	-	0	3-8	0-10	0-2	2-8 ^A ;184 ^B ;257 ^C
Floridzin	-	10,37-12,74 ^C	-	-	-	-	-
<i>p</i> -hidroksi benzoik asit	0,74-29	-	10-40	10-26	5-537	0-20	0 ^A ;4 ^B ;7 ^C
<i>o</i> -kumarik asit	-	43,11-46,87 ^C	-	-	-	-	-
Gallik asit	0,19-38	-	5-44	<0,1	3-10	0	0 ^A
Quinik asit	-	450,40-520,96 ^C	-	-	-	-	-
Elajik asit	880-1500	-	509-630	23	39	16	<100 ^A ;18-120 ^B ;52 ^C
Kateşin	-	111,56-136,5 ^C	-	-	-	-	-
Toplam fenolik madde	7,10 ^a ;27-30-2990 ^b	878,95-1036,6 ^C	5,08a;1600-2410 ^b	2230-2790 ^b	-	-	22,7-27,7 ^a

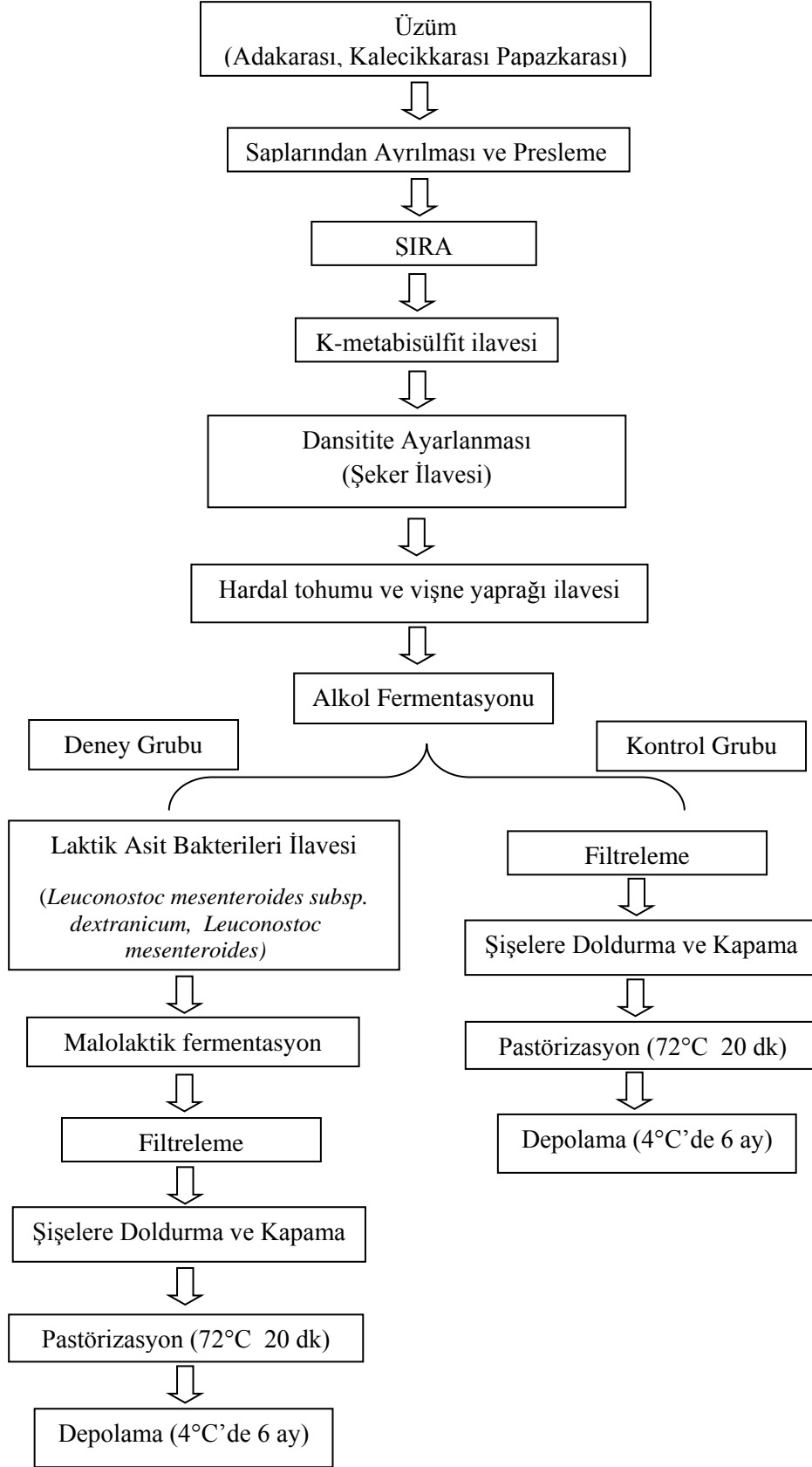
^a µmol/g; ^b mg/100g (kurumadde de); ^c mg/L
^A *V.corymbosum*; ^B *V.macrocarpon*; ^C *V.myrtillus*

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

Araştırmada hardaliye üretimi için materyal olarak 2012 yılında Tekirdağ Bağcılık Araştırma Enstitüsü Müdürlüğü'nden temin edilen Kalecikkarası, Adakarası ve Papazkarası üzümleri kullanılmıştır. Aromalandırmada hardal tohumu ve vişne yaprağı, malolaktik fermentasyon için deney grubunda laktik asit bakterileri (*Leuconostoc mesenteroides*, *Leuconostoc mesenteroides subsp. dextranicum*), maya ve küf oluşumunu önlemek için K-metabisülfite kullanılmıştır. Hasat edilen üzümler bekletilmeden Uludağ Üniversitesi Gıda Mühendisliği Bölüm İşletmesine getirilmiş ve aynı gün hardaliye üretimi gerçekleştirilmiştir.

Hardaliye üretiminde öncelikle üzümler yıkanıp saplarından ayrılıp sonrasında danelerin patlatılması işlemine tabi tutulmuştur. Daneler patlatıldıktan sonra 50 mg/L olacak şekilde K-metabisülfite ilavesi yapılmıştır. Fermentasyon aşamasından önce şeker ilavesi yapılarak her bir hardaliye örneğinin dansite değerleri eşit hale getirilmiştir. Bu işlem sonrasında aroma vermesi için vişne yaprağı ve dövülmüş hardal tohumu (0,05 mg/L) ilave edilerek işlemler sonunda elde edilen mayşe $17\pm 2^{\circ}\text{C}$ 'de 1 hafta alkol fermentasyonuna bırakılmıştır. Fermentasyon sonunda şıra süzülerek ayrı kaplara alınıp deney grubunda $17\pm 2^{\circ}\text{C}$ 'de 20 gün süreyle malolaktik fermentasyon gerçekleştirilmiştir. Fermentasyonun ikinci aşaması olan malolaktik fermentasyon sırasında malik asidin laktik aside dönüşmesi sağlanarak hardaliyedeki asitlik belli bir seviyeye çekilmiştir. Fermentasyon sonunda filtreleme, şişelere doldurma ve taç kapakla kapatma işlemleri yapıp 72°C 'de 20 dakika pastörize edilmiş, 4°C 'de depolanmıştır.



Şekil 2. Hardaliye örneklerinin üretim akım şeması (Faikoğlu ve Gürbüz 2012).

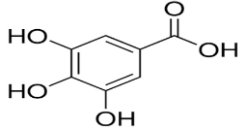
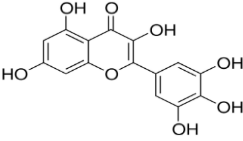
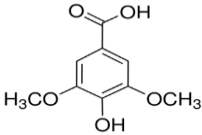
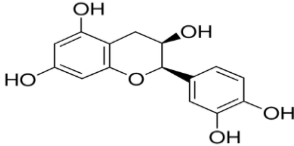
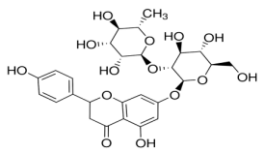
Yapılan çalışmada kontrol grubu ve deney grubu olmak üzere her üzüm çeşidi için iki farklı deneme gerçekleştirilmiştir. Deney grubuna kontrol grubundan farklı olarak laktik asit bakterileri ilave edilerek tat ve aromada meydana gelebilecek değişiklikler gözlemlenmiştir. Liyofilize kültürün aktive edilmesinde, MRS Broth sıvı besyeri kullanılmış olup, 28°C’de 24 saat inkübasyondan sonra örneklere aseptik koşullarda 1’er mL ilave edilmiştir. İlave edilen kültürdeki mikroorganizma sayısını belirlemek için MRS Agar besiyerinde yayma ekim yöntemi kullanılmış ve 24 saat sonrasında *Leuconostoc mesenteroides subsp. dextranicum* bakterilerinin sayısının $1,05 \times 10^6$ kob/mL, *Leuconostoc mesenteroides* bakterilerinin sayısının ise $1,10 \times 10^7$ kob/mL olduğu tespit edilmiştir. Laktik asit bakterileri hardaliyede tat, koku ve renk değişikliklerine neden olmalarının yanı sıra, mikrobiyal kararlılığın sağlanmasında da önemli rol oynarlar. Üretim aşamasında deney ve kontrol grupları için diğer tüm parametreler aynı tutulmuştur.

Hardaliye örneklerinin bir kısmı asitlik, pH, kurumadde, indirgen şeker miktarının tayini için kullanılırken, bir kısmı ise fenolik maddelerin HPLC ile araştırılması ve antioksidan kapasitelerinin belirlenmesi için kullanılmıştır. Fizikokimyasal analizler, Uludağ Üniversitesi Gıda Mühendisliği Bölümü Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir. Fenolik bileşiklerin kromatografik analizleri ise Bursa Gıda ve Yem Kontrol Merkez Araştırma Enstitüsü HPLC laboratuvarında yürütülmüştür.

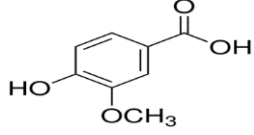
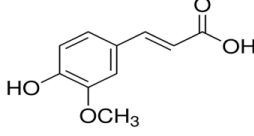
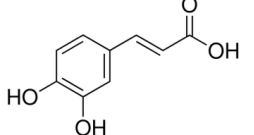
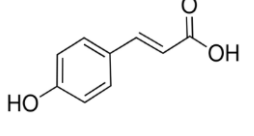
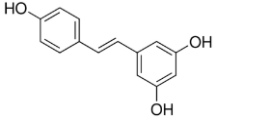
Ekstraksiyonda kullanılan etanol Fluka (Sigma-Aldrich Co. LLC, USA)’dan; antioksidan kapasite tayinlerinde kullanılan 2,2'-azinobis-(3-etilbenzotiazolin-6-sulfonik asit) (ABTS) ve 2,2-difenil-1-pikrilhidrazil (DPPH) Sigma-Aldrich Co. LLC’den, potasyum persülfat Merck Co. (Darmstadt, Almanya)’den; spektrofotometrik toplam fenol analizinde kullanılan Folin-Cioacaltea reaktifi ve Na₂CO₃ Merck Co. (Darmstadt, Almanya)’den, HPLC ile fenolik madde tayininde kullanılan gallik asit, kafeik asit, *p*-kumarik asit, ferulik asit, resveratrol, mirisetin, vanilik asit, siringik asit, naringin, (-)-epikateşin standartları da yine Sigma-Aldrich Co. LLC firmasından temin edilmiştir. Çalışmada HPLC (Agilent 1100, Agilent Technologies, USA), C8 HPLC kolon (ACE 150x4,6mm), 0,45 µm’lik membran filtreler (Agilent, screw tap 5182-0716), çalkalamalı su banyosu (Julabo SW22, JULABO Labortechnik GmbH, Seelbach, Almanya), ultrasonik su banyosu (VWR Ultrasonic cleaner, VWR International GmbH,

Darmstadt, Almanya), santrifüj (Heraeus Megafuge 40R Centrifuge, Thermo Fisher Scientific Inc., USA), spektrofotometre (Optizen 322OUV, Optizen Labs LLC, Warsaw, Polonya) kullanılmıştır. Araştırmada kullanılan materyalin çeşidi, temin edildiği lokasyon Şekil 3’de verilmiştir.

Çizelge 2. Numunelerde araştırılan fenolik bileşiklerin genel özellikleri

Bileşik	Yapısı	CAS Numarası	Molekül Formülü	Firma
gallik asit		149-91-7	$(HO)_3C_6H_2CO_2H$	Sigma Aldrich
mirisetin		529-44-2	$C_{15}H_{10}O_8$	Sigma Aldrich
siringik asit		530-57-4	$HOC_6H_2(OCH_3)_2CO_2H$	Sigma Aldrich
(-)-epikateşin		490-46-0	$C_{15}H_{14}O_6$	Sigma Aldrich
naringin		10236-47-2	$C_{27}H_{32}O_{14}$	Sigma Aldrich

Çizelge 2'nin devamı

Bileşik	Yapısı	CAS Numarası	Molekül Formülü	Firma
vanilik asit		121-34-6	$\text{HOC}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)\text{CO}_2\text{H}$	Sigma Aldrich
ferulik asit		537-98-4	$\text{HOC}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)\text{CH}=\text{CHCO}_2\text{H}$	Sigma Aldrich
kafeik asit		331-39-5	$(\text{HO})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}=\text{CHCO}_2\text{H}$	Sigma Aldrich
<i>p</i> -kumarik asit		501-98-4	$\text{HOC}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CHCO}_2\text{H}$	Sigma Aldrich
resveratrol		501-36-0	$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_3$	Sigma Aldrich



Şekil 3. Araştırmada kullanılan üzümlerin hasat edildiği bölge ve navigasyon verisi



Şekil 4.1. Ön fermentasyona bırakılan hardaliye örnekleri



Şekil 4.2. İkinci fermentasyona bırakılan hardaliye örnekleri



Şekil 4.3. Üretimi yapılan hardaliye örnekleri

3.1.1. Adakarası üzümü

Ülkemizde yetişen şaraplık siyah üzüm türlerinden Adakarası, Avşa adası, Erdek ve Balıkesir yöresinde yetiştirilen bir üzüm çeşididir. Özellikle Avşa adası ile özdeşleşmiştir. Adakarası üzümünün taneleri iri, kalın kabuklu ve serttir (Şekil 5.1). Salkımları kanatlı, konik yapıdadır ve salkımdaki tanelerin dizilişi sıktır. Olgunlaşma zamanı Eylül sonudur. Adakarasından üretilen şarabın alkol miktarı ortalama yüzde 12-13, asit miktarı litrede 6-7 gramdır. Yıllandırmaya uygun, yumuşak ve hoş içimli şaraplar verir (Anonim 2012).



Şekil 5.1. Adakarası üzümü

3.1.2. Kalecikkarası üzümü

Araştırmada kullanılan yerli siyah üzüm çeşidi Kalecikkarası'nın taneleri, mavimsi siyah renkli, yuvarlak, küçük-orta büyüklükte, 1-2 adet çekirdek içermektedir (Şekil5.2). Salkımları kanatlı konik, küçük orta büyüklükte ve oldukça sık olup, yarı uzun ya da kısadır. Orta Anadolu, Ankara, Kalecik ve Kırıkkale dolaylarında yetiştirilen çok kaliteli sek şarap yapında kullanılan bir çeşittir. Dolgun bukeli ve dengeli şarap verir. Orta Anadolu'nun en kaliteli kırmızı şaraplık çeşididir. Verimi iyidir ve karışık budanır. Kalın kabuklu ve siyah renklidir (Anonim 2012).



Şekil 5.2. Kalecikkarası üzümü

3.1.3. Papazkarası üzümü

Kırklareli, Edirne, Uzunköprü, Şarköy’de yetiştirilen kırmızı şaraplık bir üzüm çeşididir. Papazkarası’ndan canlı açık kırmızı renkte, meyveli, taze, ince, zarif, hafif gövdeli ve kalıcı şaraplar üretilmektedir. Asiditesi biraz düşüktür. Papazkarası üzümü aynı zamanda iyi bir sofralık üzüm türüdür. İri ve yuvarlak taneli, mavi-siyah renklidir (Şekil 5.3) (Anonim 2009).



Şekil 5.3. Papazkarası üzümü

3.2. Yöntem

3.2.1. Kurumadde tayini

Araştırmada kullanılan hardaliye örnekleri berrak olduğu için refraktometrede doğrudan okuma yapılarak, suda çözünür kurumadde miktarları (g/100mL) tayin edilmiştir (Cemeroğlu 2004).

3.2.2. pH Tayini

Hardaliye örneklerinin pH ölçümü HANNA pH211 pH metresi kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Atay ve ark. 2010).

3.2.3. Toplam asitlik tayini

Araştırmada kullanılan hardaliye örneklerinin toplam asitlik değerlerinin belirlenmesi için her örnekten, 100 mL'lik balon jöjeye 5 mL alınmış ve alınan örnekler distile su ile hacme tamamlanmıştır. İyice çalkalandıktan sonra 10 mL örnek alınarak pH metre ile 8,1 değerine kadar titrasyon yapılarak her bir hardaliye çeşidinin titre edilebilir asitliği tespit edilmiştir (Cemeroğlu 2004).

3.2.4. İndirgen şeker tayini

Araştırmada kullanılan hardaliye örneklerinin indirgen şeker miktarının belirlenmesi için Luff-Schoorl metodu kullanılmıştır. 1. aşamada her örnekten 100 mL'lik ölçü balonuna 25 mL örnek alınarak üzerine 50 mL damıtık su ve Carrez-I ve Carrez-II çözeltilerinden 5 mL ilave edilmiştir. İyice karıştırıldıktan sonra ölçü balonu çizgisine 20°C'de damıtık su ile tamamlanmıştır. 10 dakika bekletildikten sonra filtre edilmiş ve 2. aşamada elde edilen filtrattan 300 mL'lik erlenmayer içerisine 25 mL aktarılıp üzerine 25 mL Luff çözeltisi ilave edilmiştir.

İçerisine kaynama taşı atılarak hafifçe çalkalanıp geri soğutucuya bağlanıp, 2 dakika içerisinde kaynamaya başlayacak şekilde açık alevde ısıtılmıştır. Kaynama işlemine 10 dakika daha devam edildikten sonra geri soğutucudan çıkartılarak oda sıcaklığına gelmesi için bekletilmiştir. 3. aşamada ise 10 mL %20'lik KI çözeltisi ve yavaşça 25

mL %25'lik H₂SO₄ çözeltisi ve 2 mL %1'lik Nişasta çözeltisi ilave edilip, 0,1N Na₂S₂O₃ çözeltisi ile titrasyon işlemi gerçekleştirilmiştir (Cemeroğlu 2004).

3.2.5. Hardaliye ekstraktlarının hazırlanması

Hardaliye ekstraksiyonu için Mulero ve ark. (2010) metodu modifiye edilerek kullanılmıştır. Hardaliye örneklerinden 5 mL alındıktan sonra 15 mL etanol ile karanlıkta 25°C sıcaklığa ayarlanmış çalkalamalı su banyosunda (Julabo SW22, JULABO Labortechnik GmbH, Seelbach, Almanya) 15 saat süreyle bekletilmiştir. Süre sonunda 15 dakika ultrasonik su banyosunda bekletilen örnekler önce 2000 rpm devirde 10 dakika santrifüj edilmiştir. Daha sonra ise ilk santrifüjden elde edilen berrak kısımlar 6000 rpm devirde 20 dakika süreyle ikinci bir santrifüjleme işlemine tabi tutulmuştur. Ekstraksiyon işleminden sonra elde edilen hardaliye ekstraktları fenolik maddelerin HPLC ile belirlenmesinde kullanılmak üzere ayrı ayrı örnek tüplerine konularak -20°C sıcaklıkta derin dondurucularda (Elcold LAB, Frezeers, Hobro, Danimarka) muhafaza edilmiştir.

3.2.6. Toplam fenolik madde miktarı tayini

Hardaliye örneklerinin toplam fenolik madde miktarı Folin Ciocalteu çözeltisinden yararlanarak spektrofotometrik Optizen 3220UV kullanılarak (Optizen Labs LLC, Warsaw, Poland) belirlenmiştir (Singleton ve Rossi 1965).

Doymuş sodyum karbonat çözeltisinin hazırlanması için, 21,4 g sodyum karbonat (Na₂CO₃) 100 mL distile suda (20°C) çözelti berrak oluncaya kadar çözündürülür. Hardaliye örneklerinin toplam polifenol içeriği, gallik asit eşdeğeri olarak belirlenmiştir.

Kalibrasyon eğrisi için gallik asit standartları 50:50 etanol/su çözeltisinde çözündürülerek aşağıdaki gibi hazırlanmıştır:

No	Konsantrasyon
Standart 1	150 mg / 100 mL
Standart 2	100 mg / 100 mL
Standart 3	50 mg / 100 mL
Standart 4	30 mg / 100 mL
Standart 5	15 mg / 100 mL
Standart 6	0 mg / 100 mL

Folin-Ciocalteu yöntemi uygulanarak üç tekrarlı olarak gerçekleştirilen bu analizde her bir hardaliye numunesi için öncelikle küvete 840 µL, kontrol küvetine ise 850 µL damıtık su koyulmasının ardından hardaliye örneğinden kontrol küveti hariç 10 µL örnek pipetlenmiştir. 50 µL Folin- Ciocalteu ayracı her küvete ilave edilmiş ve plastik karıştırıcı ile karıştırılmıştır.

Tam olarak 3 dakika sonunda doymuş sodyum karbonat çözeltisinden 100 µL ilave edilmiş ve yine plastik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Sodyum karbonat ekledikten 60 dakika sonra hem gallik asit standartlarının hem de numunelerin 720 nm dalgaboyunda spektrofotometrede okuma işlemi gerçekleştirilmiştir.

3.2.7. Fenol bileşiklerinin HPLC ile belirlenmesi

Ekstraksiyon işleminde elde edilen hardaliye ekstraktları 0,45 µm'lik membran filtreden geçirilerek filtre edilmiştir. Filtre edilen ekstraktın 20 µL'si HPLC'ye enjekte edilmiştir. Fenolik bileşiklerin HPLC ile belirlenmesinde Velioğlu (2007) metodu modifiye edilerek kullanılmıştır. HPLC analizinde uygulanan koşullar Çizelde 3.1'de verilmiştir.

Çizelge 3.1. HPLC çalışma koşulları ve gradient elusyon programı

<u>HPLC Çalışma Koşulları</u>		<u>Gradient Elusyon Programı</u>		
Model	HP	A (%)	B(%)	Süre (dk)
Kolon	C ₈ (ACE HPLC coloumn) 150 x 4.6 mm	8	92	0
Kolon Fırını	Coloumn C1316A	8	92	0
Dedektör	DAD	18	82	57
Mobil Faz	A: Asetonitril	24	76	78
	B: Su+%0.1 fosforik asit	26	74	80
Dedeksiyon	280, 320 ve 360 nm	28	72	92
Akış Hızı	1 mL/dk	80	20	98
Kolon Sıcaklığı	40°C	8	92	115
Enjeksiyon Miktarı	20 µL			

Fenolik bileşiklere ait piklerin tanımlanması ve konsantrasyonlarının hesaplanması bileşiklerin maksimum absorbans değeri verdiği dalda boyunda kullanılan standart fenol bileşiklerinin spektrumları ile karşılaştırılarak gerçekleştirilmiştir.

Örneğimizde araştırılan fenolik bileşikler ve kullanılan dalgaboyları aşağıdaki gibidir:

280 nm: Gallik asit, ferulik asit, vanilik asit, naringin, (-)- epikateşin

320 nm: Kafeik asit, *p*- kumarik asit, resveratrol, siringik asit

360 nm: Mirisetin

3.2.8. Antioksidan kapasite testleri

Hardaliye örneklerinin antioksidan kapasitelerini belirlemek için ABTS (2,2'-azinobis-(3-etilbenzotiazolin-6-sulfonik asit)), DPPH (2,2-difenil-1-pikrilhidrazil) ve CUPRAC (Bakır İyon İndirgeme Antioksidan Kapasitesi) yöntemleri (Apak ve ark. 2004, Vitali ve ark 2009) kullanılmış ve hardaliye örneklerinde performansları karşılaştırılmıştır.

3.2.8.1. ABTS yöntemi ile antioksidan aktivite tayini

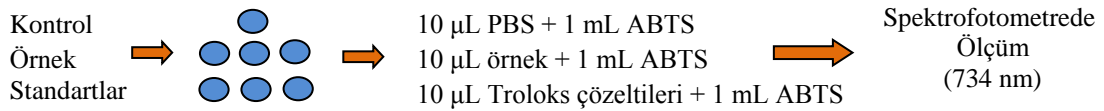
ABTS yönteminin ilkesi, ABTS ve potasyum persülfat arasında gerçekleştirilen reaksiyon sonucu oluşan mavi/yeşil renkli ABTS^{•+} radikal katyonu tarafından tutulan antioksidatif maddelerin miktarının sentetik bir antioksidan olan Troloks'un standart miktarıyla kıyaslanarak bağıl ölçümünün sağlanmasında dayanmaktadır (Cemeroğlu 2010). Analiz için gerekli çözeltilerden biri olan ABTS^{•+} çözeltisi analizden 1 gün önce hazırlanmış olup 12-16 saat karanlıkta bekletilmiştir. 7mM konsantrasyonunda hazırlanan ABTS^{•+} çözeltisi için 38,4 mg ABTS ve 6,6 mg potasyum persülfat tartılmış olup 10 mL balon jöjede hacme tamamlanmıştır. PBS (tuzlu fosfat tampon) çözeltisi için de 8 g NaCl; 0,2 g KCl; 1,44 g Na₂HPO₄; 0,24 g KH₂PO₄ tartılarak yaklaşık 800 mL distile suda çözümlenip pH değeri HCl ya da NaOH kullanılarak 7,4'e ayarlandıktan sonra distile su ile 1 L'ye tamamlanmıştır. ABTS çözeltisi 734 nm dalgaboyunda 1,0 ± 0,02 absorbans verecek şekilde PBS çözeltisi ile seyreltilmiştir (Re ve ark. 1999).

Kalibrasyon eğrisi için Troloks standardının farklı konsantrasyonlarını hazırlamak amacıyla öncelikle 32 mg Troloks tartılarak 50 mL PBS tamponunda çözündürülmüştür. Çizelge 3.2’de Troloks standart serisinin hazırlanışını göstermektedir.

Çizelge 3.2. ABTS yöntemi ile antioksidan aktivite testi için Troloks standartlarının hazırlanması

Troloks standardı	Konsantrasyon (μM)	Hazırlanışı
Stok	2 557,00	32 mg Troloks/ 50 mL PBS tampon
Standart 1	0	Troloks solüsyonu yerine sadece PBS tamponu
Standart 2	127,85	0,5 mL stok Troloks, PBS tampon ile 10 mL’ye tamamlanır.
Standart 3	319,125	1,25 mL stok Troloks, PBS tampon ile 10 mL’ye tamamlanır.
Standart 4	639,25	2,5 mL stok Troloks, PBS tampon ile 10 mL’ye tamamlanır.
Standart 5	1 278,50	5mL stok Troloks, PBS tampon ile 10 mL’ye tamamlanır.
Standart 6	1 918,00	7,5 mL stok Troloks, PBS tampon ile 10 mL’ye tamamlanır.

ABTS analizi, 3 paralelde yapılarak her bir numune için ayrı bir kontrol örneği hazırlanmıştır (Şekil 6).



Şekil 6. ABTS yönteminin uygulanması

Standart, örnek ve kontrol küvetlerine 1 mL ABTS ilave edildikten sonra küvet içeriği ince karıştırma spatülü ile iyice karıştırılmış ve 6 dakika sonunda çözelti renginde meydana gelen azalma 734 nm’de spektrofotometrik olarak izlenmiştir. Örneklerin antioksidan aktivitesi Troloks ekivalent değeri olarak hesaplanmıştır. Troloks ekivalent değeri, örneğe ait inhibisyon eğrisinin eğiminin Troloks standart eğrisinin eğimine bölünüp sonucun seyreltme faktörüyle çarpılması ile belirlenmiştir (Re ve ark. 1999).

$$\% \text{ inhibisyon} = [1 - (A_p/A_k)] \times 100 \dots\dots\dots(3.1)$$

A_p : 734 nm dalga boyunda örneğin absorpsiyonu

A_k : 734 nm dalga boyunda kontrolün absorpsiyonu

3.2.8.2. DPPH yöntemi ile antioksidan aktivite tayini

Bu yöntem, antioksidan bileşiklerin mor renkli stabil bir bileşik olan DPPH* radikalini indirgeme yetenekleri ile ilişkilidir. Mor renkli DPPH* radikali, 515-517 nm dalgaboyunda kuvvetli bir absorpsiyon göstermekte ve bu durum spektrofotometrede kolaylıkla belirlenebilmektedir (Sanchez-Moreno 1999, Prior ve ark. 2005). Yöntem temel olarak, metanol ya da etanolde hazırlanan DPPH* radikal çözeltisi üzerine test bileşiğinin eklenmesi sonucu radikal çözeltisinin mor renginde meydana gelen azalmanın spektrofotometrede 515-517 nm dalgaboyunda ölçülmesine dayanmaktadır (Cemeroğlu 2010).

DPPH* radikal çözeltisinden 100 mL’lik bir çözelti hazırlamak için 0,0394 g tartılan DPPH, bir miktar metanol içerisinde çözündürüldükten sonra kayıpsız bir şekilde 100 mL’lik bir ölçü balonuna aktarılıp metanol ile balon hacmine tamamlanmıştır. 1mM konsantrasyona sahip bu çözeltiden 6 mL alınıp 100 mL’ye tamamlanarak 6×10^{-5} M konsantrasyonunda DPPH çözeltisi elde edilmiştir.

Analizde kullanılacak örnek miktarı 25 µL olarak belirlenmiş olup hazırlanan 6×10^{-5} M'lık DPPH çözeltisinden 3,9 mL hem köre hem de örneğe ilave edilmiştir. Tüp içerikleri karıştırıldıktan sonra tüpler oda sıcaklığında karanlık bir ortamda 30 dakika süreyle inkübasyona bırakılmıştır. İnkübasyon süresi sonunda spektrofotometrede 515 nm dalgaboyunda tüp içeriklerinin absorbans değerleri okunmuştur ve % inhibisyon değeri aşağıdaki formül ile hesaplanmıştır.

$$\% \text{ inhibisyon} = [1 - (A_P/A_{DPPH})] \times 100 \dots \dots \dots (3.2)$$

A_P : 515 nm dalga boyunda örneğin absorpsiyonu

A_{DPPH} : 515 nm dalga boyunda kontrolün absorpsiyonu

3.2.8.3. CUPRAC yöntemi ile antioksidan aktivite tayini

Apak ve ark. (2004) metoduna göre yapılan CUPRAC antioksidan aktivite testi için öncelikle CuCl_2 , neokuproin, amonyum asetat çözeltileri hazırlanmıştır. CuCl_2 çözeltisi için 0,4262 g CuCl_2 tartılarak 100 mL ölçü balonuna alınıp saf su ile hacme tamamlanmıştır. 0,0390 g neokuproin 25 mL ölçü balonunda % 96'lık etil alkol ile hazırlanmıştır. Amonyum asetat çözeltisi için ise, 7,708 g amonyum asetat 100 mL'lik ölçü balonuna alınarak saf su ile hacme tamamlanmıştır.

Tüplere 25 µL ekstrakt ve 975 µL distile su pipetledikten sonra hazırlanan CuCl_2 , neokuproin ve amonyum asetat çözeltilerinden 1'er mL ilave edilmiştir. Karıştırıldıktan sonra 30 dakika karanlıkta bekletildikten sonra antioksidan bulunmayan örneğe karşı 450 nm dalgaboyunda absorbans değerleri okunmuştur.

Kalibrasyon grafiği için 0,0073-0,0430 mg aralığında troloks standart çözeltileri hazırlanmıştır. Lineer regresyon analizi ile belirlenen kalibrasyon denklemi kullanılarak mg/L örnek olarak hesaplanmıştır.

3.2.9. Duyusal analiz

Hardaliye örneklerinin duyusal analizi puanlama testine göre yapılmıştır (Güven 2003). Panelistler hardaliyeleri, renk, berraklık, flavor, aroma, tat, ekşilik, acılık, burukluk, dolgunluk gibi özelliklerini göz önünde bulundurarak, 9 tam puan üzerinden belirtilen sınırlar içerisinde Çizelge 4.1’de belirtilen forma göre değerlendirmişlerdir.

Çizelge 4.1. Lezzet Profili Analizi

Lütfen ilgili kutucuğa 1-9 arasında puanlama yapınız.

- | | |
|--------------------------------------|----------------------------------|
| 1: Hiç beğenmedim | 6: Az beğendim |
| 2: Çok beğenmedim | 7: Orta derecede beğendim |
| 3: Orta derecede beğenmedim | 8: Çok beğendim |
| 4: Biraz beğenmedim | 9: Çok fazla beğendim |
| 5: Ne beğendim, ne beğenmedim | |

ÜRÜN KODU :						
Renk						
Berraklık						
Flavor						
Aroma						
Tat						
Ekşilik						
Acılık						
Burukluk						
Dolgunluk						
Genel İzlenim						
Grup Ortalaması						

Lezzet Profil Analizi

Ad: [REDACTED]

Soyad: [REDACTED]

Yaş: 54

Cinsiyet: E

Sigara Kullanıyor musunuz? Evet Hayır

ÜRÜN KODU :	601	337	128	201	741	556
Renk	7	5	5	6	8	8
Berraklık	7	8	9	8	6	7
Flavor	5	7	5	5	7	7
Aroma	6	8	7	6	7	8
Tat	6	7	6	6	7	7
Ekşilik	7	4	9	8	6	7
Acılık	8	8	8	8	5	7
Burukluk	7	7	8	7	6	6
Dolgunluk	7	7	8	7	8	8
Genel İzlenim	7	8	6	7	7	8
Grup Ortalaması	6,7	6,9	7,1	6,8	6,7	7,3

Özetle - (Lezzet Profili Analizi)

Lütfen ilgili kutucuğa 1-9 arasında puanlama yapınız.

1: Hiç beğenmedim

6: Az beğendim

2: Çok beğenmedim

7: Orta derecede beğendim

3: Orta derecede beğenmedim

8: Çok beğendim

4: Biraz beğenmedim

9: Çok fazla beğendim

5: Ne beğendim, ne beğenmedim

Çizleğe 4.2. Panelist tarafından doldurulmuş duyu analizi formunun bir örneği

3.2.10. İstatiksel analiz

İstatistiksel analizler *JMP Statistics and Graphics Guide*, Versiyon 7 (SAS Institute Inc. 2007) programı ile gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar 3 tekrarlı ölçümlerin ortalaması \pm standart sapma olarak gösterilmiştir. Tek yönlü varyans analizi yapılmıştır ve uygulamalar arasındaki önemli farklılıklar en küçük kareler yöntemi ile belirlenmiştir. Farklılıkların $p \leq 0,05$ seviyesinde önemli olduğu düşünülmüştür. Değişkenler arasındaki korelasyonlar regresyon analizi ile gerçekleştirilmiştir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Araştırmada Adakarası, Kalecikkarası ve Papazkarası üzümlerinden üretilen hardaliyede biri kontrol grubu diğeri de deney grubu olmak üzere her üzüm çeşidi için 2 grup oluşturulmuş ve toplam 6 örnek üzerinde çalışılmıştır.

4.1. Kurumadde Tayini

Hardaliyelerin suda çözünür kurumadde miktarı refraktometre ile belirlenmiştir ve briks olarak ifade edilmiştir. Adakarası üzüm çeşidinden üretilen hardaliyelerin suda çözünür kurumadde miktarı en yüksek çıkarken (7,5 g/100mL), bunu sırasıyla Kalecikkarası (6,8 g/100mL) ve Papazkarası (5,2 g/100mL) izlemiştir. Aynı üzüm çeşitinden farklı fermentasyon tekniği ile üretilen hardaliyelerin arasında suda çözünür kurumadde miktarları bakımından önemli bir fark belirlenmemiştir.

4.2. pH Tayini

Analiz edilen hardaliye örneklerinin pH değerlerinde uygun koşullarda depolanmasından dolayı bir değişiklik gözlenmemekle birlikte örneklere ait pH değerleri Çizelge 5.1’de gösterilmiştir. Genel olarak üretilen hardaliyelerin pH değerleri Arıcı ve Coşkun (3,21-3,97) tarafından belirlenen değerlerle uyum göstermektedir.

Çizelge 5.1. Hardaliye örneklerinin pH değerleri

Örnekler	pH
Adakarası	3,41
Adakarası *	3,40
Kalecikkarası	3,13
Kalecikkarası *	3,12
Papazkarası	3,37
Papazkarası *	3,34

*Laktik asit bakterileri ilave edilmiş grup

4.3. Toplam Asitlik Tayini

Üzüm suyunda temel asitler tartarik asit, süksinik asit, malik asitlerdir. Bunlar üzümün çeşidinden orjinlidir. Fermentasyon sırasında süksinik, laktik, asetik asit, az miktarda glukuronik, galakturonik, sitramalik, dimetilgliserik vb. asitler de oluşmaktadır (Ines ve ark. 2005).

Analizler 3 paralelde yapılmış olup harcanan NaOH miktarı esas alınarak hesaplanan toplam asit miktarları Çizelge 5.2’de tartarik asit cinsinden g/100mL olarak verilmiştir. Deneme sonuçlarına göre Kalecikkarası ve Papazkarası üzüm çeşitlerine laktik asit bakterileri ilave edilerek üretilmiş olan grupta toplam asitlikte sırasıyla 0,027 ve 0,10 artış gözlemlenirken, Adakarası üzüm çeşidinden üretilen hardaliyede toplam asitlik değerlerinde bir artış görülmemiştir.

Çizelge 5.2. Hardaliye örneklerinin genel asitlik miktarları

Örnekler	Asit miktarı (g/100mL Tartarik asit)
Adakarası	1,667± 0,15 ^a
Adakarası*	1,367± 0,30 ^{ab}
Kalecikkarası	1,060± 0,07 ^b
Kalecikkarası*	1,087± 0,12 ^b
Papazkarası	1,167± 0,23 ^b
Papazkarası*	1,267± 0,21 ^b

$p \leq 0,05$; Üslü olarak yazılan harfler, numuneler arasında gözlenen farklılıkları ifade etmektedir.

4.4. İndirgen Şeker Tayini

Genel olarak şarap üretiminde kullanılan kırmızı üzüm çeşitlerinin ortalama olarak şeker miktarları %15-30 arasında değişmektedir (Tangolar ve ark. 2002). Üzüm sırasında bulunan şeker miktarı çeşide, iklim toprak şartlarına ve olgunluk derecesine göre değişir (Telli 2000). Araştırmamızda kullandığımız Adakarası, Kalecikkarası ve Papazkarası kırmızı üzümlerden üretilen hardaliyelerin ise şeker oranı üzümün kendi yapısında ihtiva ettiği şeker oranından daha düşük olmakla birlikte, %8-11 arasında değiştiği gözlemlenmiştir (Çizelge 5.3). Şeker oranındaki bu azalma, fermentasyon aşamasında, şekerin laktik asit bakterileri (*Leuconostoc mesenteroides* ve *Leuconostoc*

mesenteroides subsp. dextranicum) tarafından kullanılmasından kaynaklanmaktadır. Araştırmamızda bulduğumuz sonuçlar Aydoğdu ve ark.larının (2014) Alphonse ve Papazkarası üzüm çeşitinden ürettikleri hardaliyelerin şeker oranına (%13-%16) yakın olmakla birlikte aradaki fark fermentasyon koşullarının farklı olması ve Adakarası ve Kalecikkarası gibi farklı üzüm çeşitlerinin kullanılmasından kaynaklanmaktadır. Hardaliyenin toplam şeker miktarı, üzümün çeşidine ve uygulanan fermentasyon işlemine bağlı olmakla birlikte aynı üzüm çeşidinde farklı fermentasyon tekniği kullanarak üretilenler kıyaslandığında aralarında önemli bir fark bulunmamıştır.

Çizelge 5.3. Hardaliye örneklerinin indirgen şeker miktarları

Örnekler	İndirgen şeker (g/L)
Adakarası	10,915± 0,21 ^a
Adakarası*	9,066± 0,20 ^{cd}
Kalecikkarası	9,133± 0,20 ^{cd}
Kalecikkarası*	9,933± 0,30 ^b
Papazkarası	8,810± 0,20 ^d
Papazkarası*	9,266± 0,09 ^c

$p \leq 0,05$; Üslü olarak yazılan harfler, numuneler arasında gözlenen farklılıkları ifade etmektedir.

4.5. Toplam Fenolik Madde Miktarı Tayini

Fenolik bileşiklerin bazik ortamda Folin-Ciocalteu ayracını indirgeyip kendilerinin oksitlenmiş forma dönüştüğü redoks reaksiyonu sonucunda, indirgenmiş ayracın oluşturduğu mavi rengin absorbansının 720 nm dalga boyunda ölçümüne dayanan spektrofotometrik yöntem uygulanmıştır. Daha önceden gallik asit ile hazırlanmış standart eğriden yararlanılarak toplam fenolik madde miktarı (mg/L) hesaplanmıştır (Canbaş 1985).

Üzüm fenolik bileşenler bakımından çok zengindir. Üzümde bulunan fenolik bileşenlerin büyük çoğunluğunun kabukta bulunduğu ve siyah üzüm çeşitlerinin ortalama 920 mg/kg fenolik bileşen içeriğine sahip oldukları belirlenmiştir (Kanner ve ark. 1994).

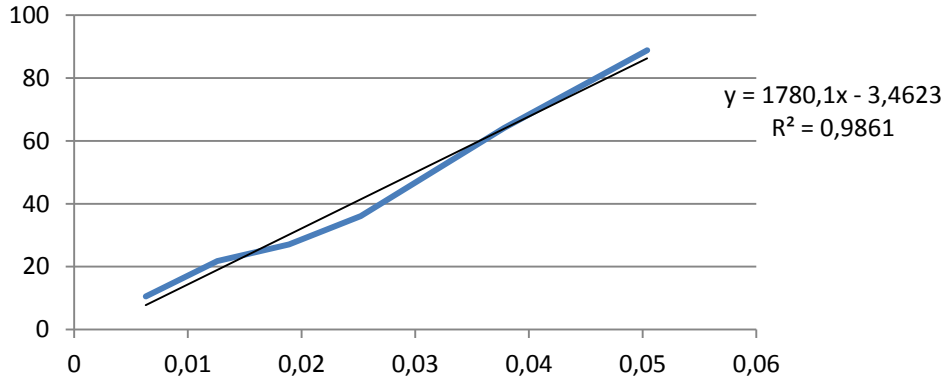
Hardaliye örneklerinin toplam fenol içeriği gallik asit eşdeğeri olarak mg/L olarak hesaplanmış ve sonuçlar Çizelge 6.1’de verilmiştir. Araştırılan 6 farklı hardaliye örneklerinin toplam fenol içerikleri genel olarak incelendiğine her bir üzüm çeşidinde kontrol grubunun toplam fenolik madde miktarının daha fazla olduğu tespit edilmiştir. Özellikle Adakarası üzüm çeşidinden üretilen hardaliyenin $48,34\pm 3,38$ mg/L değeri ile toplam fenolik madde miktarı en yüksek olarak belirlenmiştir.

4.6. Antioksidan Kapasite Testleri

ABTS, DPPH ve CUPRAC yöntemleriyle antioksidan kapasite için örnekler arasında farklı miktarlar belirlenmiş olmasına rağmen, toplam fenolik madde içeriği analiziyle paralel sonuçlar elde edilmiş olup Adakarası üzüm çeşidinden üretilen hardaliyelerin hem kontrol grubunda hem de malolaktik fermentasyon gerçekleştirilen grupta daha yüksek antioksidan kapasiteye sahip oldukları gözlemlenmiştir (Çizelge 6.1). Bu durum, toplam fenolik madde içeriğinin antioksidan kapasiteye olan katkısının da bir göstergesidir.

4.6.1. ABTS yöntemi ile antioksidan aktivite tayini

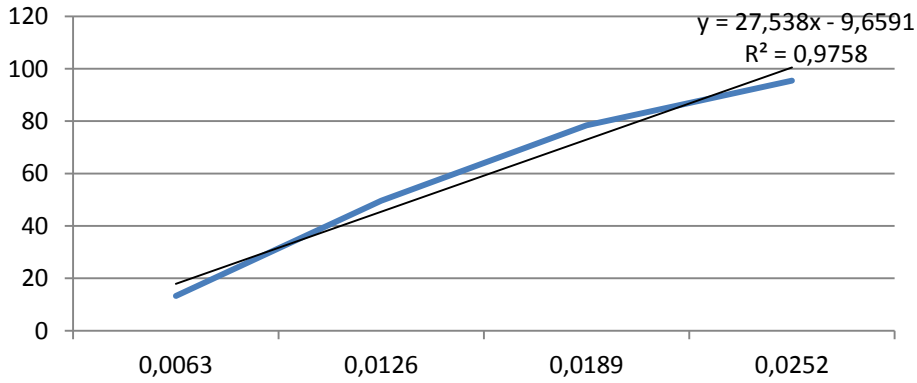
Hardaliye örneklerinde kontrol gruplarını incelediğimizde “Adakarası” üzümünden üretilen hardaliye örneği $70,37\pm 3,12$ μmol Troloks/mL değeriyle en yüksek antioksidan kapasiteye sahip ürün olarak belirlenirken bunu sırasıyla “Papazkarası” ($58,36\pm 5,32$ μmol Troloks/mL), “Kalecikkarası” ($57,73\pm 0,19$ μmol Troloks/mL) takip etmektedir. Hardaliye örneklerinde, laktik asit bakterileri ilave edilen grupları kıyasladığımızda da sıralama değişmemekle birlikte kontrol grubuna göre antioksidan kapasitelerinin daha düşük olduğu tespit edilmiştir (Çizelge 6.1).



Şekil 7.1. ABTS yönteminde Trolox kurvesi (µmol/mL)

4.6.2. DPPH yöntemi ile antioksidan aktivite tayini

“Adakarası” üzümünden üretilen hardaliye, $32,76 \pm 0,54$ µmol Troloks/mL örnek değeriyle yine antioksidan kapasitesi en yüksek olan tür olarak belirlenmiştir. Hardaliye örnekleri antioksidan kapasite metodu bazında kıyaslandığında ABTS metoduna nazaran DPPH metodunda antioksidan kapasiteleri hem deney hem de kontrol grubunda daha düşük bulunmuştur.

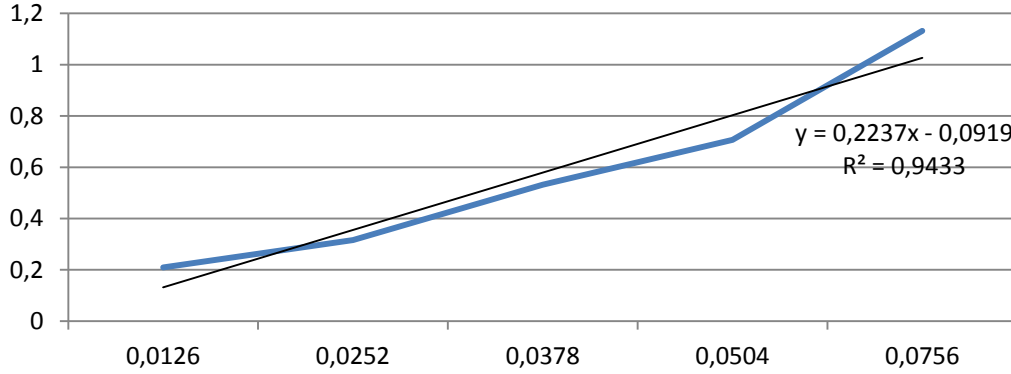


Şekil 7.2. DPPH yönteminde Trolox kurvesi (µmol/mL)

4.6.3. CUPRAC yöntemi ile antioksidan aktivite tayini

$40,06 \pm 3,40$ µmol Troloks/mL örnek değerinde antioksidan kapasiteye sahip olduğu belirlenen “Adakarası” üzümünden üretilen hardaliye örneği bu yöntemde de antioksidan kapasitesi en yüksek çeşit olarak tespit edilmiştir. Hardaliye örneklerinden kontrol grubu olarak üretilenler arasında, Adakarasını takiben µmol Troloks/mL örnek cinsinden olmak üzere sırasıyla Papazkarası ($28,41 \pm 3,10$ µmol Troloks/mL); Kalecikkarası ($10,75 \pm 2,12$ µmol Troloks/mL) örnekleri tespit edilmiştir.

Diğer iki yöntemle kıyaslandığında kontrol ve deney grubu olmak üzere her iki grupta da genel olarak antioksidan kapasite sonuçları $\mu\text{mol Trolox/mL}$ örnek cinsinden miktar olarak bu yöntemle elde edilen sonuçlardan fazla bulunmuştur. Adakarası üzüm çeşitinden üretilen hardaliyelerin daha yüksek antioksidan aktiviteye sahip olduğunu gösteren bulgularla paralellik göstermektedir (Çizelge 6.1).



Şekil 7.3. CUPRAC yönteminde Trolox kurvesi ($\mu\text{mol/mL}$)

4.6.4. Antioksidan aktivite sonuçlarının değerlendirilmesi

Hardaliye örneklerinin içerdiği toplam fenolik madde miktarları ve antioksidan kapasiteleri arasındaki korelasyon Çizelge 7.2'de gösterilmiştir. Buna göre DPHH metodu 0,6546 korelasyon katsayısıyla toplam fenolik madde içeriğiyle korelasyonu en yüksek olan metot olarak belirlenmiştir. Bu durumun, DPHH metodunun şekerleri elimine ederek fenolik bileşiklerden kaynaklanan sonucu ortaya koymasından kaynaklandığı düşünülmektedir. DPPH metodunu sırasıyla 0,4693 ve 0,2309 korelasyon katsayılarıyla sırasıyla ABTS ve CUPRAC takip etmektedir. Antioksidan aktivite metotlarının sonuçları arasındaki farklılıklar Şekil 8.1 ve Şekil 8.2'de gösterilmiştir.

Çizelge 6.1. Hardaliye örneklerinin toplam fenol içerikleri ve antioksidan aktiviteleri

KOD	Toplam fenol (mg/L)	ABTS	DPPH	CUPRAC
AK	48,34±3,38 ^a	70,37±3,12 ^a	32,76±0,54 ^a	40,06±3,40 ^a
AL	46,11±2,03 ^a	67,89±0,87 ^{ab}	32,42±0,11 ^{ab}	39,66±2,50 ^a
KK	44,79±2,15 ^{ab}	57,73±0,19 ^c	24,07±0,62 ^c	10,75±2,12 ^c
KL	39,26±3,03 ^{bc}	53,49±0,83 ^c	19,89±0,18 ^c	9,07±2,82 ^c
PK	38,39±2,08 ^{bc}	58,36±5,32 ^{bc}	32,20±0,96 ^{bc}	28,41±3,10 ^b
PL	36,87±2,20 ^c	54,73±3,61 ^c	24,18±0,45 ^c	27,30±2,39 ^b

$p \leq 0,05$; Üslü olarak yazılan harfler, numuneler arasında gözlenen farklılıkları ifade etmektedir.

AK: Adakarası kontrol grubu

KK: Kalecikkarası kontrol grubu

PK: Papazkarası kontrol grubu

AL: Adakarası deney grubu

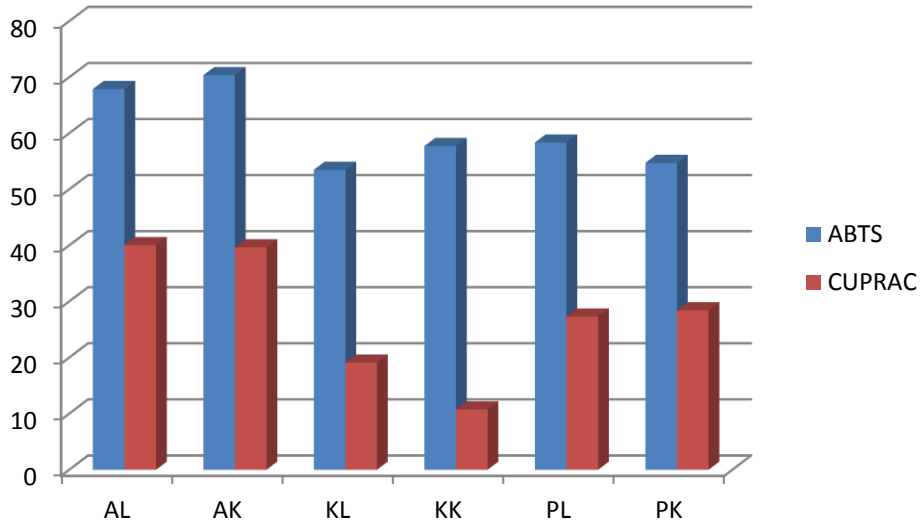
KL: Kalecikkarası deney grubu

PL: Papazkarası deney grubu

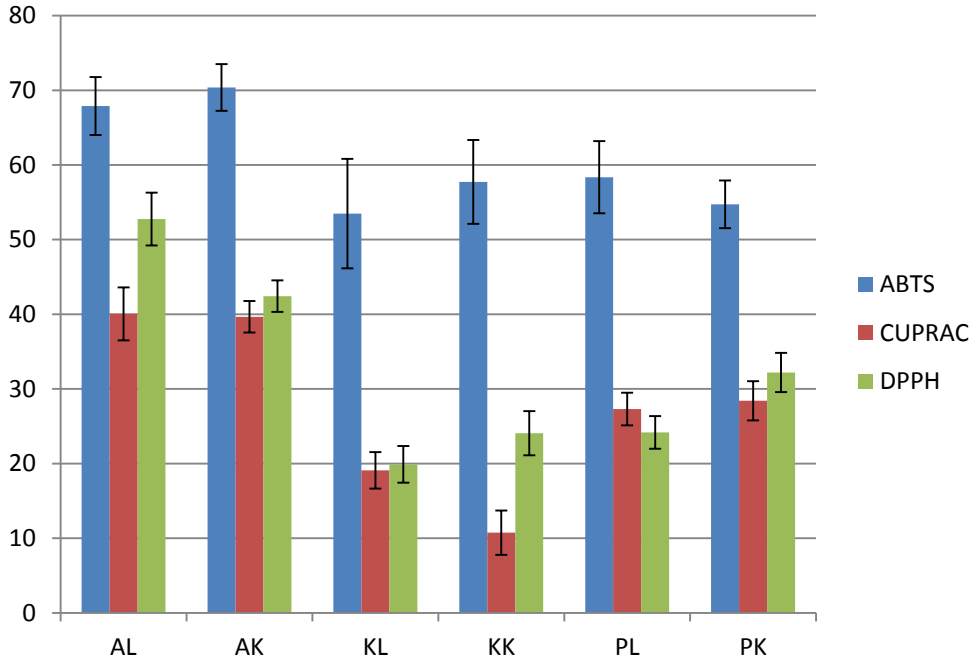
Çizelge 6.2. Toplam fenol içeriği ve antioksidan aktivite testleri arasındaki korelasyon

	Toplam Fenol	ABTS	CUPRAC	DPPH
Toplam Fenol	1	0,4693	0,2309	0,6546
ABTS	0,4693	1	0,7299	0,7479
CUPRAC	0,2309	0,7299	1	0,8409
DPPH	0,6546	0,7579	0,8409	1

Merlot, Sauvignon ve Şiraz üzüm çeşitlerinin ekstraktlarının fenolik bileşiklerinin ve antioksidan aktivitelerinin karşılaştırılması üzerine yapılan bir araştırmada, Merlot, C. Sauvignon ve Şiraz çeşitlerinin, toplam fenolik madde konsantrasyonları 2000-3400 mg/kg arasında değiştiği, antioksidan aktiviteleri ise elektron transferine dayalı DPPH metoduyla 275-310 mg/mL arasında değiştiği ifade edilmiştir. Bu çalışmayla meyvelerin antioksidan kapasitelerinin fenolik bileşiklerinin miktarına bağlı olarak değiştiği tespit edilmiştir (Özden ve Vardin 2009). Hardaliye örneklerinde yaptığımız araştırmamızda da örnekler arasında antioksidan kapasitelerinin fenolik bileşiklerinin miktarına bağlı olarak değiştiği tespit edilmiştir. Yapılan bir araştırmada üzüm suyunda toplam fenolik madde içeriği 295,82 mg/mL olarak tespit etmiştir (Aras 2006). Elde ettiğimiz sonuçlar daha düşük bulunmakla birlikte bunun nedeni olarak üzüm meyvesinin çok farklı türlere sahip olması ve farklı üzüm türlerinin değişen miktarlarda fenolik madde içermesi gösterilebilir. Nitekim farklı gruplara sahip fenolik bileşik miktarlarının, üzümün hasat edildiği dönemde sahip oldukları olgunluk düzeyinde, çeşide ve iklim koşullarına göre değişebildiği bildirilmektedir (Arozarena ve ark. 2002).



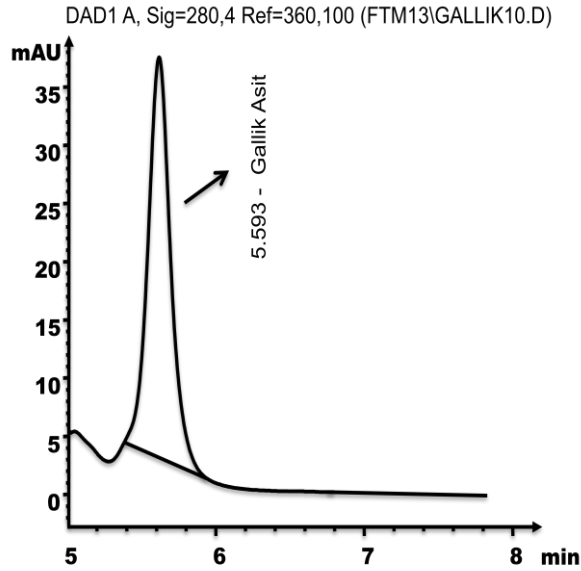
Şekil 8.1. ABTS ve CUPRAC antioksidan aktivite testlerinin karşılaştırması



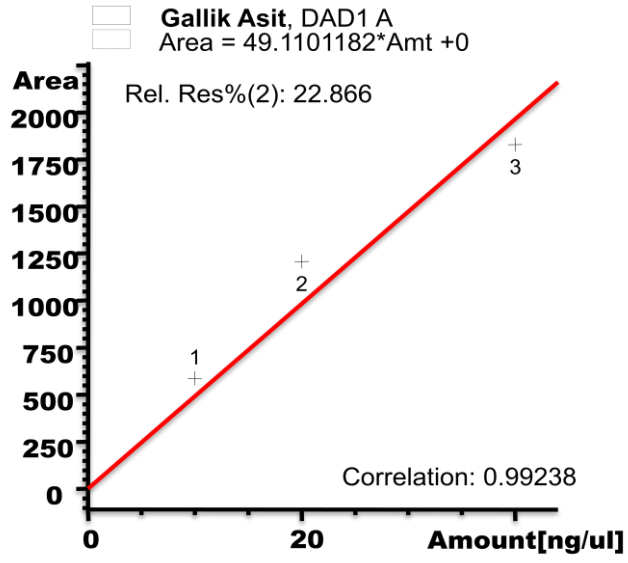
Şekil 8.2. ABTS, CUPRAC ve DPPH antioksidan aktivite testlerinin karşılaştırması

4.7. Fenol Bileşiklerinin HPLC İle Belirlenmesi

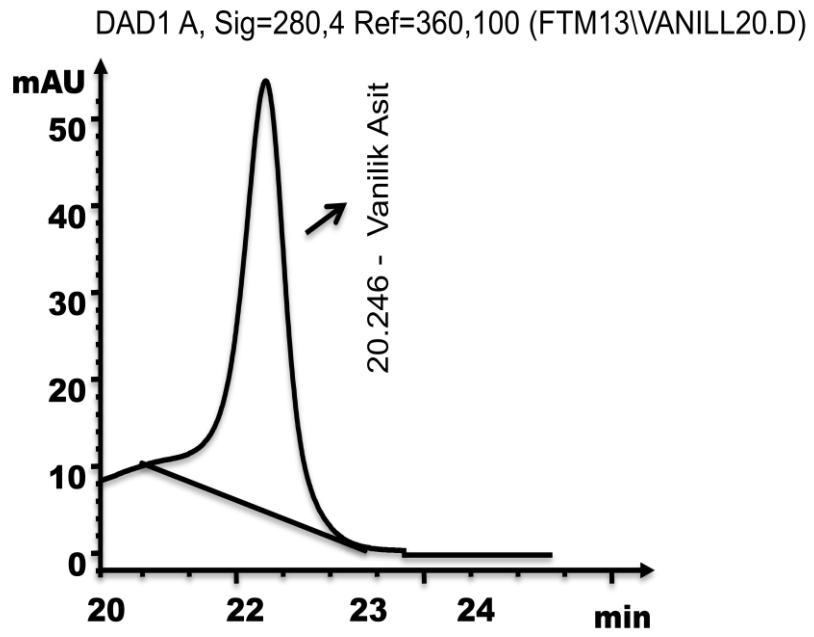
Hardaliye örneklerinde araştırılan fenolik asitler ve flavonoidler HPLC-DAD tekniği ile analiz edilmiş olup fenolik bileşikler alıkonma zamanlarına göre tespit edilmiştir. Numunelerde araştırılan fenolik bileşikler arasında gallik asit, ferulik asit, vanilik asit, naringin, (-)- epikateşin, kafeik asit, *p*-kumarik asit, resveratrol, siringik asit, mirisetin yer almaktadır. Bu bileşiklerin standartlarına ait HPLC kromatogramlarına ve kalibrasyon eğrilerine ait grafikler Şekil 9.1-9.10 ve Şekil 9.1a-9.10a'da alıkonma zamanları ve korelasyon katsayıları verilmiştir. Analiz edilen fenolik bileşiklerden gallik asit, ferulik asit, vanilik asit, naringin ve (-)- epikateşin 280 nm; kafeik asit, *p*-kumarik asit, resveratrol ve siringik asit 320 nm; mirisetin ise 360 nm dalgaboyunda analiz edilmiştir. Tespit edilen fenolik bileşikler alıkonma zamanlarına göre şu şekilde sıralanmaktadır: Gallik asit, vanilik asit, (-)- epikateşin, siringik asit, mirisetin, kafeik asit, *p*-kumarik asit, ferulik asit, naringin, resveratrol. Bu bileşiklerin tespit edilme doğrulukları ise $R^2 \geq 0,99$ düzeyindedir.



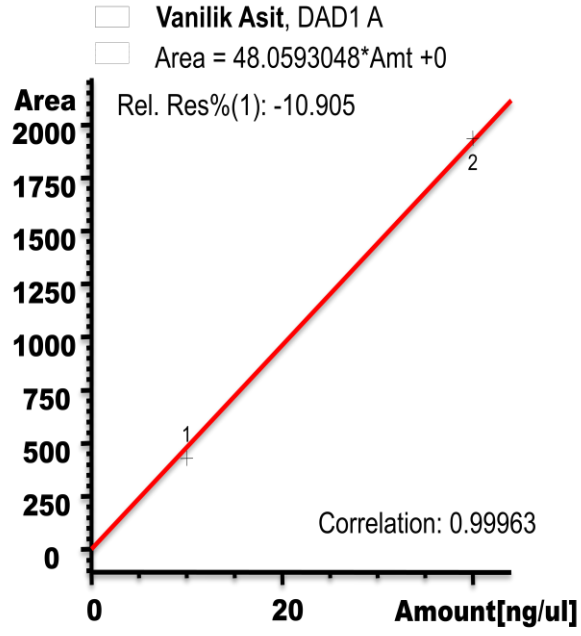
Şekil 9.1. Gallik asit standardının HPLC kromatogramı



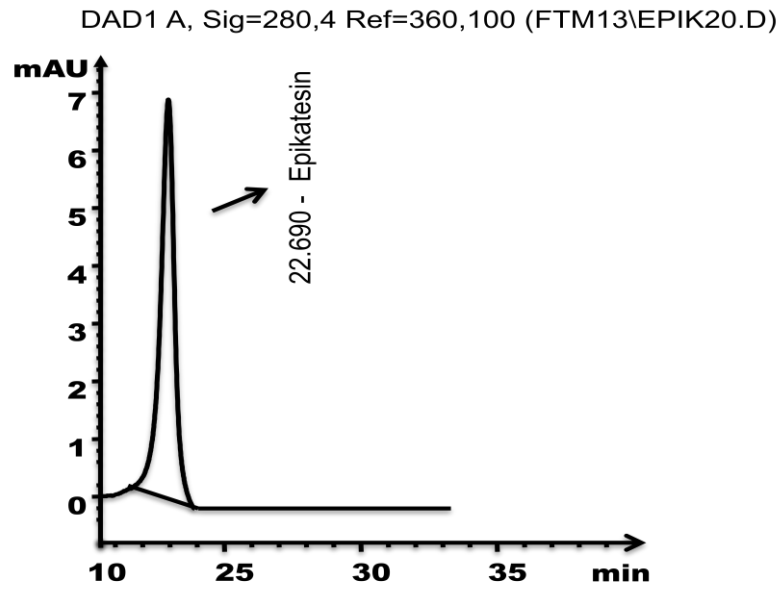
Şekil 9.1a. Gallik asit için kalibrasyon eğrisi



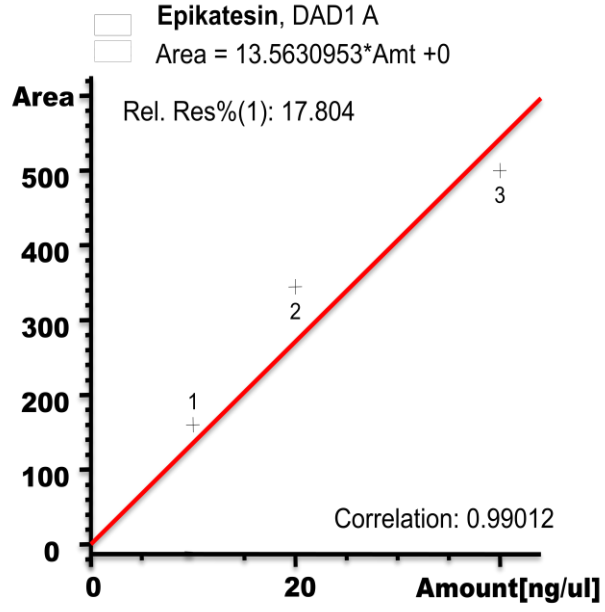
Şekil 9.2. Vanilik asit standardının HPLC kromatogram



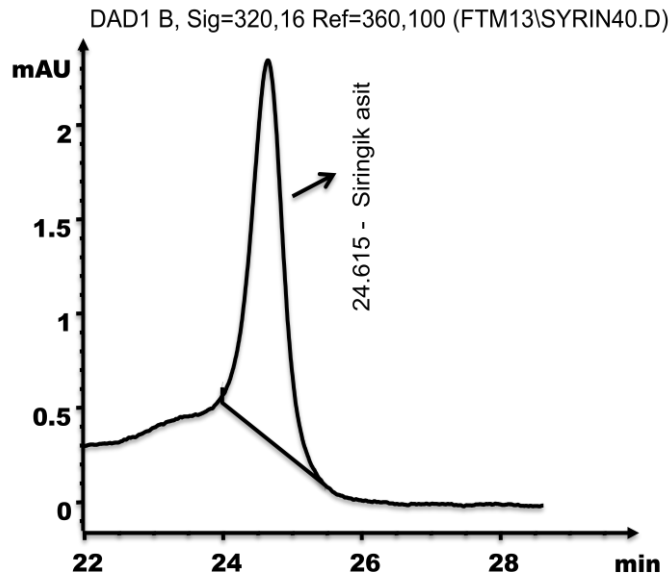
Şekil 9.2a. Vanilik asit için kalibrasyon eğrisi



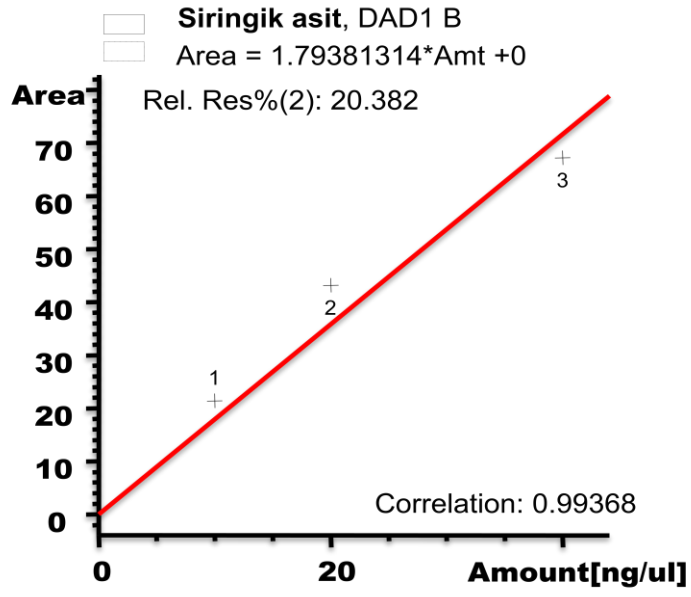
Şekil 9.3. (-)Epikateşin standardının HPLC kromatogramı



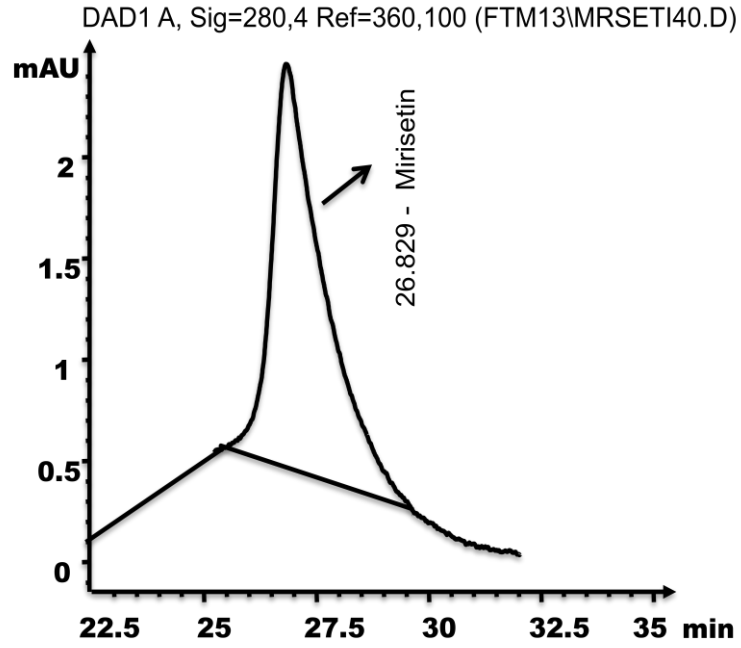
Şekil 9.3a - (-) Epikatesin için kalibrasyon eğrisi



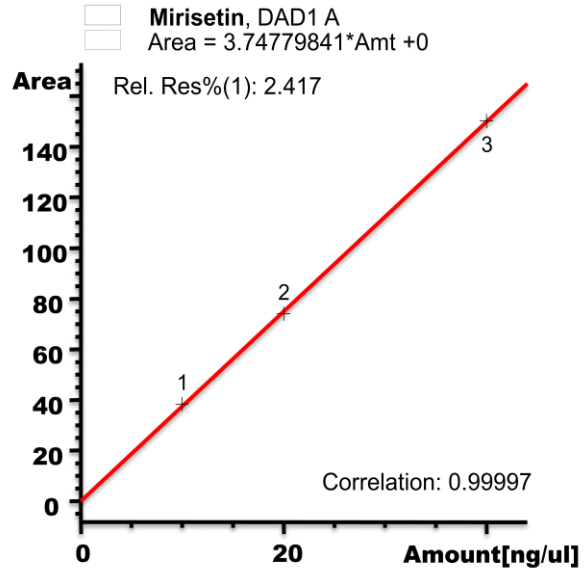
Şekil 9.4. Siringik asit standardının HPLC kromatogramı



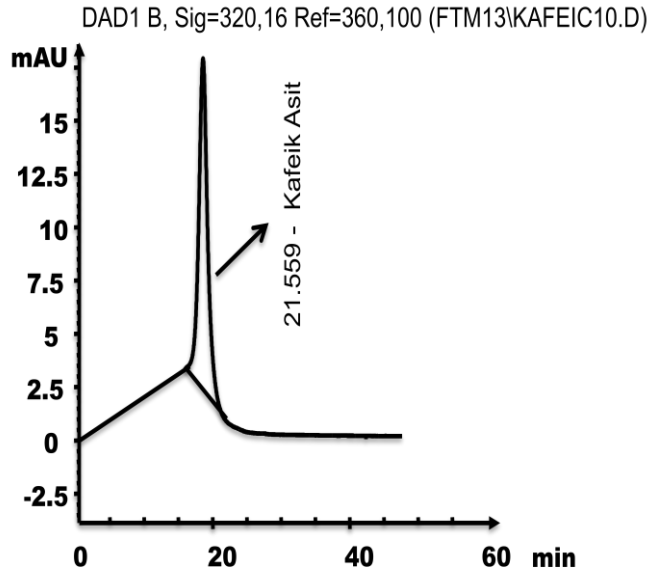
Şekil 9.4a. Siringik asit için kalibrasyon eğrisi



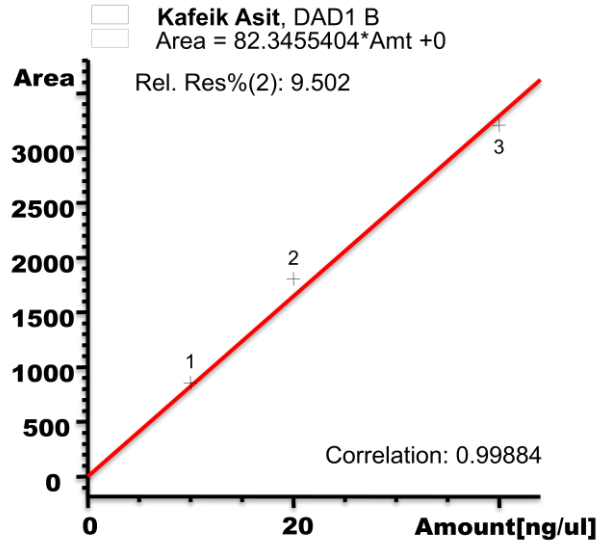
Şekil 9.5. Mirisetin standardının HPLC kromatogramı



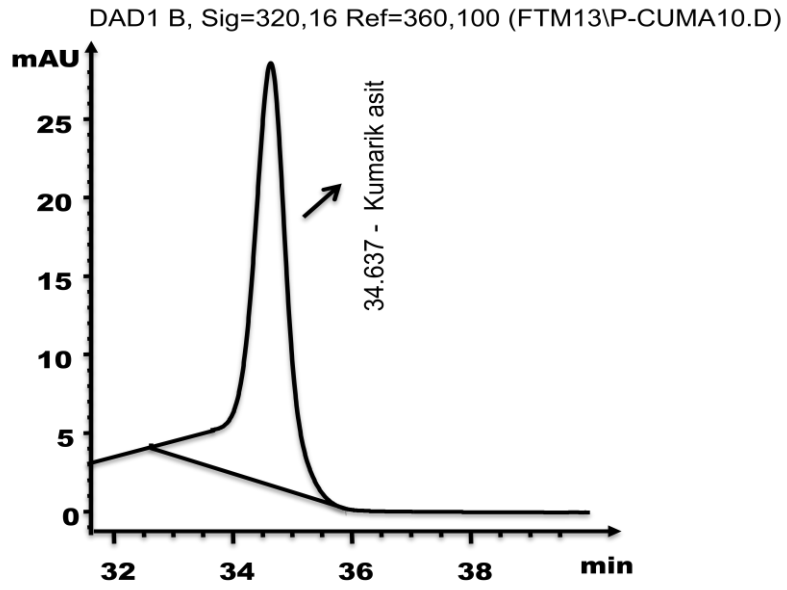
Şekil 9.5a. Mirisetin için kalibrasyon eğrisi



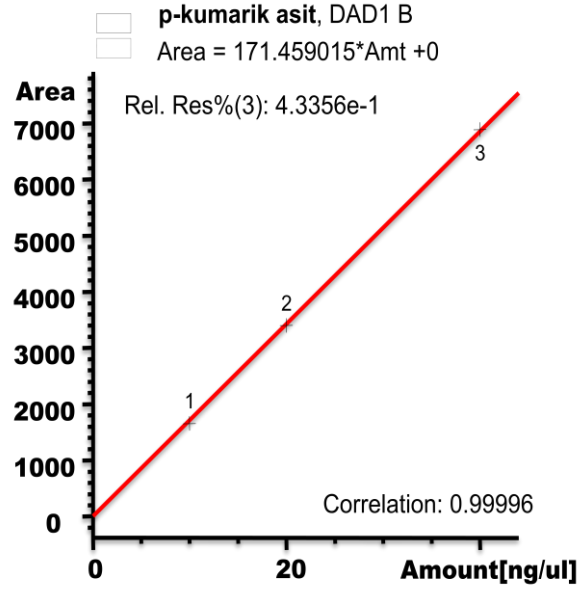
Şekil 9.6. Kafeik asit standardının HPLC kromatogramı



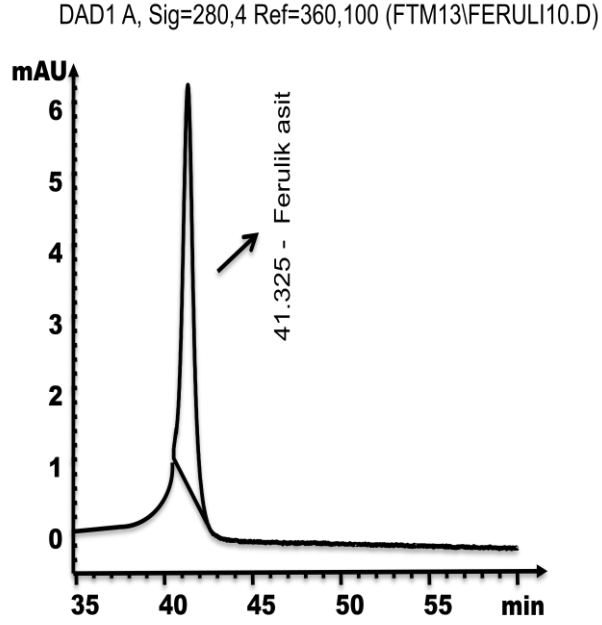
Şekil 9.6a. Kafeik asit için kalibrasyon eğrisi



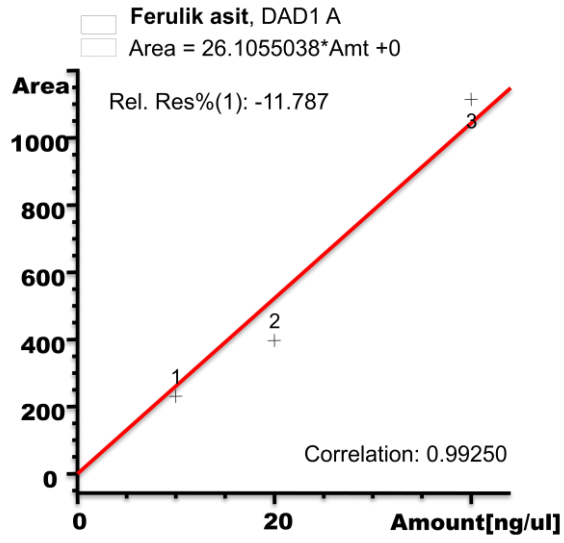
Şekil 9.7. *p*-kumarik asit standardının HPLC kromatogramı



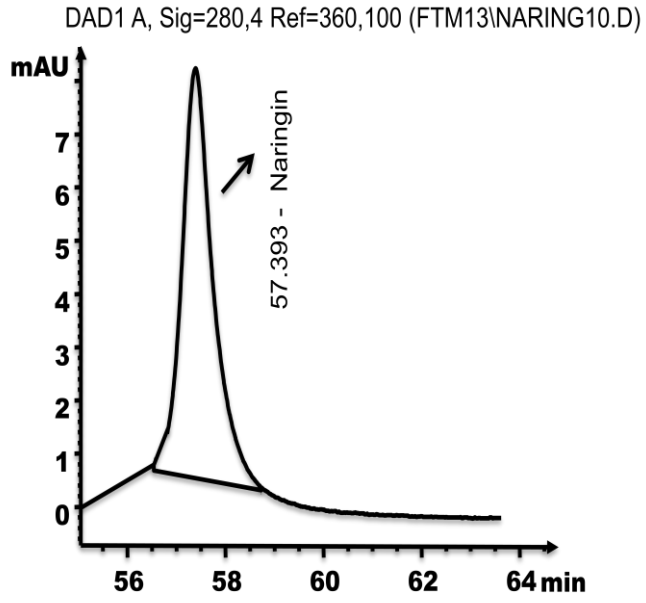
Şekil 9.7a. *p*-kumarik asit için kalibrasyon eğrisi



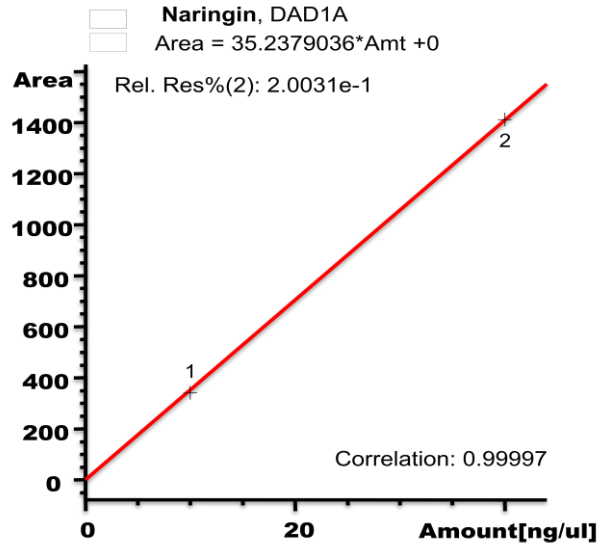
Şekil 9.8. Ferulik asit standardının HPLC kromatogramı



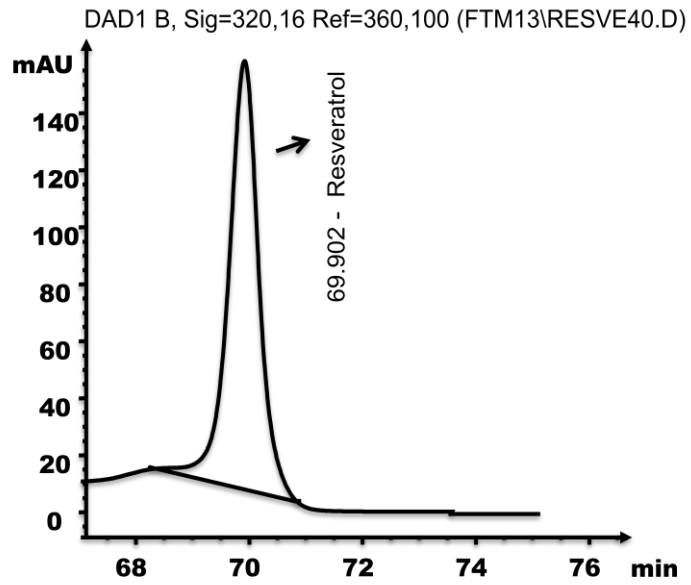
Şekil 9.8a. Ferulik asit için kalibrasyon eğrisi



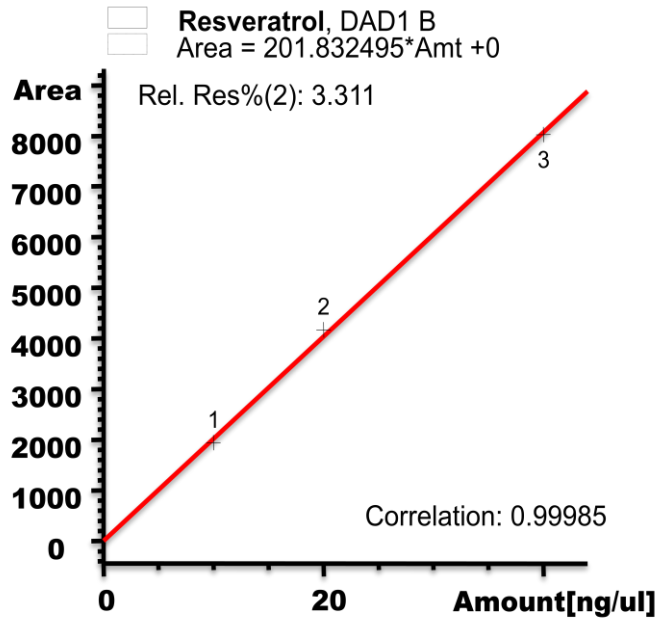
Şekil 9.9. Naringin standardının HPLC kromatogramı



Şekil 9.9a. Naringin için kalibrasyon eğrisi



Şekil 9.10. Resveratrol standardının HPLC kromatogramı



Şekil 9.10a. Resveratrol için kalibrasyon eğrisi

Çizelge 6.3. Hardaliye örneklerinin fenolik madde miktarları

Fenolik Bileşikler	ÖRNEKLER					
	Adakarası Kontrol	Adakarası*	Papazkarası Kontrol	Papazkarası*	Kalecikkarası Kontrol	Kalecikkarası*
Gallik asit	21,18 ± 0,024 ^a	4,00 ± 0,036 ^c	17,61 ± 0,032 ^d	2,46 ± 0,015 ^b	21,88 ± 0,023 ^a	1,14 ± 0,019 ^c
Ferulik asit	1,00 ± 0,051 ^a	İZ	İZ	İZ	İZ	İZ
Vanilik asit	0,83 ± 0,043 ^d	0,87 ± 0,029 ^d	0,62 ± 0,011 ^d	1,34 ± 0,025 ^c	3,81 ± 0,044 ^a	2,17 ± 0,056 ^b
Naringin	13,22 ± 0,038 ^b	13,41 ± 0,082 ^a	İZ	0,16 ± 0,018 ^c	İZ	İZ
(-)-Epikateşin	21,89 ± 0,072 ^c	21,16 ± 0,063 ^d	1,46 ± 0,037 ^d	1,62 ± 0,064 ^{cd}	20,55 ± 0,028 ^b	124,76 ± 0,078 ^a
Kafeik asit	1,39 ± 0,057 ^b	İZ	0,58 ± 0,084 ^c	0,54 ± 0,081 ^c	1,73 ± 0,077 ^b	13,46 ± 0,053 ^a
p-kumarik asit	0,77 ± 0,033 ^c	İZ	0,29 ± 0,023 ^{de}	0,29 ± 0,041 ^{cd}	1,83 ± 0,076 ^b	14,20 ± 0,033 ^a
Resveratrol	0,53 ± 0,061 ^b	İZ	0,13 ± 0,054 ^d	İZ	0,54 ± 0,093 ^b	1,39 ± 0,079 ^a
Siringik asit	7,48 ± 0,058 ^d	İZ	8,87 ± 0,067 ^b	8,56 ± 0,044 ^c	9,06 ± 0,045 ^b	84,39 ± 0,057 ^a
Mirisetin	7,34 ± 0,022 ^d	İZ	6,80 ± 0,047 ^e	8,99 ± 0,091 ^c	9,50 ± 0,055 ^b	118,89 ± 0,039 ^a
Toplam Fenolik Madde	75,76	39,63	37,69	24,01	68,44	39,02

$p \leq 0,05$; Üslü olarak yazılan harfler, numuneler arasında gözlenen farklılıkları ifade etmektedir.

İz: HPLC dedeksiyon limitinin altında

*Laktik asit bakterileri ilave edilmiş grup

HPLC-DAD tekniği ile tespit edilen fenolik bileşiklerin konsantrasyonları toplamına bakıldığında kontrol grubu olarak üretilenlerin laktik asit bakterisi ilave edilerek üretilenlere göre daha zengin olduğu görölmektedir.

Hardaliye örnekleri içermiş oldukları fenolik bileşik miktarları bakımından elde edilen verilere göre değerlendirildiğinde; kullanılan üzüm çeşitlerine göre miktarının değiştii belirlenmiştir. Yapmış olduğumuz araştırmada, Kalecikkarası, Adakarası ve Papazkarası üzüm cinsinden üretilen hardalilerde deney grupları ile kontrol grupları kıyaslandığında toplam fenolik bileşik miktarı sırasıyla %43, %47ve %56 oranında daha yüksek olduğu tespit edilmiştir.

5. Duyusal Analiz

Hardalilerin duyusal analizleri, 25-40 yaşları arasındaki, tadım konusunda deneyimi olmayan panelistler tarafından yapılmıştır. Panelistler hardalileri dokuz farklı kritere göre değerlendirmiş ve değerlendirme dokuzlu hedonik skala üzerinden yapıp en çok beğenilen ürüne 9, en az beğenilene ise 1 puan verilmiştir (Güven 2003). Yapılan duyusal analiz sonucunda elde edilen değerler Çizelge 7.4'te gösterilmiştir.

AK: Adakarası üzüm çeşitinden üretilen kontrol grubu

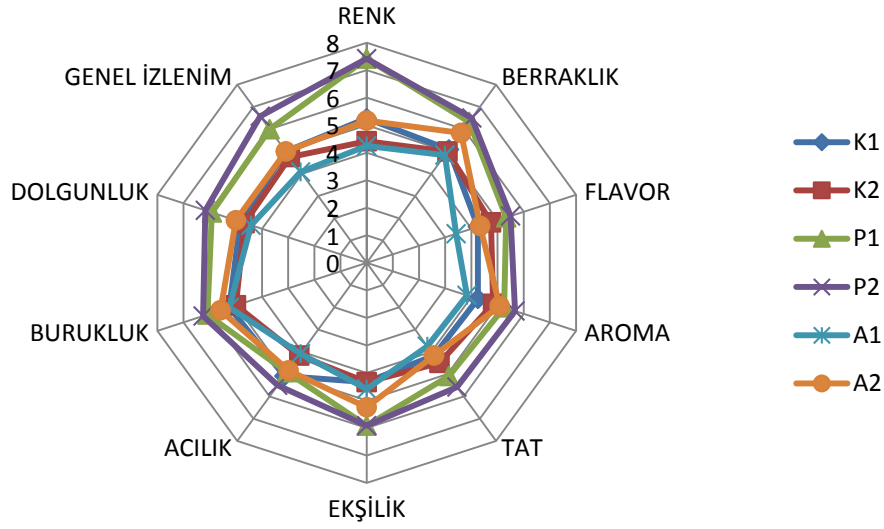
AL: Adakarası üzüm çeşitinden üretilen laktik asit bakterisi ilave edilen grup

KK: Kalecikkarası üzüm çeşitinden üretilen kontrol grubu

KL: Kalecikkarası üzüm çeşitinden üretilen laktik asit bakterisi ilave edilen grup

PK: Papazkarası üzüm çeşitinden üretilen kontrol grubu

PL: Papazkarası üzüm çeşitinden üretilen laktik asit bakterisi ilave edilen grup



Şekil 10. Hardaliye örneklerinin duysal değerlendirilmesi

Örneklerin renk puanları 7,25-9,41, berraklık puanları 7,83-9,50, flavor puanları 6,41-8,50, aroma puanları 6,83-9,66, tat puanları 6,75-8,58, ekşilik puanları 7,33-8,91, acılık puanları 7,08-8,50, burukluk puanları 8,00-9,25, dolgunluk puanları 7,41-9,17 ve genel beğeni puanları 7,08-9,58 aralığındadır.

Duyusal değerlendirme sonuçlarına baktığımızda; Renk açısından Papazkarası'dan üretilen iki çeşit hardaliye ilk sırayı alırken bunu sırasıyla Kalecikkarası ve Adakarası'dan üretilen hardaliyeler takip etmektedir. Berraklık açısından Papazkarası'nın laktik asit bakterileri ilave edilerek üretilen çeşidi ilk sırayı alır. Berraklık ortalaması tüm hardaliyelerde 8,61 olarak tespit edilmiştir. Örneklerin flavor ortalaması 7,60, aroma ortalaması 7,81, tat ortalaması 7,54, ekşilik ortalaması 8,05, acılık ortalaması 7,76, burukluk ortalaması 8,57, dolgunluk ortalaması 8,17, olarak tespit edilmiştir.

Duyusal analiz sonuçlarını toplamda değerlendirdiğimizde tüm hardaliyelerin toplam puan ortalaması 8,23 olarak tespit edilmiştir. Toplam değerlendirme sonucuna göre en beğenilen çeşit Kalecikkarası'na laktik asit bakterileri ilave edilerek üretilen hardaliyedir.

Çizelge 6.4. Hardaliye örneklerin duyuusal değerlendirme sonuçları

Çeşitler	Renk	Berraklık	Flavor	Aroma	Tat	Ekşilik	Acılık	Burukluk	Dolgunluk	Genel Ort.
AK	7,25 ^b ±1,54	7,83 ^c ±1,94	6,41 ^b ±1,54	6,83 ^b ±1,56	6,75 ^b ±1,85	7,58 ^a ±1,22	7,08 ^a ±1,42	8,25 ^{ab} ±1,23	7,41 ^c ±1,67	7,08 ^c ±1,84
AL	8,16 ^b ±1,58	8,83 ^{abc} ±1,40	7,33 ^{ab} ±1,61	8,08 ^{ab} ±1,50	7,16 ^{ab} ±1,90	8,25 ^a ±1,60	7,83 ^a ±1,94	8,58 ^{ab} ±1,50	8,00 ^{abc} ±1,53	8,00 ^{bc} ±1,85
KK	8,25 ^b ±1,05	8,08 ^{bc} ±1,67	7,25 ^{ab} ±1,60	7,25 ^{ab} ±1,76	7,17 ^{ab} ±1,12	7,33 ^a ±1,26	7,03 ^a ±1,1	8,25 ^{ab} ±1,21	7,48 ^{abc} ±1,12	8,00 ^{bc} ±1,00
KL	9,41 ^a ±1,16	9,50 ^a ±1,24	9,50 ^a ±1,73	9,66 ^a ±1,61	8,58 ^a ±1,67	8,91 ^a ±1,88	8,50 ^a ±1,73	9,25 ^a ±1,42	9,17 ^a ±1,74	9,58 ^a ±1,67
PK	8,41 ^a ±1,24	9,33 ^{ab} ±1,50	8,33 ^a ±1,77	8,25 ^{ab} ±1,86	8,08 ^{ab} ±1,31	8,91 ^a ±1,68	7,91 ^a ±1,78	9,08 ^a ±0,99	8,92 ^{ab} ±1,02	9,00 ^{ab} ±1,75
PL	7,41 ^b ±1,62	8,00 ^c ±1,80	7,75 ^{ab} ±1,76	7,83 ^{ab} ±1,89	7,50 ^{ab} ±1,88	7,33 ^a ±1,87	7,17 ^a ±1,20	8,00 ^b ±1,20	7,46 ^{bc} ±1,78	7,75 ^{bc} ±1,65

$p \leq 0,05$; LSD testinde farklı harflerle gösterilen ortalamalar arasında istatistiksel olarak önemli fark bulunmaktadır.

6. SONUÇ

Araştırmada toplam fenolik bileşik miktarları bakımından elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde, hardaliye örnekleri arasında önemli farklılıklar bulunmuştur. Hardaliye örneklerinde, aynı üzüm çeşidinden üretilenler kendi aralarında kıyaslandığında, kontrol grubu olarak üretilenler deney grubuna kıyasla gerek toplam fenolik madde içeriklerinin gerekse de HPLC ile tayin edilen fenolik bileşiklerin miktarlarının daha fazla olduğu tespit edilmiştir.

Örneklerin antioksidan kapasiteleri kıyaslandığında toplam fenol içerikleriyle paralellik görülmektedir. Buna göre spektrofotometrik yöntemle toplam fenol içeriği en yüksek olan Adakarasından üretilen hardaliyenin antioksidan kapasitesinin de en yüksek olduğu tespit edilmiştir. Bunu sırasıyla Kalecikkarası ve Papazkarası çeşitlerinden üretilen hardaliyeler takip etmektedir.

Sonuç olarak insan sağlığı ve beslenmesi üzerinde son derece önemli rolü olan üzümün toplam fenolik bileşik içeriklerinin, kullanılan üzüm çeşidine ve işleme sonrası dönüştüğü ürüne bağlı olarak büyük ölçüde değiştiği saptanmıştır. Bu ürünlerin bileşimlerinin bilinmesinin daha doğru bir tüketim alışkanlığı kazanılmasında büyük rol oynayacağı düşünülmektedir.

Trakya bölgesine özgü geleneksel bir içeceğimiz olan hardaliyenin araştırmamızda, kontrollü fermantasyonla standardizasyonun sağlanarak bağcılığın gelişmiş olduğu veya gelişmekte olduğu bölgelerde daha yaygın bir tüketim alanına kavuşması amaçlanmıştır. Üzüm şirasının daha uzun süre muhafaza edilebilmesi için geliştirilen hardaliyenin üretiminde kullanılan üzüm çeşidinin ve fermentasyon uygulamalarının farklılıklarını ortaya koyan çalışmaların artması tüketicilerin bu konuda bilinçlendirilmesine katkı sağlayacaktır.

KAYNAKLAR

- Akalın, A.C. 2011.** Nar şaraplarında antioksidan fenolik bileşiklerin belirlenmesi. *Yüksek Lisans Tezi*, Ankara Üniversitesi, Ankara.
- Apak, R., Güçlü, K., Özyürek, M., Karademir, S.E. 2004.** Novel total antioxidant capacity index for dietary polyphenols and vitamins C and E, using their cupric ion reducing capability in the presence of neocuproine: CUPRAC method. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52 (26): 7970-81.
- Aras, Ö. 2006.** Üzüm ve üzüm ürünlerinin toplam karbonhidrat, protein, mineral madde ve fenolik bileşik içeriklerinin belirlenmesi. *Yüksek Lisans Tezi*, Süleyman Demirel Üniversitesi, Isparta.
- Arıcı, M., Coşkun, F. 2001.** Hardaliye: Fermented grape juice as a traditional Turkish beverage. *Food Microbiology*, pp: 417-421.
- Arozarena, I., Ayestar'an, B., Cantalejo, M.A., Navarro, M., Vera, M., Abril, I., Casp, A. 2002.** Anthocyanin composition of Tempranillo, Garnacha and Cabernet Sauvignon grapes from high- and low-quality vineyards over two years. *European Food Research and Technology*, pp: 214-303.
- Anonim 2009.** Papazkarası. <http://garova.blogspot.com.tr/2012/10/adakarasi.html> (03.10.2012)
- Anonim 2010.** Bölgesel istatistikler. www.tuik.gov.tr (10.10.2012)
- Anonim 2011.** <http://www.bitkitohum.com/2011/04/bagclik-asma-uzum-yetistiriciligi-uzum.html> (13.04.2011)
- Anonim 2012.** Şaraplık üzümler. <http://garova.blogspot.com.tr/search/label> (03.10.2012)
- Anonim 2012.** http://www.karlibaghardaliye.com.tr/sagliga_yararlari.html (10.11.2012)
- Anonim 2013.** Hardaliyenin üretimi. <http://www.ellez.com.tr/hardaliyeNedir.aspx> (11.04.2013)
- Atay, E., Pırlak, L. Atay, A.N. 2010.** Determination of Fruit Growth in Some Apple Varieties. *Tarım Bilimleri Dergisi*, 16:1-8.
- Aydoğdu, H., Yıldırım, Ş., Halkman, A.K., Durgun, T. A. 2014.** Study on Production and Quality Criteria of Hardaliye; A Traditional Drink from Thrace Region of Turkey. *Gıda*, 39 (3): 139-145.

Balasundram, N., Sundram, K., Samman, Samir. 2006. Phenolic compounds in plants and agriindustrial by-products: Antioxidant activity, occurrence, and potential uses. *Food Chemistry*, pp: 191–203.

Bilaloğlu, G.V., Harmandar, M. 1999. Flavonoidler, İstanbul, s. 334-354.

Bilyk, A., Sapers, G.M. 1986. Varietal differences in the quercetin, kaempferol, and myricetin contents of highbush blueberry, cranberry, and thornless blackberry fruits. *Journal and Agricultural Food Chemistry*, 34 (4): 588-593.

Cabaroğlu, T. 1995. Nevşehir-Ürgüp yöresinde yetiştirilen beyaz Emir üzümünün ve bu üzümde elde edilen şarapların aroma maddeleri üzerinde araştırmalar. *Doktora Tezi*, Çukurova Üniversitesi, Adana.

Cabaroğlu, T., Yılmaztekin, M. 2006. Üzümün bileşimi ve insan sağlığı üzerine etkileri. Buldan Sempozyumu, 23-24 Kasım 2006.

Canbaş, A. 1985. Piyasadan sağlanan bazı kırmızı şarapların fenol bileşikleri miktarları. *Gıda*, 10(1): 3-10.

Camire, M.E., Chaovanalikit, A., Dougherty, M.P., Briggs J. 2002. Blueberry and grape anthocyanins as breakfast cereal colorants. *Journal of Food Science*, 67(1): 438-441.

Canbaş, A. 2003. Şarap Teknolojisi Ders Notları. Adana, 192 s.

Cao, G., Sofic, E., Prior, R.L. 1996. Antioxidant capacity of tea and common vegetables. *Journal Agricultural Food Chemistry*, 44: 3426-3431.

Cemeroğlu, B., Acar J. 1986. Meyve ve Sebze İşleme Teknolojisi. Gıda Teknolojisi Derneği Yayınları No:6, Ankara.

Cemeroğlu, B. 2004. Meyve ve Sebze İşleme Teknolojisi. Gıda Teknolojisi Derneği Yayınları, 1. Cilt, No: 35, Ankara, s. 77-88.

Cemeroğlu, B. 2010. Gıda Analizleri. Gıda Teknolojisi Derneği Yayınları No:34, Ankara, 657 s.

Champagnol, F. 1998. Critères de qualité de la vendange. In: Oenologie, fondements scientifiques et technologies. C. Flanzy (Ed). Lavoisier Tec & Doc. Paris, pp: 653-659.

Costa, C.T., Horton, D., Margolis, S.A. 2000. Analysis of anthocyanins in foods by liquid chromatography, liquid chromatography-mass spectrometry and capillary electrophoresis, *Journal of chromatography*, 881: 403-410.

Çelik, H., Çelik, S., Marasalı Kunter, B., Söylemezoglu, G., Boz, Y., Özer, C., Atak, A. 1998. Bağcılıkta gelişme ve üretim hedefleri. Türkiye Ziraat Mühendisliği IV. Teknik Kongresi. Cilt II. s. 565-588.

Durmuş, E., Yiğit, A. 2003. Türkiye'nin meyve üretim yöreleri. *Fırat Üniversitesi Sosyal Bilimler Dergisi*, Elazığ, 13(2): 23-54.

Faikoğlu, F., Gürbüz, O. 2012. Geleneksel lezzetimiz hardaliyenin kontrollü fermentasyon tekniğiyle üretimi, Uludağ Üniversitesi II. Bilgilendirme ve AR-GE Günleri, 13-15 Kasım 2012.

Fennema, O.R. 1985. Pigment and Other Colorants. *Food Chemistry*, pp: 545-584.

Fraga, C.G. 2010. Plant Phenolics and Human Health. Wiley, New Jersey, 593 pp.

Göğüş, F., Fadiloğlu, S. 2006. *Food Chemistry*, Ankara, s. 319-339.

Güven, S. 2003. Şarap üretimindeki alkol fermentasyonunda görülen duraklamalar, *Gıda Mühendisliği Dergisi*, 15: 12-17.

Harborne, J.B., R.J., Grayer. 1993. Flavonoids and insects. In *The Flavonoids: Advances in Research since 1986*. J.B. Harborne (Ed.), Chapman & Hall, London, pp: 589-618.

Ho, P., Silvia, M.C., Hogg, T.A. 2001. Changes in colour and phenolic composition during the early stages of maturation of port in wood, stainless steel and glass. *Journal Science of Food and Agricultural*, 81: 1269-1280.

Hulme, A.C. 1971. The biochemistry of fruits and their products. A.R.C Food Research Institute, Norwich, England, 2, pp: 172-205.

Ine'S, M., Silvia Sua, R., Jose' F., H. 2005. Facultad De Farmacia, Departamento De Qui' mica Analı'tica, Nutricio' N Y Bromatologı'A, A Rea De Nutricio' N Y Bromatologı'A, Universidad De Santiago, 15782 Santiago De Compostela (Galicia), Spain.

Jackson, R.S. 2000. *Wine Science*, Second Edition, Elsevier, 633 pp.

Jackson, R.S. 2003. Grapes, In: *Encyclopedia of Food Sciences and Nutrition*, Ed: Trugo L, Finglas P.M., Academic Press, pp: 2957-2967.

Kafkas, E., Bozdoğan, A., Burgut, A., Türemiş, N., Paydaş, S., Cabaroğlu, T. 2006. Bazı üzümü meyvelerde toplam fenol ve antosiyanin içerikleri. II. Ulusal Üzümü Meyveler Sempozyumu, Tokat, s. 309-312.

Kahraman, A., Serteser, M., Köken, T. 2002. Flavonoidler, *Kocatepe Tıp Dergisi*, 3: 01-08.

Kalt, W., Forney, C.H., Martin, A., Prior, R.L. 1999. Antioxidant capacity, vitamin C, phenolics, and ant-hocyanins after fresh storage of small fruits. *Journal Agricultural and Food Chemistry*, 49: 4638-4644.

Kanner, J., Frankel, E., Granit, R., German, B., Kinsella, J.E. 1994. Natural antioxidants in grape and wines. *Ibid.* 42, s. 64-69.

MacDougall, D.B. 2002. *Colour in Food Improving Quality.* Woodhead Publishing Limited. Cambridge, England, pp: 179-221.

Mateus, N., Proença, S., Ribeiro, P., Machado, J.M., De Freitas, V. 2001. Grape and wine polyphenolic composition of red *Vitis vinifera* varieties concerning vineyard altitude. *Cienciae Tecnologia de Alimentos*, 3(2):102-110.

Moon, J.K., Shibamoto, T. 2009. Antioxidant assays for plant and food components. *Journal Agricultural and Food Chemistry*, 57: 1655–1666.

Mulero, J., Pardo, F., Zafrilla, P. 2010. Antioxidant activity and phenolic composition of organic and conventional grapes and wines. *Journal of Food Composition and Analysis*, 23: 569–574.

Nizamhoğlu, N.M., Nas, S. 2010. Meyve ve sebzelerde bulunan fenolik bileşikler; yapıları ve önemleri, *Gıda Teknolojileri Elektronik Dergisi*, 5(1): 20-35.

Özden, M., Vardin, H. 2009. Şanlıurfa koşullarında yetiştirilen bazı şaraplık üzüm çeşitlerinin kalite ve fitokimyasal özellikleri. *Harran Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 13(2): 21-27.

Prior, R.L., Wu, X., Schaich, K. 2005. Standardized methods for the determination of antioxidant capacity and phenolics in foods and dietary supplements. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53(10): 4290–4302.

Ribéreau-Gayon, P., Glories, Y., Maujean, A., Duboisdeau. 2000. *Handbook of Enology, Volume 2: The chemistry of wine and stabilization and treatments.* John Wiley and Sons Ltd., England.

Re, R., Pellegrini, N., Proteggente, A., Pannala, A., Yang, M., Rice-Evans, C. 1999. Antioxidant activity applying an improved ABTS radical cation decolorization assay. *Free Radical Biology & Medicine*, 26: 1231–1237.

Saldamlı, İ. 2007. *Gıda Kimyası.* Hacettepe Üniversitesi Yayınları. Ankara, s. 463-492.

Sanchez-Moreno, C., Larrauri, J.A., Saura-Calixto, F. 1999. Free radical scavenging capacity and inhibition of lipid oxidation of wines, grape juices and related polyphenolic constituents. *Food Research International*, 32: 407-412.

Shahidi, F., Naczki, M. 1995. *Food phenolics, chemistry, effects, applications.* Technomic, USA.

Singleton, V.L., Rossi, J.A. 1965. Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic-phosphotungstic acid reagents. *American Journal of Enology and Viticulture*, 16:144–158.

Soleas, G.J., Diamandis, E.P., Goldberg, D.M. 1997. Wine as a biological fluid: history, production, and role in disease prevention. *Journal of Clinical Laboratory Analysis*, 11: 287-313.

Söylemezoğlu, G. 2003. Üzümde fenolik bileşikler. *Gıda*, Ankara Üniversitesi, 28 (3): 277-285.

Tangolar, S., Eymirli, S., Özdemir, G., Bilir, H. ve Gök Tangolar, S. 2002. Pozantı/Adana'da yetistirilen bazı üzüm çeşitlerinin fenolojileri ile salkım ve tane özelliklerinin saptanması. Türkiye 5. Bağcılık ve Şarapçılık Sempozyumu Bildiriler, Nevşehir. 372 s.

Telli, R. 2000. Alkollü İçecekler Teknolojisi, Ders Kitapları. Süleyman Demirel Üniversitesi, s. 55-60.

Torres, J.L, Varela, B., Garcia, M.T., Carilla, J., Matito, C., Centelles, J.J., Cascante, M., Sort, X., Bobet, R.L. 2002. Valorization of grape (*Vitis vinifera*) byproducts, antioxidant and biological properties of polyphenolic fractions differing in procyanidin composition and flavonol content. *Journal Agricultural and Food Chemistry*, 50: 7548-7555.

Tunalı, Z., Öztürk, N., Koşar, M., Başer, K.H., Duman, H., Kırimer, N. 2002. Bazı *Sideritis* türlerinin antioksidan etki ve fenolik bileşikler yönünden incelenmesi 14. Bitkisel İlaç Hammaddeleri Toplantısı, Bildiriler, Eskişehir.

Van de Wiel, A., van Golde, P.H.M., Hart, H.Ch. 2001. Blessing of the grape. *European Journal of Internal Medicine*, 12, 484-489.

Velioglu, S. 2007. Farklı çay ekstraktlarının antioksidan, antibakteriyal etkileri ve fenolik madde dağılımının HPLC ile belirlenmesi. Ankara Üniversitesi, 2006-07-45-016-HPD nolu BAP kesin raporu. Ankara.

Vitali, D., Dragojević, I.V., Šebečić, B. 2009. Effects of incorporation of integral rawmaterials and dietary fibre on the selected nutritional and functional properties of biscuits. *Food Chemistry*, 114 (4): 1462-1469.

Yavaş, İ., Fidan, Y. 1986. Üzümün insan beslenmesindeki değeri. Gıda Sanayinin Sorunları ve Serbest Bölgenin Gıda Sanayine Beklenen Etkisi Sempozyumu, 15-17 Ekim 1986, 225- 236, Adana.

Yücel, U., Ötles, S. 2001. Şarabın bileşimi ve beslenmedeki önemi. *Dünya Gıda*, 6(5): 79-82.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Fatma FAİKOĞLU

Doğum Yeri ve Tarihi : Bulgaristan, 11.04.1989

Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise : Turhan Gazi Anadolu Lisesi, 2007

Lisans : Çanakkale 18 Mart Üniversitesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, 2011

Yüksek Lisans : Uludağ Üniversitesi, Gıda Mühendisliği ABD, 2014

Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl :

İletişim (e-posta) : fatma.faikoglu@gmail.com

Yayımları* :

Ulusal bilimsel toplantılarda sunulan ve bildiri kitaplarında basılan bildiriler:

- 1) GÜRBÜZ O., DEĞİRMENCİOĞLU N., DAĞDELEN A.F., FAİKOĞLU F., ANLAR D., Duyusal Analizle Zeytinyağı Kalitesinin Belirlenmesi, Uludağ Üniversitesi Bilgilendirme ve AR-GE Günleri, 15-16 Kasım 2011. (Poster Bildiri)
- 2) GÜRBÜZ O., DEĞİRMENCİOĞLU N., DAĞDELEN A.F., FAİKOĞLU F., ANLAR D., Gıda İle Temas Eden Madde ve Malzemelerin Uygunluğu, Uludağ Üniversitesi Bilgilendirme ve AR-GE Günleri, 15-16 Kasım 2011. (Poster Bildiri)
- 3) FAİKOĞLU F., GÜRBÜZ O., YAVAŞ H., Geleneksel İçeceğimiz Hardaliyenin Fenolik Bileşiklerinin Araştırılması, Uludağ Üniversitesi Bilgilendirme ve AR-GE Günleri, 12-14 Kasım 2013. (Poster Bildiri)
- 4) YILDIZ S., GÜRBÜZ O., FAİKOĞLU F., Yaban Mersini (Vaccinium spp.) Türlerinin Fenolik Bileşiklerinin ve Antioksidan Kapasitelerinin Araştırılması, Uludağ Üniversitesi Bilgilendirme ve AR-GE Günleri, 12-14 Kasım 2013. (Poster Bildiri)

