

T.C.
Niğde Üniversitesi
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

Niğde İlinde Üretilen Üzüm Pekmezi Örneklerinin
Fenolik Madde İçeriğinin Belirlenmesi

ZAFER AYDINLIK

KASIM 2012

T.C
NİĞDE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİMDALI

NİĞDE İLİNDE ÜRETİLEN ÜZÜM PEKMEZİ ÖRNEKLERİNİN
FENOLİK MADDE İÇERİĞİNİN BELİRLENMESİ

ZAFER AYDINLIK

Yüksek Lisans Tezi

Danışman
Yrd. Doç. Dr. Rifat BATTALOĞLU

KASIM 2012

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin bilimsel ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Zafer AYDINLIK

Zafer AYDINLIK tarafından Yrd. Doç. Dr. Rifat BATTALOĞLU danışmanlığında hazırlanan “Niğde İlinde Üretilen Üzüm Pekmezi Örneklerinin Fenolik Madde İçeriğinin Belirlenmesi” adlı bu çalışma jürimiz tarafından Niğde Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Yrd. Doç. Dr. Şeref ERTUL

Selçuk Üniversitesi



Üye : Yrd. Doç. Dr. Ece Ümmü DEVECİ

Niğde Üniversitesi



Üye : Yrd. Doç. Dr. Rifat BATTALOĞLU (Danışman)

Niğde Üniversitesi



ONAY:

Bu tez, Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunca belirlenmiş olan yukarıdaki jüri üyeleri tarafından/...../20.... tarihinde uygun görülmüş ve Enstitü Yönetim Kurulu'nun/...../20.... tarih ve sayılı kararıyla kabul edilmiştir.

...../...../20...

Doç. Dr. Osman SİVRİKAYA

MÜDÜR

ÖZET

NİĞDE İLİNDE ÜRETİLEN ÜZÜM PEKMEZİ ÖRNEKLERİNİN FENOLİK MADDE İÇERİĞİNİN BELİRLENMESİ

AYDINLIK, Zafer
Niğde Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman : Yrd. Doç. Dr. Rifat BATTALOĞLU

Kasım 2012, 56 sayfa

Niğde yöresinde üretilen pekmezlerde, üzümünden gelen fenolik maddelerin belirlenmesi amacıyla yapılan bu çalışmada il genelinden 50 adet örnek alınmıştır. Toplanan pekmez örneklerinde pH değerleri, HMF miktarları, Toplam Fenolik Madde Miktarları ve Fenolik Madde içerikleri belirlenmiştir. Araştırma sonucunda analizi yapılan 50 adet pekmez örneğinin pH değerleri ortalama 5.32 ± 0.23 , HMF miktarlarının belirlenmesi amacıyla yapılan çalışmalar sonucunda HMF miktarları ortalama $35,64 \pm 10,45$ mg/kg olarak bulunmuştur. Pekmez örneklerinin toplam fenolik madde miktarları 3359.25 ± 72.56 olarak tespit edilmiştir. Pekmez örneklerinin fenolik madde analizleri HPLC yöntemiyle gerçekleştirilmiş, fenolik içerikler incelendiğinde; pekmez örneklerinde gallik asit, kateşin, kafeik asit, epikateşin, p-kumarik asit ve ferulik aside rastlanmış, konsantrasyonları sırasıyla; 47.94 ± 2.58 , 148.69 ± 11.17 , 20.7 ± 2.08 , 101.25 ± 5.8 , 12.24 ± 1.65 ve 18.26 ± 2.58 mg/kg olarak bulunmuştur. Araştırma sonucunda pH değerleri, HMF miktarları Türk Gıda Kodeksi Pekmez Tebliği'ne uygun olarak bulunmuştur. Toplam fenolik madde ve fenolik madde içerikleri ise diğer çalışmalarla benzer sonuçlar göstermektedir.

Anahtar kelimeler: Pekmez, toplam fenolik madde, gallik asit, kateşin, kafeik asit, epikateşin, p-kumarik asit, ferulik asit.

SUMMARY

DETERMINATION OF PHENOLIC COMPOSITION IN GRAPE MOLASSES SAMPLES PRODUCED IN NIGDE CITY

AYDINLIK, Zafer

Nigde University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry

Supervisor

: Yrd. Doç. Dr. Rifat BATTALOĞLU

November 2012, 56 Pages

This study was conducted Niğde region. The aim of this study was to determine the phenolic substances molasses samples. 50 samples were collected in Nigde city. Examples of molasses were collected city center, town centers, towns and villages pH values, the amount of HMF, total phenolic substance amount and phenolic contents were determined in the grape molasses samples. pH values : 5.32 ± 0.23 were found to be the average result of the research. As a result of studies for the purpose of quantifying the amount of HMF $35,64 \pm 10,45$ mg / kg. Total phenolic contents of samples were determined as 3359.25 ± 72.56 . HPLC analysis of phenolic compounds was carried out molasses samples. Molasses samples, gallic acid, catechin, caffeic acid, epicatechin, p-coumaric acid and ferulic acid were found, and concentrations, respectively; 47.94 ± 2.58 , 148.69 ± 11.17 , 20.7 ± 2.08 , 101.25 ± 5.8 , 12.24 ± 1.65 ve 18.26 ± 2.58 mg / kg respectively. PH values as a result of the research, the amount of HMF was found in accordance with the Turkish Food Codex. If the total phenolic content of phenolic compounds and other studies show similar results.

Key words: Molasses, total phenolic compounds, gallic acid, catechin, caffeic acid, epicatechin, p-coumaric acid, ferulic acid.

ÖNSÖZ

Niğde ilinden toplanan üzüm pekmez örneklerinde fenolik madde içeriklerinin araştırıldığı bu tez çalışmasında il genelinden geleneksel yöntemlerle üretilen 50 adet pekmez örneği toplanmış ve bu örneklerin pH değerleri, hidroksimetil furfural ve toplam fenolik madde miktarları ile fenolik madde içerikleri belirlenmiştir.

Analizlerin gerçekleştirilmesi sırasında Niğde Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde bulunan UV-vis spektrofotometre kullanılmıştır. Fenolik madde içeriklerinin belirlenmesi amacıyla HPLC analizleri Artek Çevre Mühendislik/İstanbul laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir.

Yüksek lisans tez çalışmamın yürütülmesi esnasında, çalışmalarına yön veren, bilgi ve yardımlarını esirgemeyen ve bana her türlü desteği sağlayan danışman hocam, Sayın Yrd. Doç. Dr. Rifat BATTALOĞLU' na en içten teşekkürlerimi sunarım. Tez çalışmam da bilgi ve tecrübesiyle bana yardımcı olan Ar. Gör. Abdullah Taner BİŞGİN' e müteşekkir olduğumu ifade etmek isterim. Tez çalışması sırasın da desteklerini esirgemeyen Yrd. Doç. Dr. Vefa MURADOĞLU ve Yrd. Doç. Dr. Özlem SARIÖZ ile birlikte tüm bölüm öğretim elemanlarına teşekkürü bir borç bilirim.

Tüm öğrenim hayatım boyunca benim yanımda olan ve maddi, manevi desteklerini hiç esirgemeyen babam Sefer AYDINLIK' a, annem Gönül AYDINLIK' a ve kardeşlerime teşekkürlerimi borç bilirim. Beni her koşulda destekleyen, her zaman yanımda olan ve tezimin oluşmasında yardımcı olan sevgili eşim Emel Çolak AYDINLIK' a teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışmaya FEB 2011/28 numaralı proje ile finansal destek sağlayan Niğde Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimine ve çalışanlarına katkılarından dolayı teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

| | |
|---|-----|
| ÖZET..... | iv |
| SUMMARY..... | v |
| ÖNSÖZ..... | vi |
| İÇİNDEKİLER DİZİNİ..... | vii |
| ÇİZELGELER DİZİNİ..... | ix |
| ŞEKİLLER DİZİNİ..... | x |
| SİMGELER VE KISALTMALAR..... | xi |
| BÖLÜM I GİRİŞ | 1 |
| BÖLÜM II LİTERATÜR ÖZETİ..... | 3 |
| 2.1 Pekmez..... | 3 |
| 2.2 Hidroksimetil Furfural (HMF)..... | 5 |
| 2.3 Fenoller..... | 6 |
| 2.4 Gıdalardaki Fenolik Bileşikler..... | 10 |
| 2.5 Gıdalardaki Fenolik Bileşiklerin Sınıflandırılması..... | 13 |
| 2.5.1 Fenolik Asitler..... | 13 |
| 2.5.1.1 Gallik Asit..... | 15 |
| 2.5.1.2 Ferulik Asit..... | 15 |
| 2.5.1.3 Kafeik Asit..... | 16 |
| 2.5.1.4 P-Kumarik Asit..... | 16 |
| 2.5.2 Flavonoidler..... | 17 |
| 2.5.2.1 Kateşin..... | 18 |
| 2.5.2.2 Epikateşin..... | 19 |
| 2.6 Fenolik Maddelerin Renklenmeye Etkileri..... | 20 |
| 2.7 Fenolik Maddelerin Tada Etkileri..... | 20 |
| 2.8 Fenolik Maddelerin Bitkiler Üzerine Etkileri..... | 21 |
| 2.9 Fenolik Bileşiklerin Antioksidan Özellikleri | 21 |

| | |
|--|----|
| 2.10 Fenolik Bileşiklerin İnsan Sağlığına Etkileri..... | 23 |
| BÖLÜM III MATERYAL VE METOT..... | 25 |
| 3.1 Materyal | 25 |
| 3.1.1 Pekmez örnekleri..... | 25 |
| 3.1.2 Kullanılan cihazlar | 26 |
| 3.1.3 Fenolik madde standartları ve kimyasal maddeler..... | 26 |
| 3.2 Yöntem | 27 |
| 3.2.1 pH | 27 |
| 3.2.2 Hidroksimetil furfural (HMF)..... | 27 |
| 3.2.3 Toplam fenolik madde | 27 |
| 3.2.4 Fenolik madde içerikleri..... | 27 |
| BÖLÜM IV BULGULAR VE TARTIŞMA..... | 28 |
| 4.1 pH değerleri..... | 28 |
| 4.2 Pekmez Örneklerinin HMF Miktarları | 29 |
| 4.3 Pekmez Örneklerinin Toplam Fenolik Madde Miktarları..... | 30 |
| 4.4 Pekmez örneklerinin fenolik madde içerikleri..... | 32 |
| BÖLÜM V SONUÇLAR..... | 38 |
| KAYNAKLAR..... | 40 |
| ÖZGEÇMİŞ..... | 48 |

ÇİZELGELER DİZİNİ

| | |
|---|----|
| Çizelge 2.1. Fenollerin asitliği..... | 8 |
| Çizelge 2.2. Fenolik bileşik grupları..... | 10 |
| Çizelge 3.1. Pekmez örneklerinin alındığı yerler..... | 25 |
| Çizelge 4.1. Pekmez Örneklerinin pH değerleri ve HMF miktarları (T.G.K., 2007)..... | 29 |
| Çizelge 4.2. Gıda Türk Gıda Kodeksi 2007/27 nolu Üzüm Pekmezi Tebliği Ek-1..... | 30 |
| Çizelge 4.3. Pekmez örneklerinin fenolik madde içerikleri (mg/kg)..... | 32 |
| Çizelge 4.4. Fenolik Bileşiklerin Konsantrasyonları..... | 33 |
| Çizelge 4.5. Fenolik maddelerin kolonda alıkonma süreleri..... | 33 |

ŞEKİLLER DİZİNİ

| | |
|---|----|
| Şekil 2.1. Geleneksel yöntemlerle tatlı sıvı pekmez üretim aşamaları | 4 |
| Şekil 2.2. Fenol | 6 |
| Şekil 2.3. Bazı fenoller..... | 7 |
| Şekil 2.4. Fenoksit İyonunda Yük Dağılımı..... | 7 |
| Şekil 2.5. Kinon..... | 11 |
| Şekil 2.6. Kinon Oluşumu..... | 11 |
| Şekil 2.7. Askorbik asit..... | 12 |
| Şekil 2.8. Hidroksikumarin | 12 |
| Şekil 2.9. Sinnamik asitler: <i>p</i> -kumarik asit (a)kafeik asit (b)ferulik asit (c) 5-hidroksiferulik asit (d)sinapik asit (e)..... | 14 |
| Şekil 2.10. Şikimik asit (a) ve tartarik asit (b)..... | 14 |
| Şekil 2.11. Benzoik asitler: Gallikasit (a) Protokateşik asit (b) Vanilik asit (c)..... | 15 |
| Şekil 2.12. Flavanoidler: flavanol (a) flavonol (b) antosiyanin (c)..... | 18 |
| Şekil 2.13. Kateşin (a) ve Epikateşin (b)..... | 20 |
| Şekil 4.1. Kalibrasyon Eğrisi..... | 31 |

SİMGE VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

| | |
|----|------------|
| % | Yüzde |
| μ | Mikro |
| μL | Mikrolitre |
| mL | Mililitre |
| g | Gram |
| kg | Kilogram |
| ha | Hektar |
| nm | Nanometre |

Kısaltmalar

| | |
|-----|-----------------------------|
| OH | Hidroksil Grubu |
| TSE | Türk Standartları Enstitüsü |
| HMF | Hidroksimetil Furfural |
| AO | Antioksidan |

BÖLÜM I

GİRİŞ

Pekmez yurdumuzun hemen hemen her tarafında üretilen geleneksel gıdaların başında gelmektedir. Genellikle pekmez üretimi kırsal bölgelerde daha yaygındır (Batu, 2001). Şeker ve diğer gıda katkı maddeleri gibi herhangi bir madde ilave edilmeden, kaynatılarak konsantre edilen ve raf ömrü uzun bir üründür (Şengül vd., 2007). Pekmez içerdiği şekerden dolayı iyi bir karbonhidrat ve enerji kaynağıdır (Batu vd., 2007).

Pekmez, glikoz ve fruktoz gibi monosakkarit formdaki karbonhidratları ihtiva etmesinden dolayı sindirilmeksizin kolaylıkla kana geçebilmektedir. Bu durum beslenme açısından özellikle bebekler, çocuklar, sporcular ve acilen enerjiye ihtiyaç duyanlar açısından son derece önemlidir (Karaca, 2009). Bunun yanı sıra insan bünyesinin çok rahat bir şekilde kullanabildiği (+2) değerli demir içermektedir ve bu demir ihtiyacımızın % 35 'i günlük pekmez tüketimiyle karşılanabilmektedir. İnsan sağlığında önemli bir role sahip olan potasyum ihtiyacının günlük üretilmesi gereken miktarı ise üzüm ve pekmez de yeterli miktarda vardır. Kan ve sinirlerin düzenli çalışmasını sağlayan kalsiyumun, potasyum ve magnezyumla birlikte çalışması nedeniyle üzüm ve pekmez bu üç minerali içerdiği için ayrı bir öneme sahiptir. Kanın pıhtılaşması ve kalp kaslarının normal çalışması için gerekli olan kalsiyum mutlaka dışarıdan alınması gereklidir. Günlük 50 g civarında kuru üzüm veya pekmezin tüketilmesi ise bu kalsiyum ihtiyacını karşılamaktadır (Batu, 2006).

Tüm bu sayılan olumlu etkilere karşı değişen dünya koşulları içinde pekmez daha az tüketilen bir ürün haline gelmiştir. 1984 yılında Devlet İstatistik Enstitüsü'nün yapmış olduğu araştırmaya göre toplu yerleşim bölgelerinde yaşayan insanların %60'nın hiç pekmez tüketmediği ortaya çıkmıştır (Alpar ve Saldamlı, 1985).

Yurdumuzda pekmez hemen hemen içerisinde şeker bulunan bütün meyvelerden üretilmektedir. Bu meyveler arasında ilk sırada üzüm bulunmaktadır. Üzüm pekmezi, taze ve kuru üzüm şirasının azaltmaksızın veya kalsiyum karbonat veya sodyum karbonat ile asitliğini azaltarak, tanen, jelatin veya uygun enzimler ile durultulduktan sonra tekniğine uygun olarak vakum altında veya açıkta koyulaştırılması ile elde edilen

koyu kıvamlı veya çöğen, bal, süt, süttozu, yumurta akı gibi maddelerin ilavesi ile katılaştırılan bir mamuldür (Batu, 1993).

Ülkemizde üzüm pekmezinin yaygın bir şekilde yapılmasının sebebi ise bağ alanları ve üzüm üretimi açısından dünyanın önde gelen ülkelerinden birisi olmasıdır. 2004 yılı istatistiklerine göre ülkemiz 565.000 ha bağ alanı ile dünyada 4. sırada, 3.650.00 ton yaş üzüm üretimiyle de 5. sırada yer almaktadır (Batu, 2006).

Fenolik bileşikler, antioksidan ve antiradikal özellikleri son derece yüksek olan bileşiklerdir (Lu ve Foo, 2001). Tanım olarak en az bir hidroksil grubu (OH) ve bunun fonksiyonel gruplarını içeren aromatik halkalı bileşiklerdir. En basit fenolik bileşik bir tane hidroksil grubu içeren benzendir. Birden fazla hidroksil kökü içeren fenolik maddeler ise polifenoller olarak bilinir (Evrenesoğlu, 2002). Bitkilerde aromatik aminoasit metabolizması sırasında sentezlenen yan bileşiklerden oluşan ikincil metabolitler oldukları varsayılan fenolik bileşikler, fenolik asitler ve flavonoid türevleri olmak üzere başlıca iki gruba ayrılmaktadırlar.

Gıda bileşeni olarak polifenoller, aroma oluşumundaki etkileri, renk oluşumuna ve değişimine katılmaları, antimikrobiyal ve antioksidatif etki göstermeleri, enzim inhibisyonuna neden olmaları, bazı gıdalarda saflık kriteri olmaları gibi birçok bakımından oldukça önemlidir. Polifenollerin ayrıca kolesterolü düşürücü, düşük yoğunluklu lipoprotein oksidasyonunu inhibe edici, hipertansiyonu ve kalp damar hastalıklarını önleyici, antimitojenik ve antikanserojenik etki göstermeleri nedeniyle sağlık açısından da oldukça yararlı bileşikler olduğu belirtilmektedir (Karadeniz ve Ekşi, 2002).

Bu çalışmada, Niğde ilinin farklı bölgelerinden yeni mahsul üzümlerden yapılmış pekmez örnekleri toplanmıştır. Toplanan bu üzüm pekmezlerin fenolik madde içerikleri ve toplam fenolik madde miktarları tayin edilmiştir.

BÖLÜM II

LİTERATÜR ÖZETİ

2.1 Pekmez

Geleneksel gıdalarımızdan olan pekmez şeker açısından zengin meyvelerden elde edilen suların şeker veya herhangi bir katkı maddesi ilavesi yapılmadan kaynatılarak koyulaştırılması sonucu elde edilen bir üründür. Pekmezin bileşimi, üretildiği meyveye, meyvenin olgunluk derecesine ve üretim şartlarına göre değişim göstermektedir (Akkaya, 2010). Örnek olarak Pekmez, taze veya kurutulmuş üzüm dut, incir, elma, keçiboynuzu, karpuz, şeker kamışı ve şeker darısı gibi şekerli ürünlerden üretilip ismi de üretildiği meyve veya yöreye göre verilmektedir. Örneğin; Üzüm pekmezi, Dut pekmezi (Şimşek ve Artık, 2002).

Pekmez, TSE'nin ilgili standardında “dut ve incir pekmezi, taze veya kuru üzüm, dut ve incir ekstratının asitliğini azaltmaksızın veya kalsiyum karbonat veya sodyum karbonat ile asitliğini azaltarak, tanen jelatin veya uygun enzimlerle durultulduktan sonra tekniğine uygun olarak vakum altında veya açıkta koyulaştırılması ile elde edilen koyu kıvamlı; bal, çöven, süt, süt tozu, yumurta akı gibi maddeler ilavesiyle karıştırılarak üretilen bir gıda maddesidir” şeklinde tanımlanmaktadır. Ayrıca pekmez, Gıda Maddeleri Tüzüğü'nün 406. maddesinde ‘üzüm ve benzeri şekerli meyve usarelerinin mahalli usul ve adetlerle kaynatılarak koyulaştırılmasıyla elde edilen koyu renkli bir besin’ şeklinde tanımlanmıştır (Karagöz, 2007). Geleneksel yöntemlerle üzüm pekmezi üretim şeması şekil 2. 1.'de verilmiştir.



Şekil 2.1. Geleneksel yöntemlerle tatlı sıvı pekmez üretim aşamaları

Üzüm pekmezi üretimine başlamadan önce üzümün mikroorganizmalardan arındırılması için yıkama işlemi yapılır. Temizlenen ürünlerden şıra eldesi insan gücü kullanılarak gerçekleştirilir. Elde edilen şıra bulanık ve asit karakterlidir. Örneğin, üzüm şırasındaki asitliği başta tartarik asit olmak üzere malik asit ve az miktarda da sitrik asit oluşturur. Ortalama olarak litrede 5g olan bu asitlerin tatlı pekmez üretebilmek için belirli düzeyin altına indirilmesi gerekir. Asit giderici olarak çeşitli yörelerde, değişik bileşim gösteren ve pekmez toprağı denilen toprak kullanılmalıdır. Pekmez toprağı olarak kullanılan materyal %50–90 oranında CaCO_3 içeren beyaz ve beyaza yakın bir topraktır. Şıraya katılan miktarı 100 kg. üzüm şırasına 1–5 kg arasında değişmekle beraber bazı yörelerde daha fazla kullanılmaktadır. Pekmez toprağının, pres edilmeden önce üzümün üzerine serpmek, pres edilen şıraya ve kestirilen şıraya katmak şeklinde uygulama metotları vardır. Pekmez toprağı aynı zamanda durultmanın sağlanmasında da etkili olmaktadır. Toprağın şıraya etkisini kolay ve çabuk sağlamak, mayaların faaliyetini önlemek ve durultmayı hızlandırmak için üzüm şırası kuvvetli yanan bir ocak üzerinde bir taşım kaynatılır ki buna şıranın kestirilmesi denir. Kestirme sonrasında şıra dinlenmeye bırakılır ve 5–6 saat sonra tortunun kabın dibine çöktüğü görülür. Uygulamada genellikle bir gece beklenerek işlem gerçekleştirilir ve bu süre sonrasında berrak kısım tortudan ayrılır ve berrak şıra elde edilir. Berrak şıranın koyulaştırma

işlemi derinliği fazla olmayan ve geniş bakır kaplarda yapılır. Bir miktar berrak şıra kaplara aktarılır ve hazırlama kapları ocağın üzerine yerleştirilir. Şıra kaynarken devamlı karıştırılır böylece buharlaştırma işlemi hızlandırılır ve kabın dibinde yanıkların oluşması önlenir. Karıştırma esnasında şıra yüzeyinde oluşan kirli köpükler alınır. Koyulaşmış pekmez ocaktan alınır ve soğumaya bırakılır. Pekmez cam kavanoz, plastik bidon veya diğer ambalajlara doldurularak muhafaza edilir (Karaca, 2009; Battaloğlu, 2009; Batu, 2006).

Ülkemize özgü geleneksel gıdalarımızdan biri olan pekmez; içerdiği mineraller yanında iyi bir enerji kaynağı olması nedeniyle de insanımız için son derece besleyici bir üründür. Pekmez kalori bakımından da oldukça zengin olup bu açıdan ele alındığında 200 g pekmez 1150 g süte, 300 g ekmeğe ve 390 g ete eşdeğerdir. Pekmez hızla kana karışabilecek nitelikte olduğundan, acil enerji ihtiyacını karşılamada önemli bir gıda maddesidir. Ayrıca kanın pıhtılaşması ve kalp kasının normal çalışması için vücudumuzun kalsiyuma ihtiyacı vardır. Kalsiyumun yeterli miktarının mutlaka dışarıdan alınması gerekmektedir. Günlük 50 g civarında kuru üzüm veya pekmez tüketilmesi durumunda yeterli miktarda kalsiyumun alınabileceği belirtilmektedir (Karagöz, 2007).

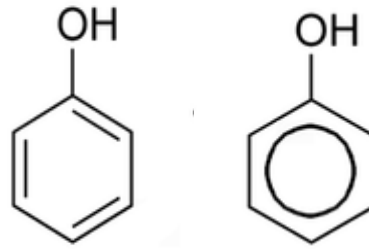
2.2 Hidroksimetil Furfural (HMF)

HMF, ısı işlem sonucu sekerler ve aminoasitler arasındaki tepkime ile oluşan ve birçok mamulde aşırı ısı uygulamasını önlemek için miktarı sınırlanan bir bileşiktir (Yıldız vd., 2010).

HMF; düşük pH değerinde, heksozların asidik ortamda bozulmalarından oluşabilmekte ve oluşan HMF bazı gıda maddelerinde bozulma indisi olarak kabul edilmektedir. Pekmezde de kaliteyi belirleyen en önemli unsurlardan biri de HMF birikimidir. Taze meyve sularında HMF bulunmamakla birlikte pekmezde de üretim esnasında uygulanan yüksek sıcaklığın HMF oluşumuna neden olduğu ve saklama sırasında saklama koşullarına bağlı olarak konsantrasyonun arttığı ve buna bağlı olarak da pekmez kalitesinin düştüğü gözlenmiştir (Zengin, 2006).

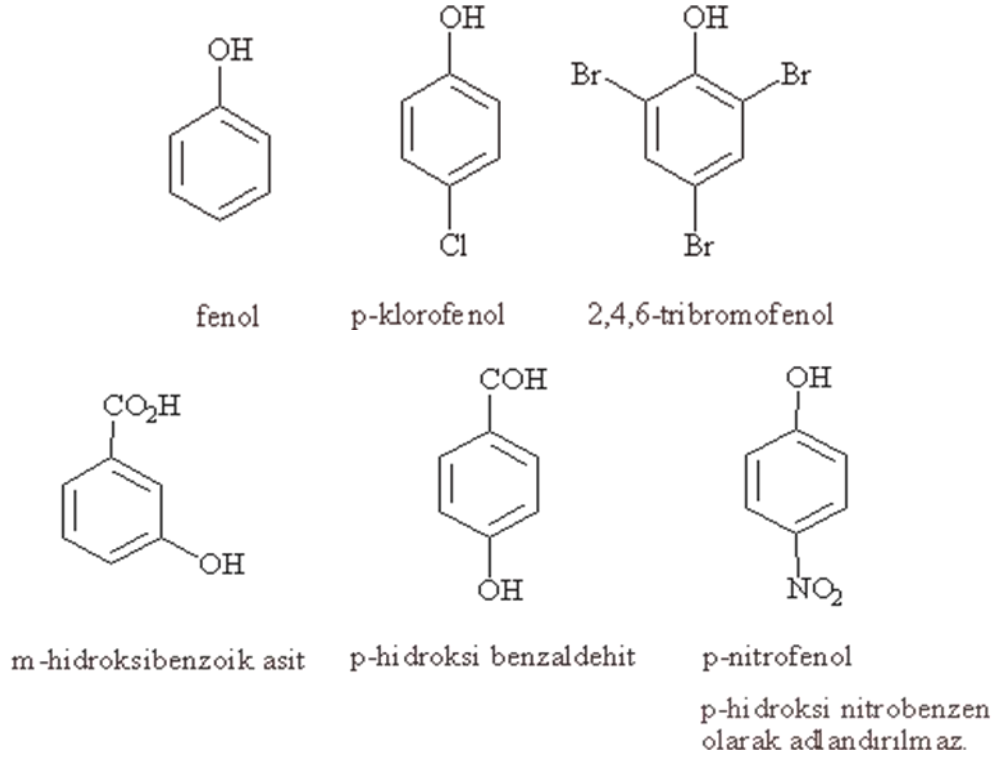
2.3 Fenoller

Fenoller, oksijenli aromatik bileşiklerden olup, bir veya daha fazla hidroksil (OH) grubu taşıyan en az bir aromatik halkaya sahip organik ve kristal yapıdaki maddelerdir. Fenoller, hidroksiaren veya arenoldürler, aril alkol değildirler. Örnek olarak; en basit fenol hidroksibenzen veya benzanoldür ama fenil alkol değildirler. (Şekil 2. 2). Çünkü fenollerin özellikleri, elde edilmiş yöntemleri ve reaksiyonları alkollere hiç benzemez. “Fenol” adı yaygın olarak kullanılır (Tüzün, 1996; Uyar, 1998).



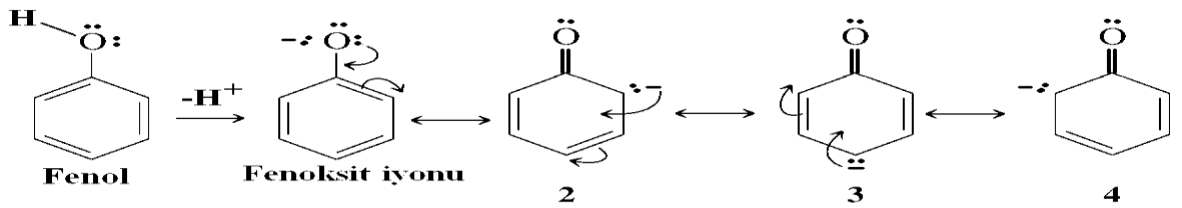
Şekil 2.2. Fenol

Fenoller genellikle ana bileşikleri olan fenolün türevi olarak adlandırılırlar. Aynı molekülde hidroksil grubu ile birlikte karboksil, aldehit ya da keton işlevsel grupları bulunduğu, bu gruplar adlandırmada önceliğe sahip olup, hidroksil grubu bir ön ek olarak adlandırılır. Bazı örnekler Şekil 2. 3.'de görülmektedir (Özhan, 2006; Türk, 2009).



Şekil 2.3. Bazı fenoller

Fenoller genellikle karboksilli asitlerden daha zayıf asidik ancak alkollerden daha kuvvetli asidik özellik gösterir. Fenollerin alkollere göre asitliklerinin fazla olmasının nedeni, oluşan anyonun rezonans kararlılığıdır. Bunu sağlayan da eksi yükün aromatik halkadaki delokalizasyonudur (Şekil 2. 4.). Alkollerde bu delokalizasyon mümkün olmamaktadır.



Şekil 2.4. Fenoksit İyonunda Yük Dağılımı

Fenolün pKa'sı 10,00'dur ve bazı substitue fenollerin de pKa değerleri çizelge 2. 1 de verilmiştir.

Çizelge 2.1. Fenollerin asitliği

| Substiuent | pKa(25°C) | | |
|------------|-----------|-------|-------|
| | orto | meta | para |
| H | 10 | 10 | 10 |
| Metil | 10,29 | 10,09 | 10,26 |
| Flor | 8,81 | 9,28 | 9,81 |
| Klor | 8,48 | 9,02 | 9,38 |
| Brom | 8,42 | 8,87 | 9,26 |
| İyot | 8,46 | 8,88 | 9,2 |
| Metoksi | 9,98 | 9,65 | 10,21 |
| Metiltiyo | | 9,53 | 9,53 |
| Siyano | | | 7,95 |
| Nitro | 7,22 | 8,39 | 7,15 |

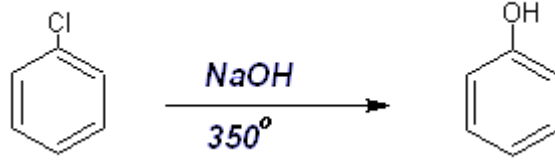
Çizelge 2. 1.'de görüldüğü gibi halka üzerindeki elektron verici gruplar asitliğin azalmasına yol açarken halojenler asitliği artırmaktadır. Siyano ve nitro gibi elektron çekici gruplar da asitliği önemli derecede artırmaktadırlar (Çabuk, 2003).

Fenoller genelde saf halde iken renksiz ve kristal yapılu bir maddelerdir. Çok saf olmadığında, hava ve ışıktan etkilendiğinde kırmızı renk gösterirler. Fenol ticari olarak dezenfektan, katalizör, çözücü, bitki koruyucu olarak ve biyolojik örneklerden DNA'yı ayırmak için kullanılır (Er ve Akpınar, 2001).

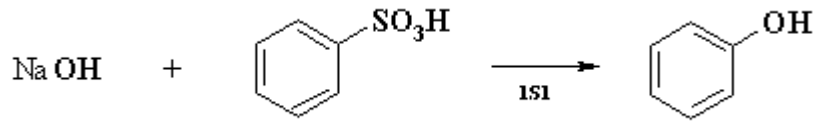
Fenoller, keskin ve nüfuz edici kokuda kristal maddelerdir. Basit fenol 41°C'de erir, ancak çok nem çekici olduğundan kısmen sıvılaşmış olarak bulunur ve bu nedenle erime noktası daha da düşer. Basit fenolün suda kolay çözünmesine karşılık alkil fenoller güç çözünür (Çalık, 2004).

Basit fenollerin elde edilif yöntemleri aşağıdaki gibidir.

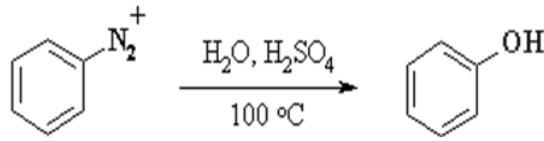
-Klorobenzenden;



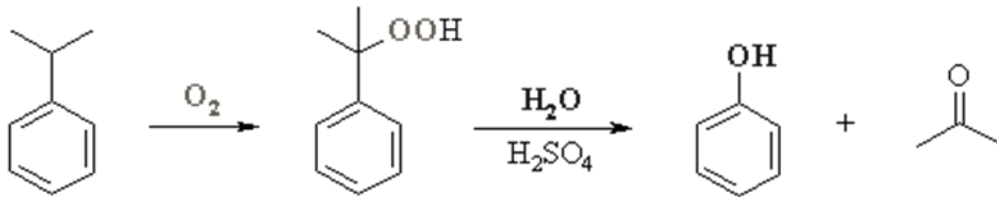
-Benzen sülfonikasıden;



-Aridiazonyum tuzundan;



-Kümenin oksidasyonundan;



HI veya HBr varlığında parçalanması sonucu alkilhalojenür ve Fenol elde edilir (Tüzün, 1996; Uyar, 1998; Aytemir, 2008).

Fenolik bileşikler asidiktir ve kolayca parçalanabilirler. Bitkileri ultraviyole ışınlarından, hastalık ve zararlılardan korurlar. Renk ve aromaya katkıda bulunurlar, aynı zamanda büyüme ve üremeye yardım ederler. Bu doğal bileşiklerin çoğı bitkilerde belirlenmişlerdir (Özhan, 2006).

Birden fazla hidroksil kökü içeren fenolik maddeler polifenoller olarak tanımlanmaktadır. Tüm fenolik bileşikler, basit fenollerdeki benzen halkasına farklı radikal grupların bağlanması ile oluşmuşlardır (Türk, 2009).

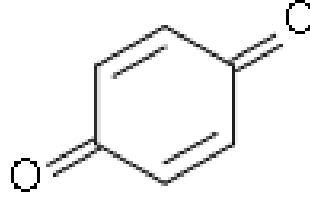
Fenolik bileşiklerin yapısal farklılıklarını ortaya koyabilmek için temel karbon iskeleti dikkate alınarak dört gruba ayrılmışlardır. Bu gruplandırma Çizelge 2. 2.' de görülmektedir (Keskin, 1981; Özhan, 2006).

Çizelge 2.2. Fenolik bileşik grupları

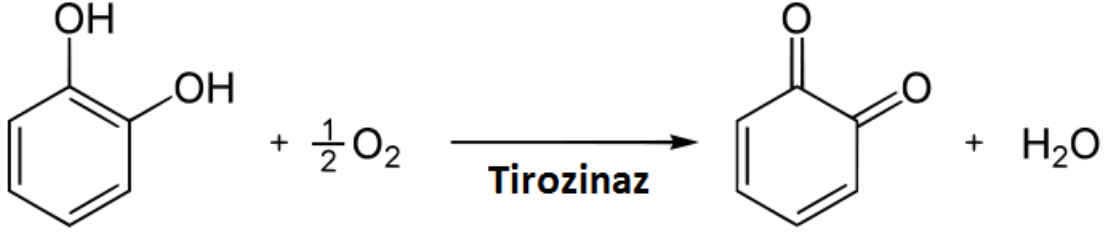
| GRUBU | ÖRNEKLER |
|------------------------|---|
| Basit Fenoller | Hidrokinon Arbutin |
| Fenol karbonik asitler | p-hidroksibenzoik asit Protokateşik asit Gallik asit |
| FenilPrapanlar | Sinamik asit Sinamik alkol Kumarinler Lignin |
| Flavonoidler | Flavononlar Flavonlar Flavonoller Antosiyanidinler |

2.4 Gıda Maddelerinde Fenolik Bileşikler

Bitkisel kökenli bütün gıdalarda daima farklı nitelikte ve miktarda çeşitli fenolik bileşikler bulunmaktadır. Fenolik bileşikler, meyve ve sebzelerin kendilerine özgü buruk tadını verirler. Fenolik bileşikler gıdalarda renk değişimlerine neden olurlar. Bundan dolayı fenolik maddeler meyve ve sebzelerde çok az bulunmalarına rağmen meyve ve sebze işleme teknolojisi bakımından değişik sorunlara neden oldukları için önemlidirler. Bunlar arasında en önemlisi esmerleşmelerdir. Hava oksijeni, fenolleri okside ederek kinon adı verilen renkli yapıları meydana getirir.



Şekil 2.5. Kinon

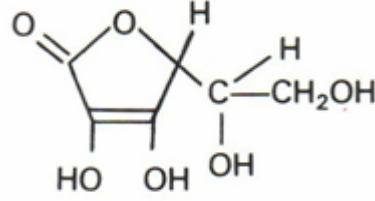


Şekil 2.6. Kinon Oluşumu

Gıda bileşeni olarak fenolik bileşikler:

- İnsan sağlığı açısından işlevleri,
- Tat ve koku oluşumundaki etkileri,
- Renk oluşumu ve değişimine katılmaları,
- Antimikrobiyal ve antioksidatif etki göstermeleri,
- Fenoloksidaz enzimlerinin etkisiyle enzimatik renk esmerleşmelerine neden olmaları,
- Çeşitli gıdalarda saflık kontrol kriteri olmaları gibi pek çok açıdan önem taşımaktadırlar.

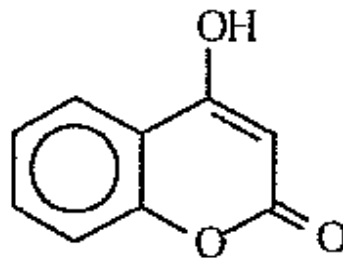
Fenolik maddeler bitkilerde oldukça yaygın olarak az veya çok bulunur. Bazı meyve ve sebzeler kesildiği veya zedelendiği zaman bir süre sonra okside olarak renklerin değişip esmerleştiği gözlenir. Örneğin, elma, ayva, patates vb. renk değişimi gözlenen meyve ve sebzelerde polifenoloksidaz enzimleri aktivitesi fazla, bunun yanında askorbik asit miktarları da düşüktür. Esmerleşme görülmeyen meyve ve sebzelerde ya askorbik asit miktarı çok yüksek ve polifenoloksidaz aktivitesi çok düşük veya yoktur (M. E. B., 2006).



Şekil 2.7. Askorbik asit

Meyvelerde bulunan fenolik bileşikler, pigmentasyon, kahverengileşme, tat ve serbest radikal toplayıcıları gibi kalite kavramlarıyla ilgilidir. Meyvelerin sağlığa faydalı etkileri fenolik bileşiklerin antioksidant içeriğiyle ilişkili görülmektedir. Ancak meyvelerin fenolik içeriği hakkında muhtemel bilgiler tam olarak tamamlanamamıştır.

Fenolik bileşikler bitki dokularının normal gelişimi sırasında, enfeksiyon, yaralanma ve UV ışınlarına maruz kalma gibi stres koşulları altında sentezlenmektedir. Bitki fenolleri; Basit fenoller (benzoik ve sinamik asit türevleri), kumarinleri, flavonoidleri, stilbenleri, tanenleri, lignanları ve ligninleri içermektedir. Fenolik bileşiklerin dokulardaki ve hücrelerdeki düzeyleri daima aynı değildir. Örneğin hindiba bitkisinde; hidrosikoumarin çiçeklerde yüksek konsantrasyonlarda (%1,65 kuru ağırlık), yapraklarda düşük konsantrasyonlarda (%0,05) bulunmuş, köklerde ise bulunamamıştır (Özhan, 2006; Türk, 2009).



Şekil 2.8. Hidrosikoumarin

Farklı meyve ve sebzelerin toplam fenolik bileşik içerikleri arasında geniş bir çeşitlilik vardır. Bu farklılıklar bu bileşik gruplarının karmaşıklığından kaynaklanabilir. Fenolik bileşikler meyvelerde hem serbest hem de bağlı formlarda bulunmaktadır. Ancak analizlerde bunlardan bağlı formlarda olanlar dikkate alınmaktadır. Bu yüzden de yapılan analizlerde toplam fenolik miktarı değerinin altında çıkmaktadır (Özhan, 2006).

Fenolik bileşikler hücre duvarı destek materyali olarak büyük öneme sahiptirler. Hücre duvarı ile bütünleşmiş vaziyette bulunurlar. Bunlar için özellikle ligninler mikrobiyal istilaya karşı mekanik destek ve bariyer görevi üstlenirler. Ligninler selülozdan sonra yeryüzündeki en yaygın organik bileşiklerdir (Özhan, 2006; Türk, 2009).

Bitkisel kaynaklı gıdalardaki fenolik bileşiklerin miktarını tam olarak bilmek çok zordur. Çok sayıda tanımlanmayan fenolik madde olması, fenolik bileşik sayısının çokluğu, analiz koşullarında bir fikir birliği oluşmaması gibi nedenlerle gıdaların fenolik madde içeriği ile ilgili veriler hem tamamlanmamıştır hem de bazen çelişkiler içermektedir (Çam, 2005).

2.5 Gıdalardaki Fenolik Bileşiklerin Sınıflandırılması

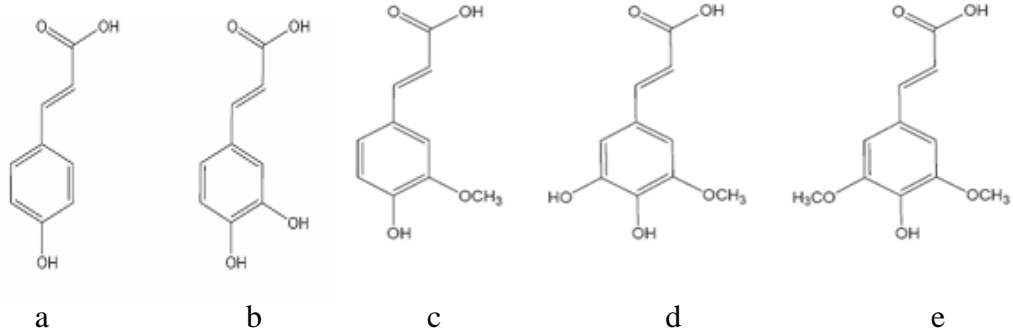
Bitkilerde aromatik aminoasit metabolizması sırasında sentezlenen yan bileşiklerden oluşan ikincil metabolitler oldukları varsayılan fenolik bileşikler, fenolik asitler ve flavonoid türevleri olmak üzere başlıca iki gruba ayrılmaktadır. Fenolik asitler, hidroksisülsamik asitler ve hidroksibenzoik asitler şeklinde iki gruba ayrılır. Polifenoller içinde en önemli ve en geniş grubu oluşturan flavonoidler ise antosiyanidinler, flavon ve flavonoller, flavanonlar, kateşin ve lökoantosiyanidinler, proantosiyanidinler olmak üzere beş gruba ayrılmaktadır (Özdemir vd., 2004).

2.5.1 Fenolik asitler

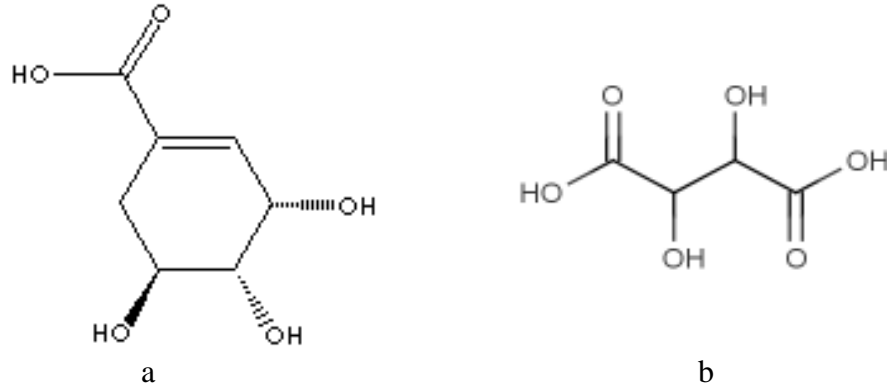
Gıdalardaki fenolik asitler bitkisel yaşamlarda çok önemli bir yere sahiptir. En önemli faaliyeti ise kendini bitki kalitesinde göstermesidir (Robbins, 2003).

Fenolik asitlere, çay, kırmızı şarap, meyve ve çeşitli tıbbi bitkilerde büyük oranda rastlanmaktadır. Fenolik bileşikler özellikle renk, koku ve tat üzerine etkilidir. Bu bileşiklerin bitkiyi dış etkenlerden koruyucu etkileri de vardır. Acı, buruk tatları ve renkleriyle zararlı böcekleri itici etkiye sahiptirler. Gallik, klorogenik, kafeik, ellajik ve ferulik asit gibi meyvelerdeki fenolik asitler antimutajenik, antioksidant, antikanserijen ve antitümör etkiye sahiptirler (Özhan, 2006).

Fenolik asitler de kendi içinde sinnamik asitler ve benzoik asitler olmak üzere iki grupta toplanırlar. Bunlardan sinnamik asitler C6-C3 karbon yapısına sahiptirler. Bitkilerde en fazla bulunan sinnamik asitlere örnek olarak *p*-kumarik asit, 5-hidroksiferulik asit, kafeik asit, ferulik asit ve sinapik asit verilebilir. Sinnamik asitler, bitkilerde serbest durumda görülmeyip genellikle tartarik asit, kuinik asit ve şikimik asitin esterleri veya şeker esterleri halinde bulunurlar (Türk, 2009).

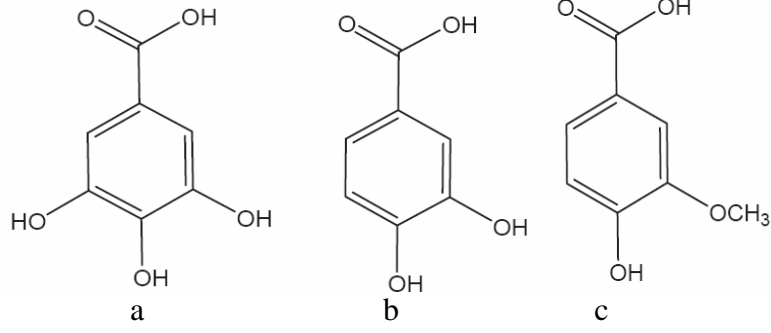


Şekil 2.9. Sinnamik asitler: *p*-kumarik asit (a) kafeik asit (b) ferulik asit (c) 5-hidroksiferulik asit (d) sinapik asit (e)



Şekil 2.10. Şikimik asit (a) ve tartarik asit (b)

Benzoik asitler ise, C6-C1 karbon yapısına sahip olup en yaygın olanları *p*-hidroksibenzoik asit, protokateşik asit, vanilik asit, siringik asit ve gallik asittir. Renksiz bileşikler olan benzoik asit türevleri, sinnamik asit türevlerine oranla daha nadir bulunmaktadırlar. En yaygın olanlar *p*-hidroksibenzoik asit ve gallik asittir (Türk, 2009).



Şekil 2.11. Benzoik asitler: Gallikasit (a) Protokateşik asit (b) Vanilik asit (c)

2.5.1.1 Gallik asit

Gallik asit hidroksibenzoik asit türevi olan bir fenolik asittir. Hidroksibenzoik asitler benzoik asitten türemiş C₆-C₁ yapısında bir fonksiyonel karboksilik aside sahip fenolik bileşiklerdir. Hidroksibenzoik asitlerin yapısal farklılıkları aromatik halkanın hidroksilasyonundan ve metilasyonundan kaynaklanır. Hidroksibenzoik asitler hem serbest hem de esterleşmiş yapılarda bulunurlar (Sariburun, 2009).

Gallik asit (3, 4, 5-*trihidroksibenzoik asit*) çok çeşitli alanlarda kullanımı olan fenolik bir bileşiktir. Bir organik asit olan gallik asit bitkilerde şikimik asit yolu ile üretilen biyolojik olarak aktif bir bileşiktir. Gallik asit biyolojik ve kimyasal özellikleri nedeni ile kuvvetli, doğal bir antioksidandır. Antioksidanlar, metabolizma sonucu oluşan vücuda zararlı serbest radikalleri zararsız hale getirmektedirler. Gallik asidin beyin fosfolipidlerinde peroksidasyonu indirgediği de rapor edilmektedir. Gallik asit bitkisel gıdalarda, yeşil çayda, şarap ve birada bulunan antikanserojenik bileşiklerdendir. En önemli uygulama alanlarından biri farmasotik sanayinde sülfonamidlerle beraber kullanılan antibakteriyel bir ajan olan trimetoprim üretiminde kullanılmaktadır. Bunun yanında antioksidan bir ajan olarak kullanılan propil gallat gibi gallik asit esterlerinin üretiminde, deri, kozmetik ve fotoğraf boyalarında kullanılan pirogallol bileşiklerinin oluşturulmasında kullanılmaktadır (Sarıkaya, 2005).

2.5.1.2 Ferulik asit

Ferulik asit (3-metoksi, 4-hidroksi sinnamik asit), sebze ve meyvelerde sıklıkla bulunan, fenilalanin ve tirozin metabolizmasından kaynaklan, fenolik bir bileşiktir. Özellikle

tohumlarda ve yapraklarda hem serbest formunda hem de lignin ve diğer biyopolimerlere bağlı olarak bulunur (Taner, 2007). Ferulik asit kahve, elma, yer fıstığı, portakal, ananas, enginar gibi birçok bitkinin yaprak ve tohumlarında bulunur, fakat en çok tahıllarda özellikle kahverengi pirinç, buğday ve yulafta bulunur. Ferulik asit, hidroksisinnamik asit ailesine mensup sarı renkte bir tozdur. Allelopatik kimyasallar arasında yer almaktadır (Çanakçı, 2010).

Ferulik asit ve türevlerinin antioksidan özellikleri, aromatik halkaya bağlı – OH gruplarından ve yan zincirdeki doymamış bağlardan gelir. Fenolik – OH'a göre o-mevkindeki –OCH₃ grubu, fenolün tekabül eden kinona yükseltgenmesini kolaylaştırarak antioksidan etkinliği artırır (Berker, 2005).

Ferulik asit etkili bir serbest radikal süpürücüdür ve bazı ülkelerde lipit peroksidasyonunu engellemek amacıyla gıda katkısı olarak da kullanılmaktadır. Ferulik asitin insanlarda, güçlü bir membran antioksidanı olarak etki ettiği ve deri kanseri, yaşlanma, yorgunluk, soğuk algınlığı, grip ve influenzaya karşı koruyucu etkili olduğu bilinmektedir (Taner, 2007).

2.5.1.3 Kafeik asit

Kafeik asit en yaygın bulunan sinamik asit türevidir. Meyvelerde en fazla bulunan sinamik asit fenol karbon asitleri ile de anılan fenolik asitlerden C6-C3 iskeletine dayanmaktadır. Molekül formülü (3,4-dihidroksi sinamik asit) C₉H₈O₄, molekül ağırlığı 180.16 g mol⁻¹'dür. Sarı kristalize şekilde bulunur. Erime noktası 223–225 °C'dir. Sıcak suda ve alkolde çözünürlüğü oldukça iyidir. Doğal bir fenolik asittir, bu nedenle pek çok bitkide bulunmaktadır. Hidrosinamik asitlerin doğada en çok rastlanılan türevidir. Elma, üzüm, erik, yulaf gibi çeşitli meyvelerde mevcuttur. Nitrite hızlı bir şekilde etki ederek nitrik oksite indirgemektedir (Akkan, 2008).

2.5.1.4 p-Kumarik asit

Kumarik asit sinamik asitten türemiş organik bileşiktir. Yapıdaki hidroksi grubunun yerine bağlı olarak orto, para ve meta olmak üzere üç tane izomeri vardır. Molekül formülü C₉H₈O₃. Tümör hücrelerini öldürme yeteneğinin yanında DNA'da oksidatif

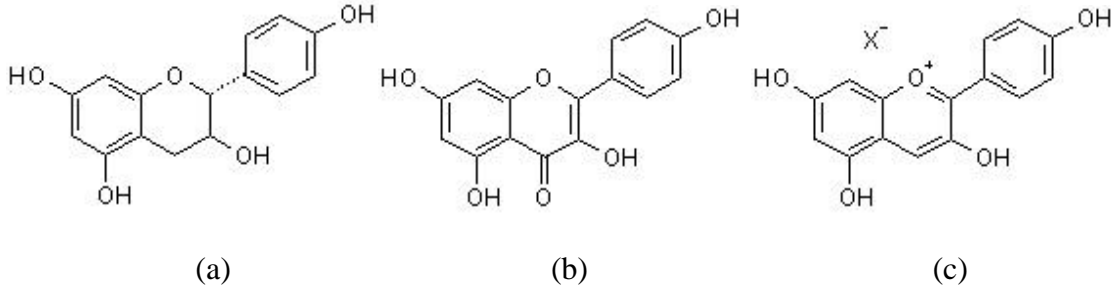
hasara neden olduğu bildirilmiştir. Yüksek miktarlarda alındığı zaman toksik etki göstermektedir. P-kumarik asit özellikle mide kanserine karşı oldukça yararlı olduğu bildirilmiştir (Akkan, 2008).

P-kumarik asitin antioksidan özelliği, aromatik halkaya bağlı – OH gruplarından ve yan zincirdeki doymamış (ifte) bağlardan gelir. Fenolik – OH’a göre o-mevkindeki –OCH₃ grubu, fenolün tekabül eden kinona yükseltgenmesini kolaylaştırarak antioksidan etkinliği arttırır (Berker, 2005).

2.5.2 Flavonoidler

Bu grup bileşiklerde ortak olarak C₆-C₃-C₆ temel yapısı bulunmakta ve bu grup diğerlerinden farklı olarak en geniş ve en çeşitli bitki fenolik bileşiklerini kapsamaktadır. Genelde flavonoidler suda znebilmektedirler. Bu grup bileşikler arasında yakın yapısal ilişkiler söz konusudur. Flavonoid yapısındaki heterosiklik halkanın oksidasyon derecesine bağlı olarak farklı gruplar ortaya çıkmaktadır. Flavonoidler ieklerin kırmızı ve mavi antosiyanin pigmentlerini, sarı flavonlar daha ender olarak rastlanan auronlar, kalkonlar ve izoflavonları içine almaktadır. Bu bileşikler, eski zamanlardan bu yana kumaş boyamasında ve daha yakın zamanda da (1915–1940) biyokimyasal genetik ve kimyasal bitki taksonomisine girişte başlangıç olarak kabul edilmesi nedeniyle özel bir ilgi çekmiştir (Keskin, 1981).

Flavonoidler büyük çoğunluğu bitkiler tarafından üretilen 4000’den fazla bileşiği içeren geniş bir ailedir. Bu bileşikler bitkinin büyüme ve gelişmesini etkiledikleri gibi, hastalık etmenlerine karşı savunma sisteminin de bir parçasını oluştururlar. Ayrıca farmokolojik, antimikrobiyal, antioksidan, antikanserojen özelliklerinin olduğu da bilinmektedir (Türk, 2009).



Şekil 2.12. Flavanoidler: flavanol (a) flavonol (b) antosiyanin (c)

Flavanoller içinde kateşin, epikateşin ile bunların polimerleri ve glikozla esterformları yer almaktadır. Bunlar, enzimatik renk kararmalarında etkili olan renksiz bileşiklerdir. Büyük miktarlarda yapraklarda bulunduğu saptanan, yapısal özellikleri bakımından çiçek ve meyvelerin antosiyanin pigmentlerine benzeyen donuk sarı renkli flavonollerin, çoğunlukla bu bileşiklerle birlikte bulunduğu belirlenmiştir. Flavonoller, içerdikleri hidrojen atomları, hidroksil ve metoksil işlevsel grupları nedeniyle birbirlerinden farklılık göstermektedir. Şekerlerle glikozit halinde bağlanmış olarak bulunan flavonollerin, monosakkarit ve disakkarit formlarıyla birlikte trisakkarit formları da mevcuttur. Önemli flavonollere örnek olarak kamferol, kuarsetin, rutin, resveratrol, isorhamnetin ve mirisetin gösterilebilir.

Flavonoidler içinde yer alan son grup ise antosiyaninlerdir. Antosiyaninler, şekerlere glikozit olarak bağlanmış halde bulunurlar. Antosiyaninler de kendi içinde siyanidin (kırmızı), paenodin (açık kırmızı), delfinidin (koyu mavi), petunidin (mavi-mor), malvidin (mor) ve pelargonidin (turuncu) olmak üzere farklı renkler içeren formlara ayrılırlar (Türk, 2009).

2.5.2.1 Kateşin

Kateşinler bitki vejetasyonunda en yaygın halde bulunan flavonoidlerdir. Renksizdirler ve çoğunlukla serbest halde bulunurlar. Kateşinler kimyasal yapıları açısından flavan 3-ol'lerdir. En sık bulunanları, (+)-kateşin, (-)-epikateşin, (+)-gallokateşin, (-)-epigallokateşindir. Kateşinlerin iki asimetric karbonu ve bu nedenle de dört muhtemel izomeri vardır; C2 ve C3 atomundaki hidrojen trans yapılandırmasında ise (+)-kateşin ve (+)-gallokateşinden, cis yapılandırmasında ise (-)-epikateşin ve (-)-epigallokateşinden söz edilmektedir. Kateşinler çoğunlukla dış dokularda daha fazladır.

Meyve kabuğunda meyve etinin üç katı kadar bulunabilmektedirler. Kateşinler havanın oksijeni ile kolaylıkla reaksiyona girerler, kimyasal ve enzimatik olarak oligomer ve polimerlere kondense olarak proantosiyanidinleri oluştururlar (Köksal, 2008).

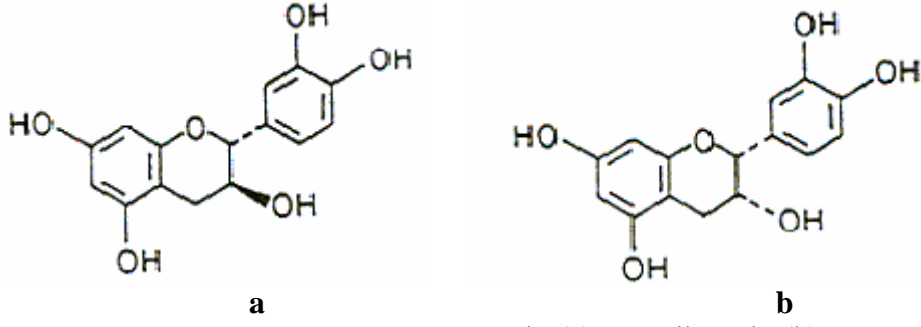
Kateşinler, flavonoid ailesinin ana bileşenlerinden olup çayda sıklıkla görülmektedir. Kateşin, flavonoidlerin flavan sınıfından olup, şarap, elma kabuğu ve farklı çay türlerinde, özellikle yeşil çayda bulunan bir polifenoldür. Kateşinler, hidroksil, peroksi, alkoksil ve süperoksit anyon radikallerini toplama ve lipit peroksidasyonu önlemede etkilidirler. Özellikle ksantin / ksantin oksidaz sistemiyle süperoksit anyon radikali oluşumunu inhibisyona uğrattır. Böylece serbest oksijen radikalleri toplamakla kalmaz, aynı zamanda oluşumlarını erken safhada inhibe eder (Kurt, 2003).

2.5.2.2 Epikateşin

Epikateşin; vitamin P olarak da bilinen flavanoidlerin flavanol grubundan olup, monomerik forma sahiptir. Bu forma; yeşil çay, kırmızı şarap, kakao ürünleri ve çeşitli meyvelerde rastlanır (Sapmaz, 2004).

Flavonoidlerin C halkasında bulunan C-4'teki karbonil grubunun mevcut olmaması halinde flavanol oluşur. Flavanoller flavonların indirgenmiş türevleridir. En önemlileri katesin ve epikatesin'dir. Epikateşin tanenler (Fenolik Polimerler) grubuna dâhil olup koyu renkli ve tadı buruk bileşiklerdir (Karaman, 2008).

Epikateşin, organizmada bağırsaklar yoluyla absorbe edilerek, portal ven yoluyla karaciğere gelir. Karaciğerden, glukuronid, sülfat ve metil konjugatlar halinde kana verilir. Konjuge formların antioksidan yeteneği, serbest (-)epikateşinin antioksidan yeteneği ile kıyaslandığında, konjuge formlarda bu yeteneğin çok daha az olduğu görülür. Konjuge formları, yüksek polariteye sahip olmalarından dolayı, kandan hızlı bir şekilde safra ve böbreklere taşınarak, vücuttan hızla uzaklaştırılırlar (Sapmaz, 2004).



Şekil 2.13. Kateşin (a) ve Epikateşin (b)

2.6 Fenolik Maddelerin Renklenmeye Etkileri

Fenol bileşiklerin renkleri yapılarında bulunan hidroksil, metil, glikozit ve şekerlere göre değişir. Örneğin β -flavan halkasında hidroksil sayısı artınca renk mavi-mor olur. Yapıda bulunan bu hidroksillerin glikozitleşmesiyle ve metilleşmesiyle renk kırmızıya döner (Tüzün, 1996).

Ortamın pH değeri, karboksillerin iyonizasyonu derecesinde rengi etkiler. Antosiyaninlerin rengi pH derecesine göre değişir. pH yükseldikçe renkleri zayıflar. Örneğin antosiyanin maddesi bulunduran kırmızı lahananın asidik ortamda rengi açılır (çalık, 2004). Düşük pH da antosiyaninler kırmızıdır. pH değeri yükseldikçe okside olarak önce rengini kaybeder, sonra mavi-mor renge dönüşür. Mor renkli meyvelerde pigment hücre içinde pH değeri yüksek bölgelerde bulunur. Bu yapı parçalanıp hücre öz suyu ve düşük pH ile karşılaşınca renk de değişim gözlenir. OH bağlanması da rengi etkiler. Orta hidroksil di-tri-hidroksi fenoller ve 4. karbondaki karbonil (C=O) grubu taşıyan flavanlar metallerle chelat tipi zayıf bağlar kurar ve suda zor çözünen bileşikler oluştururlar. Bunun sonucu önce renksiz olan fenoller, alüminyum ile sarı-kahve; pH 2,5–4 arasında da kalay ile sarı; pH 4'ün demir ile mavi-mor-koyu mor, yeşil veya kahverengi olurlar (Keskin, 1981).

2.7 Fenolik Maddelerin Tada Etkileri

Meyvelerde bulunan fenol bileşiklerinin çoğu saf halde ve düşük dozlarda tatsızdır. Ancak basit fenolik asitler ekşi, kondense fenoller buruk; kateşin, kumarin ve bazı turuncgiller ile zeytin flavanoidleri acıdır. Fenollerin metal tuzları da metalik bir lezzet

verir. Fenollerin tat etkisi suda çözünlüklerine bağlıdır. Suda erirlik ise moleküldeki polar ve hidrofilik gurupların varlığı, karboksillerin iyonize olması, hidroksillerin fazlalığı ve özellikle şekerlerle esterleşmeye bağlı olarak artar bunun yanı sıra metil ile azalır. Buruk tadı veren tanendir. Basit fenoller buruk değildir. Ancak iki molekülün kondensasyonu ile burukluk görülür. Genel olarak fenolik maddelerin ağırlığı arttıkça burukluk tadı daha ağır hissedilmektedir (Keskin,1981).

Yapılan araştırmalar; fenolik asitlerden pirokateşuik asidin 30 ppm, sirinik asidin 240 ppm'lik konsantrasyona ulaşması halinde acı tat şeklinde algılandığını, fakat fenolik asitlerin bir kaçının birlikte sinergist etki göstermesi sonucu algılama sınırının daha düşük konsantrasyonlarda gerçekleştiğini göstermektedir. Örneğin *p*-kumarik asidin 48 ppm ve ferulik asidin 90 ppm'e ulaşması ile duyusal olarak ekşi ve acı tadı hissettirdikleri, her ikisinin birleşmesiyle birlikte algılama konsantrasyonunun ise 20 ppm'e kadar düştüğü saptanmıştır (Nizamoğlu ve Nas, 2010).

2.8 Fenolik Maddelerin Bitkiler Üzerine Etkileri

Fenollerin diğer etkileri ise bitki sağlığını koruyucu etkisi olmasıdır. Genel olarak fenollerce zengin ürünler patojenlere daha dayanıklıdır. Patojen gelişmesi esnasında konukçunun hücre zarını pektolitik enzimleri ile tahrip eder. Bu arada yapıda bulunan fenoller, serbest oksijen ve polifenoloksidaz enzimlerinin çalışmasıyla oksitlenir. Okside fenoller ise güçlü antifungal etkiye sahiptirler. Okside olmuş bu fenoller enzim proteini ile birleşerek enzimi inhibe eder. Bunun sonucunda patojenin gelişmesi dururken, konukçunun da bu bölgedeki hücreleri ölür. Böylece dokunun diğer kısımları korunmuş olur. Bu anti fungal aktivitede, patojenin pektolitik enzimlerinin fenoller ile inaktif hale gelmesi rol oynar (Tüzün, 1996).

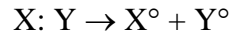
2.9 Fenolik Bileşiklerin Antioksidan Özellikleri

Yiyeceklerin hazırlanması ve tüketimi esnasında ortaya çıkan majör değişikliklerden birisi de oksidasyondur. Beslenme sisteminde diğer değişiklikleri başlatan lipidoksidasyonu, besinlerin kalitesi, besleyiciliği, rengi, kokusu, yapısı ve güvenilirliğini etkiler. Antioksidanlar (AO); diyetin temel bir maddesi olan lipidlerin oksidatif bozulmasını önleme yoluyla gıda kalitesini korurlar. Reaktif oksijen türleri ve

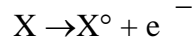
AO savunma sistemlerinin dengesizliği, biyolojik olarak ilgili makro moleküllerde kimyasal değişikliklerle sonuçlanabilir. Bu dengesizlik, pek çok hastalığın başlangıç ve gelişimi için uygun patobiyokimyasal mekanizma sağlar. Fenolik AO'lar serbest radikal sonlandırıcı ve metal şelatör gibi fonksiyon görürler. Fenolik bileşikler ve onların bazı türleri otooksidasyonun önlenmesinde çok etkilidirler. Bazı bitki fenolikleri son zamanlarda AO olarak kabul edilmekte ve ticari olarak üretilmektedir. Bu açıdan diyetle koruyucu etki sağlayan bu AO'ların gıdalardaki biyolojik mevcudiyetinin ve alınması gereken düzeylerinin bilinmesi önemli görölmektedir (Burak ve Çimen, 1990).

Son yıllarda yapılan klinik çalışmalarda, yaslanma ve yaslanmanın dejeneratif hastalıklarında (kanser, kardiyovasküler hastalıklar, katarakt vb.) anahtar rolü vücutta bulunan serbest radikallerin üstlendiği belirlenmiştir (Eruçar, 2006). Serbest radikaller üç yolla meydana gelir;

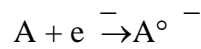
1.Kovalent bağlı normal bir molekülün her bir parçasında ortak elektronlardan birisinin kalarak homolitik bölünmesi



2.Normal bir molekülden tek bir elektronun kaybı veya bir molekülün heterolitik bölünmesi



3.Normal bir moleküle tek bir elektronun eklenmesi



Biyolojik sistemlerde serbest radikaller en fazla elektron transferi sonucu meydana gelirler. Serbest radikaller pozitif yüklü, negatif yüklü veya elektriksiz olarak nötral olabilirler. Organik veya inorganik moleküller şeklinde olabilirler. Cu, Fe, Mn ve Mo geçiş metallerinin de ortaklaşmamış elektronları olduğu halde, serbest radikal olarak kabul edilemezler. Fakat bu iyonlar reaksiyonları katalizlediklerinden dolayı, serbest radikal oluşumunda önemli rol oynarlar (Kartal, 2002).

Serbest radikaller nötralize edilmediğinde vücutta, hücre membranı proteinlerini yıkarak hücreleri öldürmek, membran lipid ve proteinlerini yok ederek hücre membranını sertleştirip hücre fonksiyonlarını engellemek, çekirdek membranını yararak çekirdekdeki genetik materyale etki edip, DNA'yı kırılma ve mutasyonlara açık hale getirmek ve bağışıklık sistemindeki hücreleri yok ederek bağışıklık sisteminin etkisini azaltmak gibi hasarlara neden olabilirler (Eruçar, 2006).

Vücutta oluşan serbest radikallerin inaktivasyonu antioksidan adı verilen savunma mekanizmalarıyla gerçekleştirilmektedir. Antioksidanlar, düşük konsantrasyonlarda dahi buldukları ortamdaki oksidasyonla bozunmaya uğrayacak substratları oksidasyona karşı koruyan veya oksidasyonu tam olarak ortadan kaldıran bileşiklerdir (Kartal, 2002; Eruçar, 2006).

2.10 Fenolik Bileşiklerin İnsan Sağlığına Etkileri

Bitkisel ürünlerin antioksidan etkileri özellikle flavonoidler başta olmak üzere sinnamik asit türevleri, kumarinler gibi fenolik bileşiklerden kaynaklanmaktadır. En fazla antioksidan etkinin sırasıyla üzüm, greyfurt, domates, portakal ve elma sularında olduğu tespit edilmiştir (Saldamlı, 2007). Ayrıca antioksidan etkisi kanıtlanan flavonoidleri içeren başlıca gıdalar yeşil çay, çilek, ahududu, böğürtlen ve brokolidir (Yağcı vd., 2008).

Serbest radikaller, kanser, kalp hastalıkları, akciğer hastalıkları, katarakt gibi pek çok hastalığa neden olmaktadır. Antioksidan maddeler, serbest radikallerin neden olduğu reaksiyonu durdurarak, oksijeni ve metalleri bağlayarak ve oksidasyonun sebep olduğu zararlara engel olur (Tunalı vd., 2002; Aras, 2006).

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 lipoproteinoksidasyonunu önleyerek sağlık üzerinde olumlu etkiler yapmaktadırlar (Aras, 2006; Kafkas vd. 2006). Fenolik bileşikler antialerjik, antiinflamatuvar, antidiyabetik, antimikrobiyal, antipatojenik, antiviral ve antitrombotik etkiye sahip olduğu yapılan pek çok araştırma ile tespit edilmiştir (Aras, 2006; MacDougall, 2002).

Fenolik bileşiklere beslenme fizyolojisi açısından olumlu etkileri nedeniyle biyoflavonoid adı da verilmektedir. Kılcal dolaşım sisteminde geçirgenliği düzenleyici ve kan basıncını düşürücü etkisi göz önüne alınarak bazı kaynaklarda P faktörü (permeabilite faktörü) veya P vitamini olarak da adlandırılmaktadır (Saldamlı, 2007).

Antosiyanin ekstraktlarının gıdalara yalnızca çekici renk özellikleri kazandırmadığı, aynı zamanda sağlık açısından yararlı bileşikler olduğu ve farmakolojik özellikleri nedeniyle çeşitli hastalıklarda tedavi etme amacıyla kullanıldığı bilinmektedir (Kırca, 2004).

BÖLÜM III

MATERYAL VE METOT

3.1. Materyal

3.1.1. Pekmez örnekleri

Çalışmada materyal olarak, Niğde il merkezi ve ilçeleri ile il ve ilçelere bağlı kasaba ve köylerden geleneksel yöntemle üretilen toplam 50 adet örneği alınmıştır. Örnekler alınırken il genelini temsil etmesine dikkat edilmiştir. Çalışma alanı içerisinde pekmez örneklerin alındığı yerler Tablo 3.1.'de görülmektedir.

Çizelge 3.1. Pekmez örneklerinin alındığı yerler.

| No | Alındığı yer | No | Alındığı yer | No | Alındığı yer |
|----|---------------------------|----|---------------------------|----|---------------------------|
| 1 | Niğde il Merkezi | 21 | Koçak Köyü (Ulukışla) | 41 | Niğde İl Merkezi |
| 2 | Bahçeli Kasabası (Bor) | 22 | Maden Köyü (Ulukışla) | 42 | Çamardı İlçe Merkezi |
| 3 | Ulukışla İlçe Merkezi | 23 | Maden Köyü (Ulukışla) | 43 | Niğde İl Merkezi |
| 4 | Hasangazi Köyü (Ulukışla) | 24 | Maden Köyü (Ulukışla) | 44 | Kızılkapı Köyü (Bor) |
| 5 | Hacıbeyli Ksb. (Niğde) | 25 | Maden Köyü (Ulukışla) | 45 | Gümüşler Kasabası (Niğde) |
| 6 | Selçuk Mahallesi (Niğde) | 26 | Maden Köyü (Ulukışla) | 46 | Okçu Köyü (Bor) |
| 7 | Örenköy (Çamardı) | 27 | Gümüşler Kasabası (Niğde) | 47 | Kemerhisar Kasabası (Bor) |
| 8 | Fesleğen Köyü (Niğde) | 28 | Gümüşler Kasabası (Niğde) | 48 | Niğde İl Merkezi |
| 9 | Okçu Köyü (Bor) | 29 | Bor Merkez | 49 | Çamardı İlçe Merkezi |
| 10 | Hamamlı Köyü (Niğde) | 30 | Kızılkapı Köyü (Bor) | 50 | Porsuk Köyü (Ulukışla) |
| 11 | Kızılkapı Köyü (Bor) | 31 | Okçu Köyü (Bor) | | |
| 12 | Bahçeli Kasabası (Bor) | 32 | Okçu Köyü (Bor) | | |
| 13 | Kızılkapı Köyü (Bor) | 33 | Eynelli Köyü (Çamardı) | | |
| 14 | Kızılkapı Köyü (Bor) | 34 | Kayardı Mahallesi (Niğde) | | |
| 15 | Ulukışla İlçe Merkezi | 35 | Fesleğen Köyü (Niğde) | | |
| 16 | Kozluca Köyü (Niğde) | 36 | Üçkapılı Köyü (Çamardı) | | |
| 17 | Gedeli Köyü (Ulukışla) | 37 | Altunhisar İlçe Merkezi | | |
| 18 | Ali Hoca Köyü (Ulukışla) | 38 | Gümüşler Kasabası (Niğde) | | |
| 19 | Ali Hoca Köyü (Ulukışla) | 39 | Dündarlı Kasabası (Niğde) | | |
| 20 | Ali Hoca Köyü (Ulukışla) | 40 | Dündarlı Kasabası (Niğde) | | |

3.1.2. Kullanılan cihazlar

Araştırma kapsamında kullanılan cihazlar aşağıda görülmektedir.

Analitik Teraz: Precisa BJ Serisi Analitik Terazi 0.0001 g duyarlı.

pH metre: ADWA marka AD1030 model masaüstü pH metre kullanılmıştır.

UV Spektrofotometre: Shimadzu marka UV 1601 spektrofotometre.

HPLC Cihazı: HPLC teknikleri ile fenolik maddelerin ayrılması için en sık kullanılan metottür. Pekmez örneklerinin fenolik madde içeriklerinin belirlenmesi amacıyla HPLC yönteminden faydalanılmıştır. Bu amaçla Waters 2695 HPLC ve 2996 PDA dedektör kullanılmıştır.

HPLC'nin çalışma koşulları aşağıdaki gibidir:

Kolon : Beckman Ultrasphere C18 ODS (250 x 4.6 mm x 5 µ)

Enjekte edilen miktar : 20 µL

Mobil faz A : %3 asetik asit-su

Mobil faz B : %3 asetik asit, %25 CH₃CN, %72 H₂O

Akış hızı : 1 mL /dak

3.1.3. Fenolik madde standartları ve kimyasal maddeler

Pekmez örneklerinin fenolik madde içeriklerinin belirlenmesinde kullanılan gallik asit, kateşin, epikateşin, p-kumarik asit, ferulik asit ve kafeik asit analitik saflıkta olup, Fluka firmasından sağlanmıştı. Na₂CO₃ ve Folin Ciocalteu çözeltisi ise Merck firmasından temin edilmiştir.

3.2. Yöntem

3.2.1. pH

Pekmez örneklerinin pH değerleri TS 3792' ye göre yapılmıştır. Bu amaçla ADWA markaAD1030 model masaüstü pH metre kullanılmıştır.

3.2.2. Hidroksimetil furfural (HMF)

Pekmez örneklerinin Hidroksimetil Furfural (HMF) miktarları, HMF'in barbitürik asit ve p-toluidin ile verdiği kırmızı rengin kolorimetrik olarak ölçülmesiyle belirlenmiştir. Bu amaçla her bir pekmez örneğinden 10 g tartılmış ve ısıtılmadan 20 mL saf su içinde çözülmüştür. Bu çözelti 50 mL'lik balona aktarılıp 50 mL ye kadar saf su ile tamamlanmıştır. 2 adet deney tüpü alınarak her birine 2 ml hazırlanan bu çözülden katılmıştır. Üzerilerine 5' er ml paratoluidin çözeltisi eklenmiştir. Deney tüplerinden birisine 1 mL barbitürik asit çözeltisi diğer kör deney için ayrılan tüpe ise 1 mL saf su koyulmuştur. 550 nm dalga boyunda absorbans değerleri ölçülmüştür (Zappala ve ark., 2005).

3.2.3. Toplam fenolik madde

0,1 mL hazırlanmış örnekler üzerine 0,5 mL Folin Ciocalteu çözeltisi (1:4 seyreltilmiş) ilave edildikten sonra 1,5 mL % 20'lik Na₂CO₃ ilave edilerek saf su ile 10 mL' ye tamamlanmış ve iki saat karanlıkta bekletilmiştir. Spektrofotometrede (Shimadzu UV-vis spectrophotometer 1240) 760 nm'de okuma yapılmıştır. Toplam fenol miktarı litredeki mg gallik asite eşdeğer olarak hesaplanmıştır (Vasquez vd., 1973).

3.2.4. Fenolik madde içerikleri

Polifenolik madde kompozisyonunu belirlemek için tartılan 5 g pekmez örneği saf su ile 50 mL'ye seyreltilmiş, bu çözeltinin 10 mL'si 20 dakika 6000 rpm' de santrifüj edilmiştir. Berrak çözülden alınan 2 mL örnek 0.45 µm membran filtre ile süzülerek, ependorf tüplerine aktarılmış ve analiz edilinceye kadar -18°C'de depolanmıştır. Analiz öncesi tekrar ¼ oranında saf su ile seyreltilen bu örnekler HPLC cihazına enjekte edilmiştir (Artık ve Murakami, 1997).

BÖLÜM IV

BULGULAR VE TARTIŞMA

Niğde yöresinde üretilen pekmezlerde, üzümünden gelen fenolik maddelerin belirlenmesi amacıyla yapılan bu çalışmada il genelinden 50 adet örnek alınmıştır. Örnekler alınırken il genelini temsil edecek şekilde, il merkezi, ilçe merkezleri ile il merkezi ve ilçelere bağlı kasaba ve köylerden örnek alınmasına dikkat edilmiştir. Toplanan pekmez örneklerinde pH değerleri, HMF miktarları, Toplam Fenolik Madde Miktarları ve Fenolik Madde içerikleri belirlenmiştir. Araştırma sonucunda elde edilen sonuçlara ait bulgular aşağıda değerlendirilmiştir.

4.1. pH Değerleri

Pekmez örneklerinin pH değerlerinin belirlenmesi amacıyla yapılan çalışma sonucunda pH değerleri ortalama 5.32 ± 0.23 olarak belirlenmiştir (Çizelge 4.1.). Türk Gıda Kodeksi 2007/27 nolu Üzüm Pekmezi Yönetmeliği'ne göre tatlı sıvı pekmez için pH değerleri $\leq 5.0-6.0$ olarak belirtilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre tüm pH değerlerinin Türk Gıda Kodeksi Pekmez Tebliği'ne uygun olduğu görülmektedir (T.G.K. 2007). Çizelge 4.2.'de Türk Gıda Kodeksi 2007/27 Üzüm Pekmezi Tebliği Ek-1 çizelgesi görülmektedir. Pekmez ile ilgili yapılan tüm araştırma sonuçlarında benzer sonuçlara rastlanmaktadır.

Köylü (1997) tarafından yapılan incelemede 1994 ve 1996 yıllarında üzüm pekmezi üzerine yaptığı analizlerde ortalama pH değerlerini 4,66 olarak bulmuşlardır. Bu çalışmada elde edilen ortalama pH değerleri bu değerlere göre daha yüksektir. Bunun nedeni olarak şırayı durultmak ve asitliği gidermek amacıyla kullanılan ve pekmez toprağı adı verilen beyaz toprağın miktarı ve etki süresinin farklı olması kanısı ortaya çıkmaktadır (Köylü, 1997).

Akaydın (2009) tarafından yapılan bir başka çalışmada ise 10 firmaya ait sıvı üzüm pekmezi ile 2 adet geleneksel yöntemle üretilmiş, sıvı üzüm pekmezi örnekleri üzerinde

yaptığı araştırma sonucu pH değerlerini 4.40–5.78 aralığında bulmuştur. Karababa ve Işıklı (2005) çalışmalarında üzüm pekmezinin pH değerini 4.92, Batu ve Aktan (1993) ise pH değerlerini ise 3.92–5.05 arasında bulmuşlardır. Bu araştırma sonucunda elde edilen pH değerleri bu çalışma ile benzerlik göstermektedir.

4.2. Pekmez Örneklerinin HMF Miktarları

Pekmez örneklerinin HMF miktarlarının belirlenmesi amacıyla yapılan çalışmalar sonucunda HMF miktarları ortalama $35,64 \pm 10,45$ mg/kg olarak bulunmuştur (Çizelge 4.1.). Türk Gıda Türk Gıda Kodeksi 2007/27 Üzüm Pekmezi Tebliği'ne göre üzüm pekmezlerinde HMF miktarları en fazla 75 mg/kg olarak bildirilmiştir. HMF miktarları özellikle ısı uygulaması ile muhafaza edilen ve koyulaştırılan gıdalarda kalitenin belirlenmesi yönünden çok önemli bir faktördür. Araştırma kapsamında analizi yapılan örneklerde elde edilen sonuçların tamamının HMF miktarlarının Türk Gıda Kodeksi'nde belirlenmiş olan 75 mg/kg üst sınırını aşmadığı için analizi yapılan örneklerin tamamının HMF yönünden kaliteli pekmez olarak tanımlanabileceği görülmektedir.

Çizelge 4.1. Pekmez Örneklerinin pH değerleri ve HMF miktarları (n=50).

| | Minimum | Maksimum | Ortalama | Standart Sapma |
|--------------------|---------|----------|----------|----------------|
| pH | 4,87 | 5,91 | 5,32 | 0,23 |
| HMF (mg/kg) | 21,12 | 63,61 | 35,64 | 10,45 |

Koca vd. (2007), altı farklı üzüm pekmezi üzerinde yaptığı çalışmada HMF miktarlarının 29.56–801.80 mg/kg arasında değiştiğini bulmuşlardır (Koca vd, 2007).

Köylü (1997) ise 1994 ve 1996 yıllarında üzüm pekmezi üzerine yaptığı analizlerde HMF miktarlarına ait ortalama miktarı 217.11 mg/kg olarak bildirmiştir (Köylü, 1997).

Şimşek (2000) tarafından yapılan çalışmada HMF miktarının 18.5–23.4 mg/kg arasında olduğu bildirilmiştir (Şimşek, 2000).

Bu çalışmada elde edilen HMF miktarları 28.7 ile 61.2 mg/kg arasında değişmekte olup diğer çalışmalarla HMF miktarı yönünden uyumlu olduğu tespit edilmiştir.

Çizelge 4.2. Gıda Türk Gıda Kodeksi 2007/27 nolu Üzüm Pekmezi Tebliği Ek-1

ÜZÜM PEKMEZİNİN KİMYASAL ÖZELLİKLERİ

| | | Sıvı Pekmez | Katı pekmez |
|--|-------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| Suda çözünür katı madde (Brix °) (en az, %) | | 68 | 80 |
| Hidroksimetil furfural (HMF) (en çok, mg/kg) | | 75 | 100 |
| Toplam Kül (en çok, %) | | 2,5 | 3 |
| pH | tatlı pekmez için | ≤ 5.0 – 6.0 | ≤ 5.0 – 6.0 |
| | ekşi pekmez için | 3.5 – 5.0 > | 3.5 – 5.0 > |
| Sakaroz (en çok, %) | | 1 | 1 |
| Fruktoz/Glukoz oranı | | 0,9 – 1,1 | 0,9 – 1,1 |
| Ticari Glukoz | | Bulunmamalı | |
| C13 (‰) binde | | - 23,5'den daha negatif olmalı | - 23,5'den daha negatif olmalı |
| Organik Asitler | Fümarik asit | Bulunmamalı | |
| | Okzalik asit | Bulunmamalı | |
| | İzobütirik asit | Bulunmamalı | |

4.3. Pekmez Örneklerinin Toplam Fenolik Madde Miktarları

Üzüm ve üzüm ürünlerinde bulunan fenolik bileşiklerin düzeyleri pek çok faktöre bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Bu faktörler olgunluk dönemi, tür ve iklim koşulları gibi etkenler olarak sıralanabilir. Bununla birlikte uygulanan kültürel işlemlere, toprağın fiziksel ve kimyasal özelliklerine göre de üzümlerin içermiş oldukları fenolik bileşiklerin büyük ölçüde değiştiği belirlenmiştir (Prior vd., 1998; Arozarena vd., 2002; Ojeda vd., 2002).

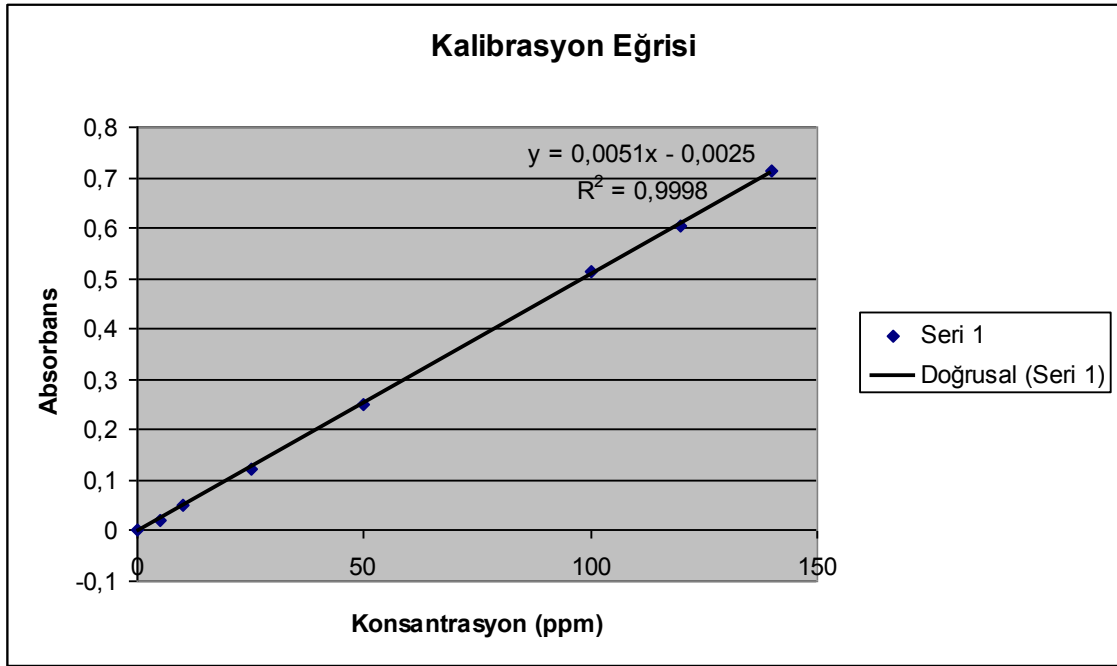
Toplam fenolik madde analizinde, örneklerin toplam fenolik madde miktarları gallik asit eşdeğeri olarak belirlenmiştir. Bu amaçla öncelikle, gallik asit kalibrasyon eğrisi çizilmiştir (Şekil 4.1.).

Kalibrasyon eğrisinden;

R^2 : 0.9998 ve

Eğrinin denklemi $y = 0.0051x \pm 0.0025$ olarak bulunmuştur.

Kalibrasyon eğrisi çizildikten sonra örnek konsantrasyonlarının absorbansı bu kalibrasyon eğrisi yardımıyla hesaplanmıştır. Tüm ölçümler iki tekrarlı yapılmıştır. Pekmez örneklerinin toplam fenolik madde miktarları 3359.25 ± 72.56 olarak tespit edilmiştir (Tablo 4.1.).



Şekil 4.1. Kalibrasyon Eğrisi

Aras (2006), üzüm ve ürünleri üzerine yaptığı çalışmada; üzüm ve ürünleri içerisinde en yüksek toplam fenolik madde içeriğinin pekmezde olduğunu belirtmiştir. Araştırma sonucunda pekmez örneklerine ait toplam fenolik madde miktarları $9823,24 \pm 49,18$ mg/kg bulunmuştur (Aras, 2006).

Karakaya vd. (2001), yaptıkları araştırma sonucunda üzüm ürünleri içerisinde en çok toplam fenolik madde içeriğinin pekmezde olduğunu belirtmişlerdir. Bu çalışmada pekmez örneklerinin toplam fenolik madde miktarları 4162 mg/kg bulmuşlardır (Karakaya, 2001).

Alpar (2011), geleneksel yöntemlerle ürettiği pekmez örneklerini kimyasal olarak incelediği araştırmada 20.447 mg/L ile 25.813 mg/L aralığında bulmuştur (Alpar, 2011).

Bu araştırmada elde edilen toplam fenolik madde miktarlarının diğer çalışmalarına yakın olduğu görülmektedir.

Literatürde üzümle ilgili birçok çalışmaya rastlansa da pekmezin daha çok ülkemize özgü bir besin maddesi olduğu göz önüne alındığında az sayıda çalışmaya rastlanmıştır. Yapılan çalışmalar göz önüne alındığında, araştırma sonucunda elde edilen sonuçların yapılmış olan diğer çalışmalarla uyum içerisinde olduğu görülmüştür.

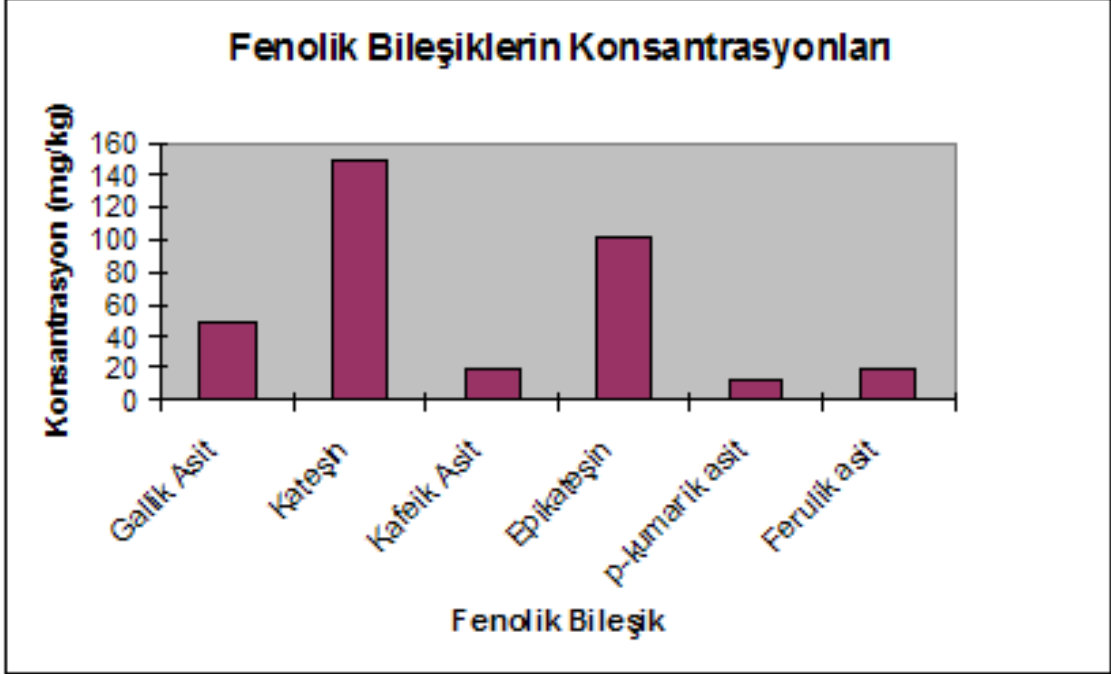
4.4. Pekmez Örneklerinin Fenolik Madde İçerikleri

Pekmez örneklerinin fenolik madde içerikleri HPLC yöntemiyle gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar Çizelge 4.3.'de verilmiştir. Analizi yapılan örneklerde fenolik maddelerden altı tanesi tespit edilmiş ve toplam fenolik madde miktarları ile birlikte Çizelge 4.3.'de görülmektedir. Araştırma kapsamında tespit edilen fenolik maddeler; gallik asit, kateşin, epikateşin, p-kumarik asit, ferulik asit ve kafeik asittir. Fenolik bileşiklerin konsantrasyonlarına göre dağılımlarını gösteren grafik ise Çizelge 4.4.'de, HPLC analizleri esnasında kolonda alıkonma süreleri Çizelge Tablo 4.5.'de görülmektedir.

Çizelge 4.3. Pekmez örneklerinin fenolik madde içerikleri (mg/kg)

| Fenolik Madde | Miktar (mg/kg) |
|----------------------|-----------------------|
| Gallik asit | 47.94±2.58 |
| Kateşin | 148.69±11.17 |
| Kafeik asit | 20.7±2.08 |
| Epikateşin | 101.25±5.8 |
| p-kumarik asit | 12.24±1.65 |
| Ferulik asit | 18.26±2.58 |

Çizelge 4.4. Fenolik Bileşiklerin Konsantrasyonları



Çizelge 4.5. Fenolik maddelerin kolonda alıkonma süreleri

| Fenolik Madde | Alıkonma Süresi (dakika) |
|----------------|-----------------------------|
| Gallik asit | 6.40 |
| Kateşin | 20.1 |
| Kafeik asit | 23.8 |
| Epikateşin | 27.9 |
| p-Kumarik asit | 30.3 |
| Ferulik asit | 38.6 |

Analizi yapılan örneklerde gallik asit, kateşin, kafeik asit, epikateşin, p-kumarik asit ve ferulik asit konsantrasyonları sırasıyla; 47.94±2.58, 148.69±11.17, 20.7±2.08, 101.25±5.8, 12.24±1.65 ve 18.26±2.58 mg/kg olarak bulunmuştur.

Özdemir (2002), geleneksel yöntemlerle ürettiği andız pekmezi örneklerinde kateşol, kateşin, epikateşin, quersetin, ve rutin fenolik maddeleri sırası ile 41.69–74.57 mg/kg, 33.01-48.85 mg/kg, 47.03-143.91 mg/kg, 96.20-151.07 mg/kg ve 186.98- 249.51 mg/kg, pekmez örneklerinin o-kumarik, kafeik, p-kumarik, ferulik, klorogenik ve gallik asit miktarları sırasıyla 9.05-20.18 mg/kg, 13.87-36.91 mg/kg, 9.70-24.61 mg/kg, 8.62-25.77 mg/kg, 53.90-82.47 mg/kg ve 9.64-286.01 mg/kg değerleri arasında değişim göstermiştir (Özdemir, 2002).

Baydar vd. (2005) de Italia, Hafızali, Çavus, Kozak beyazı, Alphonse Lavallée, Trakya İlkeren ve Siyah Gemre olmak üzere 7 farklı sofralık üzüm çeşidinde toplam fenolik bileşik, toplam flavanol, toplam flavonol ve kırmızı üzüm çeşitlerinde de antosiyanin içeriklerinin belirlenmesine yönelik araştırma yapmışlardır. Araştırma sonucunda toplam fenolik bileşik miktarlarının 1.96 ile 3.45 mg/g; toplam flavanollerin 0.92 ile 1.67 mg/g; toplam flavonollerin 0.12 ile 0.33 mg/g ve kırmızı üzüm çeşitlerinde de antosiyaninlerin 0.25 ile 0.49 mg/g arasında değiştiklerini belirlemişlerdir. Elde edilen bu sonuçlar pekmez fenolik madde içerikleri ile üzümün fenolik madde içerikleri arasında önemli bir değişiklik gösterdiğini ortaya koymuştur (Baydar, 2005).

Aras (2006) üzüm ve ürünleri ile ilgili olarak yaptığı çalışmada, sıvı örnekler içinde en yüksek fenolik bileşik içeriğine sahip örnek pekmez olurken, benzer şekilde Karakaya vd. (2001) de incelemiş oldukları 11 farklı sıvı örnek içinde en yüksek fenolik bileşik içeriğine pekmezin sahip olduğunu bildirmişlerdir. Fenolik bileşikler bakımından üzüm ve üzüm ürünleri arasında önemli farklılıklar bulunduğunun belirlendiği çalışmada elde edilen bulgular, incelenen bu özellikler bakımından farklı üzüm çeşitlerinin ve işleme sonucunda dönüşmüş oldukları farklı ürünlerin, fenolik bileşik içeriklerinin büyük ölçüde değiştikleri belirlenmiştir (Aras, 2006).

Benzer araştırmalar göz önüne alındığında pekmez ile ilgili benzer sadece birkaç benzer çalışmaya rastlanmaktadır. Miktar ve içerik olarak farklılıklar gösterse de üzüm ürünleri içerisinde en yüksek fenolik madde içeriğinin pekmez de olduğu görülmektedir.

Gallik asit hidroksibenzoik asit türevi olan bir fenolik asittir. Hidroksibenzoik asitler benzoik asitten türemiş C6-C1 yapısında bir fonksiyonel karboksilik aside sahip fenolik bileşiklerdir. Hidroksibenzoik asitlerin yapısal farklılıkları aromatik halkanın

hidroksilasyonundan ve metilasyonundan kaynaklanır. Hidroksibenzoik asitler hem serbest hem de esterleşmiş yapılarda bulunurlar (Sarıburun, 2009).

Gıda bileşeni olarak fenolik bileşikler, insan sağlığı açısından işlevleri, tat ve koku oluşumundaki etkileri, renk oluşumu ve değişimine katılmaları, antimikrobiyal ve antioksidatif etki göstermeleri, fenoloksidaz enzimlerinin etkisiyle enzimatik renk esmerleşmelerine neden olmaları, çeşitli gıdalarda saflık kontrol kriteri olmaları gibi pek çok açıdan önem taşımaktadırlar.

Bir organik asit olan gallik asit biyolojik olarak aktif bir bileşiktir. Gallik asit biyolojik ve kimyasal özellikleri nedeni ile kuvvetli, doğal bir antioksidandır. Antioksidanlar, metabolizma sonucu oluşan vücuda zararlı serbest radikalleri zararsız hale getirmektedirler. Gallik asidin beyin fosfolipidlerinde peroksidasyonu indirgediği de rapor edilmektedir. Gallik asit bitkisel gıdalarda, yeşil çayda, şarap ve birada bulunan antikanserojenik bileşiklerdendir. En önemli uygulama alanlarından biri farmasotik sanayiinde sülfonamidlerle beraber kullanılan antibakteriyel bir ajan olan trimetoprim üretiminde kullanılmaktadır. Bunun yanında antioksidan bir ajan olarak kullanılan propil gallat gibi gallik asit esterlerinin üretiminde, deri, kozmetik ve fotoğraf boyalarında kullanılan pirogallol bileşiklerinin oluşturulmasında kullanılmaktadır (Sarıkaya, 2005). Bu araştırma da gallik asit varlığı tespit edilmiş olup, konsantrasyonu 47.94 ± 2.58 olarak bulunmuştur. Üzümde gallik asit olduğu bilinmektedir. Araştırma sonucunda gallik asitin pekmezde de kendisini gösterdiği açık bir şekilde görülmektedir. Araştırma kapsamında elde edilen gallik asit konsantrasyonunun diğer çalışmalarda üzümde bulunan gallik asit miktarları ile benzerlik gösterdiği görülmektedir.

Kateşinler bitki vejetasyonunda en yaygın halde bulunan flavonoidlerdir. Renksizdirler ve çoğunlukla serbest halde bulunurlar. Kateşinler kimyasal yapıları açısından flavan 3-ol'lerdir. En sık bulunanları, (+)-kateşin, (-)-epikateşin, (+)-gallokateşin, (-)-epigallokateşindir. Kateşinlerin iki asimetric karbonu ve bu nedenle de 4 muhtemel izomeri vardır; C2 ve C3 atomundaki hidrojen trans yapılandırmasında ise (+)-kateşin ve (+)-gallokateşinden, cis yapılandırmasında ise (-)-epikateşin ve (-)-epigallokateşinden söz edilmektedir. Kateşinler çoğunlukla dış dokularda daha fazladır. Meyve kabuğunda meyve etinin üç katı kadar bulunabilmektedirler. Kateşinler havanın oksijeni ile kolaylıkla reaksiyona girerler; kimyasal ve enzimatik olarak

oligomer ve polimerlere kondense olarak proantosiyanidinleri oluştururlar (Köksal, 2008).

Kateşin, flavonoidlerin flavan sınıfından olup, şarap, elma kabuğu ve farklı çay türlerinde, özellikle yeşil çayda bulunan bir polifenoldür. Hidroksil, peroksi, alkoksil ve süperoksit anyon radikallerini toplama ve lipit peroksidasyonu önlemede etkilidirler. Özellikle ksantin/ksantin oksidaz sistemiyle süperoksit anyon radikali oluşumunu inhibisyona uğratar. Böylece serbest oksijen radikalleri toplamakla kalmaz, aynı zamanda oluşumlarını erken safhada inhibe eder (Kurt, 2003). Bir çok bitkide bol miktarda bulunan kateşin pekmez içerisinde de tespit edilmiş ve konsantrasyonu 148.69 ± 11.17 mg/kg olarak bulunmuştur.

Kafeik asit en yaygın bulunan sinamik asit türevi olup, meyvelerde en fazla bulunan sinamik asit fenol karbon asitleri ile de anılan fenolik asitlerden C6-C3 iskeletine dayanmaktadır. Molekül formülü (3,4-dihidroksi sinamik asit) $C_9H_8O_4$, molekül ağırlığı 180.16 g mol⁻¹'dür. Sarı kristalize şeklinde bulunur. Erime noktası 223–225°C'dır. Sıcak suda ve alkolde çözünlüğü oldukça iyidir. Doğal bir fenolik asittir, bu nedenle pek çok bitkide bulunmaktadır. Hidrosinamik asitlerin doğada en çok rastlanılan türevidir. Elma, üzüm, erik, yulaf gibi çeşitli meyvelerde mevcuttur. Nitrite hızlı bir şekilde etki ederek nitrik oksite indirgemektedir (Akkan, 2008). Bu araştırma da üzümde sıkça rastlanan kafeik aside 20.7 ± 2.08 mg/kg konsantrasyonunda rastlanmıştır. Farklı üzüm türlerinde yapılmış çalışmalarda yakın miktarlarda kafeik aside rastlandığı görölmektedir.

Epikateşin ise flavonoidlerin flavanol grubundan olup, monomerik forma sahiptir. Bu forma; yeşil çay, kırmızı şarap, kakao ürünleri ve çeşitli meyvelerde rastlanır (Sapmaz, 2004). Flavonoidlerin C halkasında bulunan C-4'teki karbonil grubunun mevcut olmaması halinde flavanol oluşur. Flavanoller flavonların indirgenmiş türevleridir. En önemlileri kateşin ve epikateşin'dir. Epikateşin tanenler (Fenolik Polimerler) grubuna dahil olup koyu renkli ve tadı buruk bileşiklerdir (Karaman, 2008). Araştırma sonucunda pekmez örneklerinde epikateşine rastlanmıştır (101.25 ± 5.8 mg/kg).

Kumarik asit sinamik asitten türemiş organik bileşiktir. Yapıdaki hidroksi grubunun yerine bağlı olarak orto, para ve meta olmak üzere üç tane izomeri vardır. Molekül

formülü $C_9H_8O_3$. Tümör hücrelerini öldürme yeteneğinin yanında DNA'da oksidatif hasara neden olduğu bildirilmiştir. Yüksek miktarlarda alındığı zaman toksik etki göstermektedir. p-kumarik asit özellikle mide kanserine karşı oldukça yararlı olduğu bildirilmiştir (Akkan, 2008). P-kumarik asitin antioksidan özelliği, aromatik halkaya bağlı – OH gruplarından ve yan zincirdeki doymamış (çifte) bağlardan gelir. Fenolik – OH'a göre o-mevkindeki –OCH₃ grubu, fenolün tekabül eden kinona yükseltgenmesini kolaylaştırarak antioksidan etkinliği artırır (Berker, 2005). Araştırma sonucunda 12.24 ± 1.65 mg/kg konsantrasyonunda p-kumarik aside rastlanmıştır.

Ferulik asit (3-methoxy, 4-hydroxy cinnamic acid), sebze ve meyvelerde sıklıkla bulunan, fenilalanin ve tirozin metabolizmasından kaynaklan, fenolik bir bileşiktir. Özellikle tohumlarda ve yapraklarda hem serbest formunda hem de lignin ve diğer biyopolimerlere bağlı olarak bulunur (Taner, 2007). Ferulik asit kahve, elma, yer fıstığı, portakal, ananas, enginar gibi birçok bitkinin yaprak ve tohumlarında bulunur, fakat en çok tahıllarda özellikle kahverengi pirinç, buğday ve yulafta bulunur. Ferulik asit, hidroksisinnamik asit ailesine mensup sarı renkte bir tozdur. Allelopatik kimyasallar arasında yer almaktadır (Çanakçı, 2010).

Ferulik asit ve türevlerinin antioksidan özellikleri, aromatik halkaya bağlı – OH gruplarından ve yan zincirdeki doymamış (çifte) bağlardan gelir. Fenolik – OH'a göre o-mevkindeki –OCH₃ grubu, fenolün tekabül eden kinona yükseltgenmesini kolaylaştırarak antioksidan etkinliği artırır (Berker, 2005). Ferulik asit etkili bir serbest radikal süpürücüdür ve bazı ülkelerde lipit peroksidasyonunu engellemek amacıyla gıda katkıları olarak da kullanılmaktadır. Ferulik asitin insanlarda, güçlü bir membran antioksidanı olarak etki ettiği ve deri kanseri, yaşlanma, yorgunluk, soğuk algınlığı, grip ve influenzaya karşı koruyucu etkili olduğu bilinmektedir (Taner, 2007). Bu çalışmada pekmez örneklerinde ferulik aside rastlanmıştır (18.26 ± 2.58 mg/kg).

BÖLÜM V

SONUÇLAR

Bu araştırmada Niğde ili genelinde geleneksel yöntemle üretilen farklı üzüm çeşitlerine ait sıvı üzüm pekmezlerinin pH değerleri, HMF ve toplam fenolik madde miktarları ile fenolik madde içerikleri incelenmiştir. Üzüm pekmezlerine ait örnekler Niğde ili merkez ve ilçeleri ile çeşitli kasaba ve köylerden sağlanmıştır ve bu amaçla 50 adet örnek toplanmıştır. Yapılan analiz sonuçlarında üzümde gelen fenolik maddelere rastlanmıştır. Araştırma sonucunda analizi yapılan 50 adet pekmez örneğinin pH değerleri ortalama 5.32 ± 0.23 , HMF miktarlarının belirlenmesi amacıyla yapılan çalışmalar sonucunda HMF miktarları ortalama $35,64 \pm 10,45$ mg/kg olarak bulunmuştur. Pekmez örneklerinin toplam fenolik madde miktarları 3359.25 ± 72.56 olarak tespit edilmiştir. Pekmez örneklerinin fenolik madde analizleri HPLC yöntemiyle gerçekleştirilmiş, fenolik içerikler incelendiğinde; pekmez örneklerinde gallik asit, kateşin, kafeik asit, epikateşin, p-kumarik asit ve ferulik asite rastlanmış, konsantrasyonları sırasıyla; 47.94 ± 2.58 , 148.69 ± 11.17 , 20.7 ± 2.08 , 101.25 ± 5.8 , 12.24 ± 1.65 ve 18.26 ± 2.58 mg/kg olarak bulunmuştur. Literatürde üzüm pekmezinin fenolik madde içerikleri ile az sayıda çalışma bulunmaktadır. Ülkemizde pekmez çok farklı meyvelerden yapılmaktadır ve pekmezin kimyasal özellikleri tamamen elde edildiği meyveye bağlıdır. Üzüm pekmezi de bunlardan birisidir ve kullanılan üzüm türüne göre pekmezde doğal olarak bu içerikten etkilenmektedir. Araştırma sonucunda pH değerleri, HMF miktarları Türk Gıda Kodeksi Pekmez Tebliği'ne uygun olarak bulunmuştur. Toplam fenolik madde ve fenolik madde içerikleri ise diğer çalışmalarla benzer sonuçlar göstermektedir. Ancak karşılaştırma yapılacak akın çalışma çok fazla değildir.

Ülkemizde bölgeden bölgeye ve aynı bölge içerisinde yetiştirilmekte olan çok fazla türde üzüm bulunmaktadır. Araştırma sonuçlarının çok daha detaylı değerlendirilebilmesi ve karşılaştırılabilmesi açısından öncelikle pekmez üretiminde kullanılan üzüm türlerinin de belirlenmesi gerekmektedir. Ancak Niğde ilinde üretilen üzümlerin kimyasal herhangi bir özelliğine ilişkin yapılmış hiçbir çalışma olmaması çalışma sonucunun değerlendirilmesi aşamasının eksik kalmasına neden olmuştur. Pekmez tek başına bir ürün olarak düşünöldüğünde pH ve HMF miktarları kalite

açısından önemli bir ön bilgi vermiştir. Ancak içeriğinde bulunan fenolik maddelerin üzümünden pekmeze nasıl yansıdığı belirlenememiştir. Bu amaçla Niğde ilinde üretilmekte olan tüm üzüm türlerinde fenolik maddeler üzerine yapılacak bir araştırma, bu araştırmanın sonuçları ile birleştirildiği takdirde çok önemli sonuçlara ulaşılabilecektir.

2007 yılında yayımlanmış olan Türk Gıda Kodeksi Pekmez tebliği incelendiğinde araştırma kapsamında değerlendirilmesi yapılabilecek sadece pH ve HMF değerleri bulunmaktadır. Bu yönüyle Niğde ilinden toplanmış ve araştırma kapsamında analizleri gerçekleştirilmiş örnekler tebliğe göre kaliteli pekmez sınıfında yer almaktadır. Bu yönüyle il genelinde üretilen pekmezlerin güvenle tüketilebileceği sonucuna varılabilir. Ancak pekmez ısıtma işlemi sonucunda elde edilen bir ürün olduğundan üretim esnasında hangi fenolik maddelerin ve ne oranda kayba uğradığını görmek mümkün olmamıştır. Gelecekte yapılacak ve üzümün fenolik madde içeriğinin belirleneceği çalışmalar sonucunda bu tür bilgilere net olarak ulaşılması sağlanmalıdır.

Üzümünden pekmez yapımında şırayı durultmak ve asitliği gidermek için pekmez toprağı kullanılmaktadır. Yöreden kullanılan pekmez toprağı üzerinde yapılacak kimyasal analizler toprağın pekmezin içeriğini ne oranda etkilediği görülebilecektir. Bunun yanında yörede üzüm, pekmez toprağı ve pekmezlerin paralel olarak mineral içerikleri tespit edilirse pekmezlerin mineral yönünden de değerlendirilmesi mümkün olabilecektir.

KAYNAKLAR

Akaydın, İ.D.M., Ticari olarak üretilen bazı sıvı ve katı üzüm pekmezlerinin özelliklerinin belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Gaziosmanpaşa Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Tokat, s. 52, 2009.

Akkan, A.C., Bazı fenolik asit bileşiklerinin kapiler elektroforez yöntemi ile tayini, Yüksek Lisans Tezi, *Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Eskişehir, s. 7-8, 2008.

Akkaya, Z., Pekmezin kurutulması sonucunda elde edilen ürünün karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, *Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İzmir, s. 5-16, 2010.

Alpar, C., Saldamlı, I., Gıda maddeleri ambalajında tüketici tercihleri. Devlet istatistik enstitüsü tarafından 1984 yılında uygulanan gıda maddeleri ambalajı hane halkı eğitim anketi sonuçları. *Cam Pazarlama A. Ş. Yayın* No: 1985/1, İstanbul, 1985.

Aras, Ö., Üzüm ve üzüm ürünlerinin toplam karbonhidrat, protein, mineral madde ve fenolik bileşik içeriklerinin belirlenmesi. *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Yüksek Lisans Tezi, Isparta, s. 3-16, 2006.

Artık, N. ve Murakamı, H., “Türk elma suyu konsantrelerinin fenolik madde ve procyanidin bileşiminin HPLC ile belirlenmesi”, *Gıda*, 22 (5): 327-335, 1997.

Arozarena, I., Ayestar’an, B., Cantalejo, M.A., Navarro, M., Vera, M., Abril, I., Casp, A., “Anthocyanin composition of tempranillo, garnacha and cabernet sauvignon grapes from high and low quality vineyards over two Years”, *Food Res. Technol*, Eur, 214-303, 2002.

Aytemir, M., “Alkoller, Fenoller ve Eterler”, Hacettepe,
http://yunus.hacettepe.edu.tr/~mutlud/dersnotlari/alkol_fenol_eter.pdf, 2008.

Battaloğlu, R., “Niğde ilinden toplanan pekmez örneklerinde pestisit kalıntıları ve polisiklik aromatik hidrokarbon (PAH) aranması”, *1. Tıbbi Jeoloji Çalıştayı*, Ürgüp, Nevşehir, s. 207-213, 30 Ekim- 1 Kasım, 2009.

Batu, A., “Kuru üzüm ve pekmezin insan sağlığı ve beslenmesi açısından önemi”, *Gıda*, 5, 303-307, 1993.

Batu, A., ve Aktan, N., “Üzüm pekmezlerinde asit ve pH değerleri üzerinde bir araştırma”, *Gıda ve Yem*, 1 (4), 38 - 43. 1993.

Batu, A., “Pekmez üretim ve denetimindeki geleneksel problemler”, *Dünya – Gıda* 2, 78-81, 2001.

Batu, A., “Klasik ve modern yöntemlere göre sıvı ve beyaz katı üzüm pekmezi (Zile Pekmezi) üretimi”. *Gıda Teknolojileri Elektronik Dergisi* 2, 9-26, 2006.

Batu, A., Akbulut, M., Kırmacı, B., Elyıldırım, F., “Üzüm pekmezi üretiminde yapılan taklit ve tağşışlar ve belirleme yöntemleri”, *Gıda Teknolojileri Elektronik Dergisi* 2, 17-24, 2007.

Baydar, H., Sağdıç, O., Özkan, G., Karadoğan, T., “Antibacterial activity and composition of essential oils from *origanum thymbra* and *satureja* species with commercial importance in Turkey”, *Food Control* 15, 169–172, 2004.

Berker, K. I., Çeşitli kromojen ligandlar varlığında fenolik antioksidanların demir (III) indirgeme kapasiteleri yoluyla toplam miktar tayini, Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, s. 11-12, 2005.

Burak, M., Çimen, Y., “Flavonoidler ve antioksidan özellikleri”, *Ankara Üniversitesi Tıp Fakültesi Biyokimya AD* 19, 296-304, 1999.

Çabuk, H., Çevre örneklerindeki fenolik maddelerin GC-MS metoduyla belirlenmesi, Bilim Uzmanlığı Tezi, *Zonguldak Karaelmas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Zonguldak, s. 2-7, 2003.

Çalık, A.Y., Halojenli fenollerin kromatografik ayrılması, Yüksek Lisans Tezi, *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Isparta, s. 3-6, 2004.

Çam, M., Kayseri bölgesinde tüketilen gilaburu (*Viburnum Opulus*) meyve suyunun organik asit ve fenolik bileşiklerinin yüksek basınç sıvı kromatografisi (HPLC) ile belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İzmir, s. 13-28, 2005.

Çanakçı, S., “Arpa (*Hordeum vulgare L. cv.*) tohumlarının çimlenmesi, çeşitli büyüme parametreleri ve pigment miktarları üzerine salisilik asit ve ferulik asit’in etkileri”, *Fırat Üniv. Fen Bilimleri Dergisi* 22 (1), 37-45, 2010.

Er, K. ve Akpınar, K.E., “Chlorophenol (Klorofenol)”, *Cumhuriyet Üniversitesi Dış Hekimliği Fakültesi Dergisi* 4 (1), 61-65, 2001.

Eruçar, S., Bazı bitkisel çayların fenolik madde profili ve antioksidan aktivitelerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, s. 2-16, 2006.

Evrenesoğlu, Y., Ateş yanıklığına duyarlı ve dayanıklı bazı armutların fenolik ve mineral madde içeriklerinin belirlenmesi üzerine bir araştırma, Doktora Tezi, *E.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü*, İzmir, s. 188, 2002.

Kafkas, E., Bozdoğan, A., Burgut, A., Türemiş, N., Paydaş K.S., Cabaroğlu, T., “Bazı üzüksü meyvelerde toplam fenol ve antosiyanin içerikleri”, *II. Ulusal Üzüksü Meyveler Sempozyumu*, Tokat, s. 309–312, 2006.

Karababa, E. ve Işıklı D.N., “Pekmez, a traditional concentrated fruit product”, *Food Reviews International*, 21, 357–366, 2005.

Karaca, İ., Pekmez örneklerinde vitamin ve mineral tayini, Yüksek Lisans Tezi, *İnönü Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü*, Malatya, s. 2-11, 2009.

Karadeniz, F. ve Ekşi A., “Sugar composition of apple juices”, *European Food Reserach and Technology* 215(2), 145-148, 2002.

Karagöz, D.D., Farklı meyvelerden üretilmiş pekmezlerin depolanma sürecinde biyokimyasal özelliklerinde meydana gelen değişmeler, Yüksek Lisans tezi, *Afyonkarahisar Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Afyon, s. 2-3, 2007.

Karakaya, S., El, S.N., Tas, A.A., “Antioxidant activity of some foods containing phenolic compounds”, *International Journal of Food Sciences and Nutrition* 52, 501–508, 2001.

Karaman, Ş., Türkiye’de yetiştirilen bazı elma çeşitlerinin toplam antioksidan kapasitelerinin ve antioksidan özellik gösteren başlıca bileşenlerinin karşılaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, s. 12-19, 2008.

Kartal, N., Farklı işlemlerle izole edilen bitki özütlerinin antioksidan özelliği ve kromatografik analizleri, Yüksek Lisans Tezi, *Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Sivas, s. 2-8, 2002.

Keskin, H., Besin kimyası. *İstanbul Üniv. Kimya Fak.*, İSTANBUL, 1981.

Kırca, A., Siyah havuç antosiyaninlerinin bazı meyve ürünlerinde ısıl stabilitesi. Doktora tezi, *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, s. 2-30, 2004.

Koca, İ., “Kızılcık ve Trabzon hurması pekmezlerinin üretim teknikleri”, *Gıda Teknolojileri Elektronik Dergisi* 2, 33–37, 2007.

Köksal, G., Şeftali meyvesinde fenolik madde dağılımı ve pulpa işleme sırasında değişimi, Doktora Tezi, *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, s. 34-36, 2008.

Köylü, M., “Tarım ve Köy İşleri Bakanlığı”, *Tarımsal Araştırmalar Genel Müd. Yay.*, pp 1-17, No:64, Manisa, 1997.

Kurt, H., Sıçanlarda karbon tetraklorit’in (CCl₄) oluşturduğu oksidatif stresin kateşin ve likopen ile önlenmesi, Doktora Tezi, *Osmangazi Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü*, Eskişehir, s. 29-34, 2003.

Lu, Y., Foo, Y.L., “Antioxidant activities of polyphenols from sage (*Salvia Officinalis*)”, *Food Chemistry* 75, 197–202, 2001.

MacDougall, D.B., Colour in food improving qality, *Woodhead Publishing Limited*. Cambridge, England, 2002.

MEGEP, “Fenolik bileşikler ve doğal renk maddeleri”, *Gıda Teknolojisi*, Ankara, 2006.

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

Ojeda, H., Andary, C., Kraeva, E., Carbonneau, A., “Deloire, A., Influence of pre and postverasion water deficit on anthesis and concentration of skin phenolic compounds during berry growth of *Vitis vinifera* cv. Shiraz”, *Amer. J. Enol. Vitic.* 53(4), 261- 267, 2002.

Özdemir, F., Topuz, A., Şahin, H., Gölükçü, M., “Andız pekmezinin fenolik madde içeriği ve fonksiyonel gıda olarak önemi”, *Geleneksel Gıdalar Sempozyumu*, Van, s. 144-149, 23-24 Eylül, 2004.

Tümer, Ö.L., Bazı nar çeşitlerinin olgunlaşma aşamalarında fenolik bileşik miktarlarındaki değişimler, Yüksek Lisans Tezi, *Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Adana, s. 4-10, 2006.

Robbins, J.R., Phenolic acids in foods; an overview of analytical methodology, *J. Agric. FoodChem* 51, 2866-2887, 2003.

Prior, R.L., Cao, G.H., Martin, A., Sofic, E., Mcewen, J., Obrien, C., Properties and Significance, *Plenum Pres*, p.859, 1998.

Saldamlı, İ., Gıda Kimyası, *Hacettepe Üniversitesi Yayınları*, Ankara, 2007

Sapmaz, M., Asetaminofen ile oluşturulan karaciğer hasarları üzerine (-)-epikateşin etkisinin ışık ve elektron mikroskopik düzeylerde incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Trakya Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü*, Edirne, s. 6-7, 2004.

Sarıburun, E., Bursa’da yetiştirilen bazı ahududu (*Rubus idaeus L.*) ve böğürtlen (*rubus fruticosus L.*) çeşitlerinden fenolik bileşiklerinden sıvı kromatografisi kütle spektrometresi (LC-MS) ile incelenmesi ve antioksidan aktivite tayinleri, Yüksek Lisans Tezi, *Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Bursa, s. 14-15, 2009.

Sarıkaya, Ö., Funguslar ile gallik asit üretiminde çeşitli bitkisel atıkların kullanılabilirliğinin araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, *Anadolu üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Eskişehir, s. 9-10, 2005.

Şengül, M., Ertugay, M.F., Şengül, M., Yüksel, Y., “Rheological characteristics of carob Pekmez”, *International Journal of Food Properties* 10, 39-46, 2007.

Şimşek, A., Farklı hammaddelerden üretilen pekmezlerin bileşimi üzerine araştırma, Yüksek lisans Tezi, *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, s. 95, 2000.

Şimşek, A., Artık, N., Değişik meyvelerden üretilen pekmezlerin bileşim unsurları üzerine araştırma, *Gıda* 6, 459-467, 2002.

Taner, G., Lipoik asit ve ferulik asitin insan lenfosit kültüründe mitomisin-c’ye karşı antigenotoksik etkileri, Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, s. 29-31, 2007.

Tunalıer, Z., Öztürk, N., Koşar, M., Başer, K.H., Duman, H., Kırırmer, N., Bazı *Sideritis* türlerinin antioksidan etki ve fenolik bileşikler yönünden incelenmesi *14. Bitkisel İlaç Hammaddeleri Toplantısı*, Eskişehir, s. 130-138, 29-31 mayıs, 2002.

Türk Gıda Kodeksi Pekmez Tebliği, 2007/27,
<http://mevzuat.basbakanlik.gov.tr/Metin.Aspx?MevzuatKod=9.5.11377&MevzuatIliski=0&sourceXmlSearch=üzüm> 25 Ekim 2012.

Türk, H.F., Bazı sofralık üzüm çeşitlerinde farklı dönemlerde alınan yapraklardaki fenolik ve mineral madde değişimlerinin belirlenmesi, Doktora Tezi, Süleyman **Demirel** üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta, s. 2-14, 2009.

Tüzün, C., Organik Kimya, **Palme Kitabevi**, Ankara, 1996.

Uyar, T., Organik Kimya, **Palme Kitabevi**, Ankara, 1998.

Vazquez, L., Verdu, A., Miquel, A., Burlo, F., Carbonell-Barrachina, A.A., “Changes in physico-chemical properties, hydroxymethylfurfural and volatile compounds during concentration of honey and sugars in Alicante and Jijona turrón”, **European Food Research and Technology** 225, 757-767, 2007.

Yağcı, C., Toker, M.C., Toker, G., “Bitki doku kültürü yoluyla üretilen Flavonoidler”, **Türk Bilimsel Derlemeler Dergisi** 1, 47-58, 2008.

Yıldız, O., Şahin, H., Kara, M., Aliyazıcıoğlu, R., Tarhan, Ö. ve Kolaylı, S., “Maillard Reaksiyonları ve Reaksiyon Ürünlerinin Gıdalardaki Önemi”, **Akademik Gıda** 8(6), 44-51, 2010.

Zappala, M., Fallico, B., Arena, E., Verzera, A., “Methods for the determination of HMF in honey: a comparison”, **Food Control** 16, 273-277, 2005.

Zengin, S., Kahramanmaraş gün pekmezlerinin bazı fiziksel, kimyasal, organoleptik ve mikrobiyolojik özellikleri, Yüksek Lisans Tezi, **Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Kahramanmaraş, s. 6-7, 2006.

ÖZ GEÇMİŞ

Zafer Aydınlık 30.08.1983 yılında İstanbul'da doğdu. Orta ve lise öğretimini İstanbul'da tamamladı. 2002 yılında girdiği Niğde Üniversitesi Kimya Bölümü'nden haziran 2008 yılında mezun oldu. Öğretim hayatına bir yıl ara verdikten sonra 2009 yılında Niğde Üniversitesi Kimya Bölümü'nde yüksek lisans öğrenimine başladı. Bilim dalındaki ilgi alanı organik kimyadır.