

**ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**ÇİLEK SUYU KONSANTRESİ ÜRETİM AŞAMALARINDA VE DEPOLAMA
SÜRECİNDE POLİFENOLLER, ASKORBİK ASİT VE ANTIOKSİDAN
AKTİVİTEDEKİ DEĞİŞİMLER**

Ahmed MENEVŞEOĞLU

GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**ANKARA
2012**

Her hakkı saklıdır

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

ÇİLEK SUYU KONSANTRESİ ÜRETİM AŞAMALARINDA ve DEPOLAMA SÜRECİNDE
POLİFENOLLER, ASKORBİK ASİT ve ANTİOKSİDAN AKTİVİTEDEKİ DEĞİŞİMLER

Ahmed MENEVŞEOĞLU

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Mehmet ÖZKAN

Bu çalışmada, çilek suyu konsantresi üretim aşamalarının toplam polifenol, askorbik asit ve antioksidan aktivite üzerine etkisi incelenmiştir. Ayrıca, 4°C, 10°C ve 20°C sıcaklıklarda 275 gün depolama süresince çilek suyu konsantresinde toplam polifenol, askorbik asit ve antioksidan aktivitedeki değişimler de gözlenmiştir. Antioksidan aktivite ABTS yöntemi ile belirlenmiş ve sonuçlar “TEAC (troloks eşdeğer antioksidan kapasite) eşdeğeri” olarak verilmiştir. Toplam polifenol miktarı, Folin Ciocalteu yöntemi ile spektrofotometrik olarak ölçülmüş, sonuçlar “gallik asit eşdeğeri” olarak ifade edilmiştir. Askorbik asit miktarı ise HPLC yöntemi ile ölçülmüş, sonuçlar mg/L ve mg/kg olarak verilmiştir.

Gerek çilek suyu konsantresi üretim aşamalarında gerekse depolama süresince örneklerin briks, pH ve titrasyon asitliği değerlerinde istatistiksel olarak bir değişiklik olmamıştır ($p>0.01$). Benzer şekilde, çilek suyu konsantresi üretim aşamalarının toplam polifenol miktarı ve antioksidan aktivite üzerine de önemli düzeyde bir etkisinin olmadığı saptanmıştır ($p>0.01$). Askorbik asit miktarında ise, enzimasyon sonrasında % 23.5, durultma sonrasında ise % 30.4 oranında azalma görülmüştür.

Çilek suyu konsantrelerinin; toplam polifenol miktarı, askorbik asit miktarı ve antioksidan aktivite değerleri üzerine farklı sıcaklıklarda depolamanın önemli düzeyde etkisinin olduğu saptanmıştır ($p<0.01$). Buna göre, 4°C’de 275 gün boyunca depolanan çilek suyu konsantrelerinin toplam polifenol miktarında % 13.5, askorbik asit miktarında % 33 ve antioksidan aktivitede % 18 oranında azalma görülmüştür. 10°C’de 275 gün boyunca depolanan çilek suyu konsantrelerinin toplam polifenol miktarında % 24.4, askorbik asit miktarında % 58 ve antioksidan aktivitede % 19.6 oranında azalma görülmüştür. 20°C’de 50 gün boyunca depolanan çilek suyu konsantrelerinin toplam polifenol miktarında % 9.4, askorbik asit miktarında %31 ve antioksidan aktivitede %14.8 oranında azalma görülmüştür. Kinetik veriler, çilek suyu konsantrelerinin (67°-68°Bx) depolanması boyunca hem polifenollerin hem de askorbik asidin parçalanmasının birinci derece kinetik modelle tanımlanabileceğini göstermiştir. Beklendiği gibi, yüksek depolama sıcaklıkları çilek suyu konsantrelerinde gerek polifenollerin gerekse de askorbik asidin parçalanma hızlarını arttırmıştır. Örneğin; çilek suyu konsantrelerinde polifenollerin parçalanmasına ilişkin yarılanma süreleri 4°C, 10°C ve 20°C sıcaklıklarda sırasıyla 1505, 752 ve 334 gün olarak saptanmıştır. Benzer şekilde, aynı örneklerde askorbik asit parçalanmasına ilişkin reaksiyon hız sabitleri sırasıyla 0.00046, 0.00092 ve 0.00207 gün⁻¹ olarak saptanmıştır.

Bu sonuçlar, farklı sıcaklıklarda depolamanın çilek suyu konsantrelerinin toplam polifenol, askorbik asit ve antioksidan aktivite değerlerinde değişimlere neden olduğunu, 20°C’de depolanan çilek suyu konsantrelerinin askorbik asit miktarında hızlı bir düşüş olduğunu ve çilek sularının gösterdiği antioksidan aktivite ile içerdikleri polifenol ve askorbik asit miktarları arasında kuvvetli bir korelasyon olduğunu göstermiştir.

Aralık 2012, 70 sayfa

Anahtar Kelimeler: Çilek, çilek suyu, konsantre, üretim aşamaları, depolama, polifenoller, askorbik asit, antioksidan aktivite

ABSTRACT

Master Thesis

CHANGES IN POLYPHENOLS, ASCORBIC ACID AND ANTIOXIDANT ACTIVITY OF STRAWBERRY JUICE CONCENTRATE DURING PRODUCTION AND STORAGE

Ahmed MENEVŞEOĞLU

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

Supervisor: Prof. Dr. Mehmet ÖZKAN

This study was conducted to determine the effects of production steps on total polyphenols, ascorbic acid and antioxidant activity of strawberry juice concentrate. Moreover, changes in total polyphenols, ascorbic acid and antioxidant activity of strawberry juice concentrate were monitored at 4°C, 10°C and 20°C for a period of 275 days. Antioxidant activity was determined by the ABTS method and the results were expressed as “TEAC (trolox equivalent antioxidant capacity)”. Total phenolic content was measured spectrophotometrically according to the Folin Ciocalteu method and the results were expressed as “gallic acid equivalents”. Ascorbic acid was determined by HPLC method and results were expressed as mg/L and mg/kg.

Both effects of production steps and storage on brix, pH and titratable acidity were negligible ($p>0.01$). Similarly, the effects of production steps on total polyphenols and antioxidant activity of the strawberry juice concentrates were negligible ($p>0.01$), however, ascorbic acid content was decreased % 23.5 after enzymes added, % 30.4 after fining.

The effects of storage on total polyphenols, ascorbic acid and antioxidant activity of the strawberry juice concentrates were significant ($p<0.01$). Storage of strawberry juice concentrate at 4°C for 275 days resulted in % 13.5 decrease in total polyphenol content, % 33 decrease in ascorbic acid content and % 18 decrease in antioxidant activity. Storage of strawberry juice concentrates at 10°C for 275 days produced a loss of % 24.4 of total polyphenols, % 58 of ascorbic acid content and % 19.6 of antioxidant activity. Storage of strawberry juice concentrates at 20°C for 50 days produced a loss of % 9.4 of total polyphenols, % 31 of ascorbic acid content and % 14.8 antioxidant activity. Polyphenols and ascorbic acid degradation was fitted to a first-order reaction model during the storage of strawberry juice concentrates (67°-68°Bx). As expected, the degradation of polyphenols and ascorbic acid progressed at a faster rate with increasing storage temperature. Half life periods for polyphenols degradation in strawberry juice concentrates were 1505, 752 and 334 days at 4°C, 10°C and 20°C, respectively. Similarly, the reaction rate constants for ascorbic acid were 0.00046, 0.00092 and 0.00207 % days⁻¹ at 4°C, 10°C and 20°C, respectively.

This results show that there were significant effect of storage at different temperatures on total polyphenol contents, ascorbic acid contents and antioxidant activity of strawberry juice concentrate. Ascorbic acid content of strawberry juice concentrate was fastly decreased during storage at 20°C. There were strong correlation between antioxidant activity values with the contents of polyphenol and ascorbic acid of strawberry juice.

December 2012, 70 pages

Key Words: Strawberry, strawberry juice, concentrate, production, storage, polyphenols, ascorbic acid, antioxidant activity.

TEŞEKKÜR

Tezimin ve yüksek lisans eğitimimin her aşamasında bana destek olan, ilgisini ve sabrını hiçbir zaman esirgemeyen, motivasyonumu üst seviyede tutmamda katkıda bulunan, bilgi ve tavsiyeleriyle bana yol gösteren çok değerli danışmanım Prof. Dr. Mehmet ÖZKAN'a,

Analizlerimde bana çok yardımcı olan Sevgin DIBLAN'a ve Betül ERKAN KOÇ'a, tavsiyeleriyle tezime çok değerli katkılar sağlayan Dr. Meltem TÜRKYILMAZ'a,

Desteklerini her zaman hissettiğim çalışma arkadaşlarım Yalçın GÜÇER'e ve Ayşe KILIÇ'a,

Bana tüm hayatım boyunca her zaman destek olan sevgili aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ahmed MENEVŞEOĞLU

Ankara, Aralık 2012

SİMGELER DİZİNİ

| | |
|-----------------------------------|---|
| *OH | Hidroksi radikali (Hydroxy radical) |
| AAPH | 2,2'-azobis (2-amidinopropan) dihidroklorür |
| ABTS | 2,2'-azinobis-(3-etilbenzotiazolin-6-sulfonik asit) |
| ABTS^{•+} | ABTS radikali |
| AH | Antioksidan (Antioxidant) |
| DMPD | N,N-dimetil-p-fenilendiamin (N,N-dimethyl-p-phenylenediamine) |
| DNA | Deoksiribonükleik asit (Deoxyribonucleic acid) |
| DPPH | 2,2-Diphenyl-1-picrylhydrazyl |
| ET | Elektron transferi (Electron Transfer) |
| FRAP | Ferrik iyon indirgeme antioksidan parametresi (Ferric ion Reducing Antioxidant Parameter) |
| GSHPx | Glutatiyon peroksidaz (Glutathione peroxidase) |
| H₂O₂ | Hidrojen peroksit |
| HAT | Hidrojen atomu transferi (Hydrogen Atom Transfer) |
| LH | Lipit (Lipid) |
| MPa | Mega Paskal |
| nm | Nanometre |
| O₂⁻ | Süperoksit |
| ORAC | Oksijen radikal absorbans kapasitesi (Oxygen Radical Absorbance Capacity) |
| PFO | Polifenol oksidaz |
| R* | Lipit radikali (Lipid radical) |
| RO* | Alkoksi radikali (Alkoxy radical) |
| ROO* | Peroksi radikali (Peroxy radical) |
| ROS | Reaktif oksijen formları (Reactive Oxygen Species) |
| SOD | Süperoksit dismutaz (Superoxide dismutase) |
| TEAC | Troloks eşdeğer antioksidan kapasite (Trolox Equivalent Antioxidant Capacity) |

İÇİNDEKİLER

| | |
|---|-----|
| ÖZET..... | ii |
| ABSTRACT | iii |
| TEŞEKKÜR | iv |
| SİMGELER DİZİNİ | v |
| ŞEKİLLER DİZİNİ | ix |
| ÇİZELGELER DİZİNİ | xi |
| 1. GİRİŞ | 1 |
| 2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ÖZETLERİ | 2 |
| 2.1 Dünya ve Ülkemizde Çilek Üretimi (<i>Fragaria x ananassa</i> Duch.)..... | 2 |
| 2.2 Polifenoller | 3 |
| 2.2.1 Çilek ve ürünlerindeki polifenol miktarı ve bunlar üzerine etkili faktörler..... | 4 |
| 2.2.2 Çileklerdeki polifenol dağılımı ile çilek ve ürünlerinde ellajik asit miktarı üzerine etkili faktörler..... | 6 |
| 2.2.3 Polifenol miktarındaki azalışın temel nedenleri..... | 8 |
| 2.3 Askorbik Asit (C vitamini) | 9 |
| 2.3.1 Çilek ve ürünlerindeki askorbik asit miktarı ve bunlar üzerine etkili faktörler..... | 10 |
| 2.3.2 Askorbik asit miktarındaki azalışın temel nedenleri..... | 13 |
| 2.4 Antioksidan Aktivite | 13 |
| 2.4.1 Antioksidan aktivite ölçüm metodları..... | 15 |
| 2.4.1.1 ABTS/TEAC metodu | 15 |
| 2.4.1.2 DPPH metodu | 16 |
| 2.4.1.3 FRAP metodu | 17 |
| 2.4.1.4 DMPD metodu..... | 17 |
| 2.4.2 Çilek ve ürünlerindeki antioksidan aktivite üzerine etkili faktörler..... | 18 |
| 3. MATERYAL ve YÖNTEM..... | 20 |
| 3.1 Materyal..... | 20 |
| 3.1.1 Çilek suyu ve konsantresi | 20 |
| 3.1.2 Kimyasallar..... | 20 |
| 3.2 Yöntem | 20 |
| 3.2.1 Çilek suyu konsantresi üretimi | 20 |
| 3.2.2 Çilek suyu konsantrelerinin depolanması..... | 23 |

| | |
|--|----|
| 3.2.3 Fiziksel analizler..... | 23 |
| 3.2.3.1 Suda çözüner kuru madde tayini | 23 |
| 3.2.3.2 pH tayini..... | 23 |
| 3.2.4 Kimyasal analizler..... | 23 |
| 3.2.4.1 Titrasyon asitliği tayini..... | 23 |
| 3.2.4.2 Antioksidan aktivite tayini | 24 |
| 3.2.4.3 Toplam polifenollerin tayini..... | 26 |
| 3.2.4.4 Askorbik asit tayini..... | 27 |
| 3.2.5 Kinetik katsayıların hesaplanması | 28 |
| 3.2.6 İstatiksel değerlendirme | 31 |
| 4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA..... | 32 |
| 4.1 Çilek Suyu Üretim Aşamalarındaki Değişimler..... | 32 |
| 4.1.1 Çilek suyu üretim aşamalarında brix, pH ve titrasyon asitliğindeki değişimler..... | 32 |
| 4.1.2 Çilek suyu üretim aşamalarında ve depolama sürecinde toplam polifenol miktarı, askorbik asit miktarı ve antioksidan aktivite düzeylerinin belirlenmesinde kullanılan standart eğriler..... | 32 |
| 4.1.2 Çilek sularının toplam polifenol miktarı üzerine üretim aşamalarının etkisi | 34 |
| 4.1.3 Çilek sularının askorbik asit miktarları üzerine üretim aşamalarının etkisi | 35 |
| 4.1.4 Çilek suyu üretim aşamalarında antioksidan aktivitedeki değişimler ile polifenol ve askorbik asit miktarlarındaki değişimin antioksidan aktiviteyle ilişkisi..... | 36 |
| 4.2 Farklı Sıcaklıklarda Depolama Süresince Çilek Suyu Konsantresinin İncelenen Özelliklerindeki Değişimler | 38 |
| 4.2.1 Farklı sıcaklıklarda depolama süresince çilek suyu konsantresinin brix, pH ve titrasyon asitliğindeki değişimler | 38 |
| 4.2.2 Farklı sıcaklıklarda depolama süresince çilek suyu konsantresinin toplam polifenol miktarındaki değişimler | 38 |
| 4.2.3 Farklı sıcaklıklarda depolama süresince çilek suyu konsantresinin askorbik asit miktarındaki değişimler..... | 43 |
| 4.2.4 Çilek suyu konsantresinin farklı sıcaklıklarda depolanması süresince antioksidan aktivitedeki değişimler ile polifenol ve askorbik asidin antioksidan aktiviteyle ilişkisi..... | 48 |
| 5. SONUÇ ve ÖNERİLER..... | 54 |
| KAYNAKLAR | 55 |
| EKLER..... | 65 |

| | |
|---|-----------|
| EK 1 Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi Sonuçları | 68 |
| EK 2 Çilek Suyu Konsantresi Askorbik Asit HPLC Kromotogramları | 69 |
| ÖZGEÇMİŞ..... | 70 |

ŞEKİLLER DİZİNİ

| | | |
|------------|---|----|
| Şekil 2.1 | Dünyadaki önemli çilek üreticisi ülkelerin çilek üretim miktarları ve dünya çilek üretimindeki payları | 2 |
| Şekil 2.2 | Polifenollerin antioksidan mekanizması | 4 |
| Şekil 2.3 | <i>p</i> -kumarik asit..... | 6 |
| Şekil 2.4 | Pelargonidin-3-glukozit | 6 |
| Şekil 2.5 | Ellajik asit | 7 |
| Şekil 2.6 | C vitamininin antioksidan mekanizması | 10 |
| Şekil 2.7 | ABTS ⁺ radikali ile antioksidan arasındaki reaksiyon | 16 |
| Şekil 2.8 | DPPH radikalinin antioksidan mekanizması..... | 16 |
| Şekil 2.9 | Ferrik-tripiryridyltriazine kompleksi ile antioksidan arasındaki reaksiyon | 17 |
| Şekil 2.10 | DMPD radikalinin antioksidan mekanizması | 17 |
| Şekil 3.1 | Çilek suyu konsantresi üretimi akış şeması..... | 22 |
| Şekil 4.1 | Gallik asit standart eğrisi..... | 33 |
| Şekil 4.2 | Askorbik asit standart eğrisi..... | 33 |
| Şekil 4.3 | Troloks standart eğrisi | 33 |
| Şekil 4.4 | Antioksidan aktivite ile toplam polifenol miktarı arasındaki ilişki..... | 37 |
| Şekil 4.5 | Antioksidan aktivite ile askorbik asit miktarı arasındaki ilişki..... | 37 |
| Şekil 4.6 | Çilek suyu konsantresinin farklı sıcaklıklarda depolanması süresince toplam polifenol miktarındaki azalmalar | 39 |
| Şekil 4.7 | Çilek suyu konsantrelerinin 4°C, 10°C ve 20°C’lerde depolanması süresince toplam polifenol miktarlarındaki değişimler | 40 |
| Şekil 4.8 | Çilek suyu konsantrelerinin farklı sıcaklıklarda depolanması süresince toplam polifenol miktarındaki değişime ilişkin Arrhenius grafiği | 42 |
| Şekil 4.9 | Çilek suyu konsantresinin farklı sıcaklıklarda depolanması süresince askorbik asit miktarındaki azalmalar..... | 44 |
| Şekil 4.10 | Farklı sıcaklıklarda 50 gün süreyle depolanan çilek suyu konsantrelerinde askorbik asit miktarındaki azalmalar | 45 |
| Şekil 4.11 | Çilek suyu konsantrelerinin farklı sıcaklıklarda depolanması süresince askorbik asit miktarındaki değişime ilişkin Arrhenius grafiği..... | 47 |
| Şekil 4.12 | Çilek suyu konsantrelerinin 4°C’de depolanması süresince antioksidan aktivite düzeyindeki değişimler | 49 |
| Şekil 4.13 | Çilek suyu konsantrelerinin 10°C’de depolanması süresince antioksidan aktivite düzeyindeki değişimler | 49 |

| | | |
|------------|--|----|
| Şekil 4.14 | Çilek suyu konsantrelerinin 20°C’de depolanması süresince antioksidan aktivite düzeyindeki değişimler | 50 |
| Şekil 4.15 | Farklı sıcaklıklarda depolanan çilek suyu konsantrelerinin toplam polifenol miktarı ile antioksidan aktivite arasındaki ilişki | 52 |
| Şekil 4.16 | Farklı sıcaklıklarda depolanan çilek suyu konsantrelerinin askorbik asit miktarı ile antioksidan aktivite arasındaki ilişki | 52 |

ÇİZELGELER DİZİNİ

| | | |
|--------------|--|----|
| Çizelge 2.1 | Bazı çilek çeşitlerinin polifenol miktarları | 5 |
| Çizelge 2.2 | Bazı çilek çeşitlerinin askorbik asit miktarları | 11 |
| Çizelge 2.3 | İtalya’da yetiştirilen bazı çilek çeşitlerinin antioksidan aktiviteleri | 18 |
| Çizelge 4.1 | Farklı üretim aşamalarının çilek suyunun briks, pH ve titrasyon asitliği değerleri üzerine etkisi..... | 32 |
| Çizelge 4.2 | Çilek suyu konsantresi üretim aşamalarının toplam polifenol miktarları üzerine etkisi | 34 |
| Çizelge 4.3 | Çilek suyu konsantresi üretim aşamalarında askorbik asit miktarlarındaki değişimler..... | 35 |
| Çizelge 4.4 | Çilek suyu üretim aşamalarında antioksidan aktivitedeki değişimler | 36 |
| Çizelge 4.5 | Farklı sıcaklıklarda depolanan çilek suyu konsantrelerinin briks, pH ve titrasyon asitliğindeki değişimler..... | 38 |
| Çizelge 4.6 | Çilek suyu konsantrelerinin farklı sıcaklıklarda depolanması sırasında polifenollerin parçalanmasına ilişkin kinetik parametreler | 41 |
| Çizelge 4.7 | Çilek suyu konsantrelerinin farklı sıcaklıklarda depolanması süresince toplam polifenol miktarındaki azalmaya ilişkin Arrhenius grafiği için gerekli veriler | 42 |
| Çizelge 4.8 | Çilek suyu konsantrelerinin toplam polifenol miktarındaki azalışa ilişkin varyans analiz çizelgesi | 43 |
| Çizelge 4.9 | Çilek suyu konsantrelerinin farklı sıcaklıklarda depolanması sırasında askorbik asit parçalanmasına ilişkin kinetik parametreler | 46 |
| Çizelge 4.10 | Çilek suyu konsantrelerinin farklı sıcaklıklarda depolanması süresince askorbik asit miktarındaki azalmaya ilişkin Arrhenius grafiği için gerekli veriler | 46 |
| Çizelge 4.11 | Çilek suyu konsantrelerinin 4°C’de depolanması süresince askorbik asit miktarındaki azalmaya ilişkin varyans analiz çizelgesi | 47 |
| Çizelge 4.12 | Çilek suyu konsantrelerinin 10°C’de depolanması süresince askorbik asit miktarındaki azalmaya ilişkin varyans analiz çizelgesi | 48 |
| Çizelge 4.13 | Çilek suyu konsantrelerinin 20°C’de depolanması süresince askorbik asit miktarındaki azalmaya ilişkin varyans analiz çizelgesi | 48 |
| Çizelge 4.14 | Çilek suyu konsantrelerinin 4°C’de depolanması süresince antioksidan aktivite miktarındaki azalmaya ilişkin varyans analiz çizelgesi | 51 |
| Çizelge 4.15 | Çilek suyu konsantrelerinin 10°C’de depolanması süresince antioksidan aktivite miktarındaki azalmaya ilişkin varyans analiz çizelgesi | 51 |

| | | |
|--------------|---|----|
| Çizelge 4.16 | Çilek suyu konsantrelerinin 20°C’de depolanması süresince antioksidan aktivite miktarındaki azalmaya ilişkin varyans analiz çizelgesi | 51 |
|--------------|---|----|

1. GİRİŞ

Askorbik asit (C vitamini) ve polifenoller sağlıklı bir yaşam için gerekli maddelerdir. Günümüzde, askorbik asidin ve polifenollerin miktarca yüksek olduğu bitkisel ürünlerin tüketimi hızla artmaktadır. Bunun başlıca sebepleri, askorbik asit ve polifenollerin antioksidan aktivite göstererek başta kanser olmak üzere; kalp ve damar rahatsızlıklarının da bulunduğu pekçok hastalığı engelleyici ve yaşlanmayı geciktirici etkilerinin olmasıdır. Çilek; oldukça yüksek miktarda askorbik asit ve polifenolik madde içeren bir meyvedir. Bu nedenden dolayı; çileğe ve bu değerli üründen elde edilen meyve sularına olan ilgi gün geçtikçe artmaktadır.

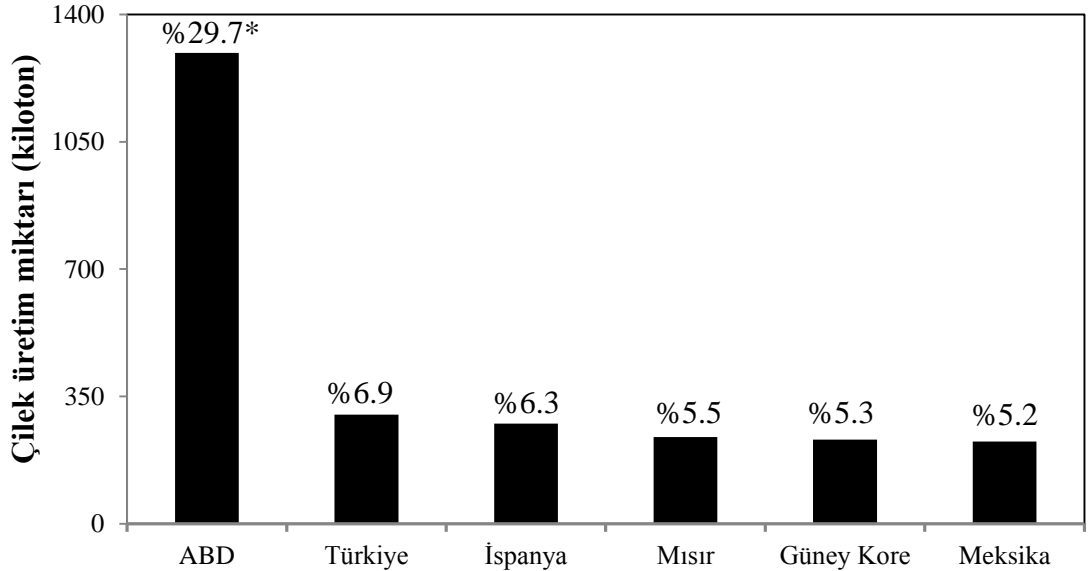
Bu çalışmanın amacı; çilek suyunun üretim aşamaları ile çilek suyu konsantresinin depolanması sürecinde, toplam polifenol ve askorbik asit miktarlarında meydana gelen değişimin belirlenmesi ve muhtemel değişimlerin antioksidan aktivite ile olan ilişkisinin ortaya konulmasıdır. Meyve suyu endüstrisinde; çilek sularının çilek suyu konsantresinden üretilmesi ve bu konsantrelerin yıl boyunca depolanıp ihtiyaç halinde meyve suyuna işlenmesi nedeniyle; üç farklı sıcaklıkta (4°C, 10°C, 20°C) depolama boyunca; çilek suyu konsantrelerinin askorbik asit, toplam polifenol miktarları ve antioksidan aktivitelerindeki değişimleri de incelenmiştir.

Çalışmadan elde edilen sonuçlar; meyve suyu üretim aşamalarının (presleme, enzimasyon ve durultma) toplam polifenol madde ve antioksidan aktivite değerleri üzerine önemli bir etkisinin olmadığını; ancak askorbik asit miktarlarında bir miktar azalışa neden olduğunu göstermiştir. Buna karşın; depolama sıcaklığının artışına bağlı olarak polifenol madde ve askorbik asit miktarlarının parçalanma hızının arttığı belirlenmiştir. Çilek sularındaki antioksidan aktivite üzerine; askorbik asit ve polifenollerin etkili olduğunu gösteren bu çalışmanın uygulamaya önemli katkılar sağlaması umulmaktadır.

2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ÖZETLERİ

2.1 Dünya ve Ülkemizde Çilek Üretimi (*Fragaria x ananassa* Duch.)

Çilek meyvesi (*Fragaria x ananassa* Duch.), ilkbaharda hiçbir meyvenin bulunmadığı zamanlarda olgunlaşması ve tüketici tarafından tercih edilmesi ve ülkemizde tarımı en kârlı olan meyvelerin başında gelmesi nedenleriyle, üreticilerin en çok tercih ettiği meyvelerden birisidir (Anonim 2003). Önemli bir ılıman iklim meyvesi olan çilek; genellikle ilkbahar ve yaz aylarında pazarlanır ve üzüksü meyveler grubunda yer alır. Ülkemizde; özellikle 2005–2010 yılları arasında önemli düzeyde (% 50’lik) artış gösteren çilek üretimi; 2010 yılında 11679 h alanda 300000 tona ulaşmıştır (Anonim 2012). Bu üretim miktarı ile ülkemiz dünya çilek üretiminde ikinci sırada yer alırken; ABD, İspanya, Mısır, Güney Kore ve Meksika dünyada en fazla çilek üretiminin yapıldığı diğer ülkelerdir (FAO 2010, Şekil 2.1). 2010 verilerine göre dünya çilek üretimi yaklaşık 4.4 milyon ton’dur ve ülkemiz bu üretimin % 6.9’unu karşılarken, en önemli çilek üreticisi ABD ise dünya çilek üretiminin % 29.7’sini karşılamaktadır (FAO 2010).



Şekil 2.1 Dünyadaki önemli çilek üreticisi ülkelerin çilek üretim miktarları ve dünya çilek üretimindeki payları (FAO 2010)

*Grafik üzerinde verilen % değerler, ülkelerin dünyadaki çilek üretim oranlarını göstermektedir.

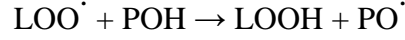
Ülkemizde hemen hemen her bölgede yetişen çilek, özellikle Akdeniz ve Ege kıyılarında yoğun olarak yetiştirilmektedir (Anonim, 2003). Genellikle taze meyve olarak tüketilmesine karşın, son yıllarda bu değerli üründen elde edilen meyve suyuna olan ilgi oldukça artmıştır. Çilek, antosiyanin pigmentlerinden kaynaklanan çekici görünümünün yanında, aroması ve içerdiği önemli düzeydeki antioksidan aktivite nedeniyle de çok tercih edilen bir meyvedir. Çileğin antioksidan aktivitesinin başlıca kaynağı, içerdiği polifenoller ve askorbik asittir.

2.2 Polifenoller

Bir veya daha fazla sayıda hidroksil grubunun bağlanmış olduğu bir benzen halkası içeren bileşikler grubuna “polifenoller” denir. Meyve ve sebzelerde genellikle az miktarda bulunan ve fakat bunların işlenmelerinde değişik sorunlara neden olan önemli bileşim öğelerindedir. Polifenollerin önemli bir bölümü, bu ürünlerin lezzetinin oluşmasında, özellikle ağızda buruk bir tat bırakmasında etkilidir. Polifenoller, bitkiler aleminde yaygın olarak bulunan ikincil metabolitlerin büyük bir grubunu oluşturup, hidroksil gruplarının sayısı ve pozisyonuna göre “fenolik asitler” ve “flavonoidler” olmak üzere iki ana gruba ayrılırlar. Fenolik asitler; a) sinamik asitler (veya hidroksisinamik asitler), ve b) benzoik asitler (veya hidroksibenzoik asitler) olmak üzere iki gruptan oluşmaktadır. Flavonoidler ise; a) antosiyanidinler, b) flavon’lar ve flavonol’lar, c) flavonon’lar, d) kateşinler ve löykoantosiyanidinler, ve e) proantosiyaninler olmak üzere beş gruptan oluşmaktadır (Cemeroğlu 2009).

Polifenollerin en yaygın grubu $C_6-C_3-C_6$ flavon iskeleti üzerine kurulmuş olan flavonoidlerdir. Doğada 400'den fazla flavonoid tanımlanmış olup, halka yapılarına göre; flavonoller, flavonlar, flavanonlar, flavanonol, kateşinler, antosiyanidinler ve isoflavonoidler gibi isimler almaktadırlar (Koca ve Karadeniz 2005). Flavonoidler, serbest radikalleri bağlayarak, onları etkisiz hale getirirler. Örneğin, flavonoidlerin lipid oksidasyonu üzerindeki etkileri, peroksi radikalleriyle reaksiyona girmeleri sonucunda elektron transferi yolu ile hidroksil ve süperoksit radikallerini bağlamalarıyla ilişkilidir (Şekil 2.2) (Koca ve Karadeniz 2005). Bununla birlikte; C vitaminine göre 10–30 kat daha yüksek antioksidan kapasiteye sahip olan polifenoller (Lu ve Foo 2000), singlet

oksijen ve peroksi radikallerini bağlayarak, C vitamininin antioksidan aktivitesinin ve vücuttaki etkinliğinin artırmasına da yardımcı olmaktadır (Gardner vd. 2000).



Şekil 2.2 Polifenollerin antioksidan mekanizması (Fraga vd. 2010)

Polifenollerin göstermiş oldukları antioksidan etki nedeniyle; aralarında, kalp ve damar rahatsızlıklarının yanı sıra, kanser ve diyabet gibi hastalıkların da bulunduğu pek çok hastalığı önleyici etki gösterdiği ve yaşlanmayı geciktirme gibi olumlu etkiler yarattığı düşünülmektedir (Abdille vd. 2005, Seeram vd. 2006). Ayrıca, polifenollerin sahip oldukları antimikrobiyel ve antioksidan aktiviteleri, onları gıdaların muhafazasında bu etkileri sağlamak amacıyla kullanılan ve aynı zamanda sağlık endişelerine neden olan sentetik gıda katkı maddelerine alternatif doğal bileşikler haline de getirmiştir (Madhavi vd. 1996).

2.2.1 Çilek ve ürünlerindeki polifenol miktarı ve bunlar üzerine etkili faktörler

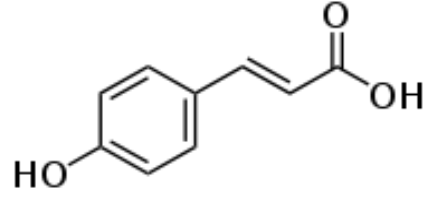
Birçok meyve ve sebze olduğu gibi, çileklerin içerdiği toplam fenolik madde miktarları da çeşide bağlı olarak önemli düzeyde değişiklik göstermekte olup; yapılan çalışmalar çileklerdeki polifenol miktarının 243–2900 mg GAE/kg arasında değiştiğini göstermektedir (Çizelge 2.1). Özellikle A.B.D.’de yetişen çilek çeşitlerindeki polifenol miktarının (1830–2900 mg GAE/kg), önemli polifenol kaynakları olarak bilinen; beyaz üzüm (950 mg GAE/kg, Cielsik vd. 2006), erik (2000 mg GAE/kg, Cielsik vd. 2006), portakal (2170 mg GAE/kg, Cielsik vd. 2006), elma (660–2110 mg GAE/kg, Vrhovsek vd. 2004, Badr ve Mahmoud 2011) ve kividenden (2730 mg GAE/kg, Cielsik vd. 2006) daha yüksek; buna karşın, siyah havuçtan (3000 mg GAE/kg, Khandare vd. 2011) daha düşük olduğu görülmektedir.

Çizelge 2.1 Bazı çilek çeşitlerinin polifenol miktarları

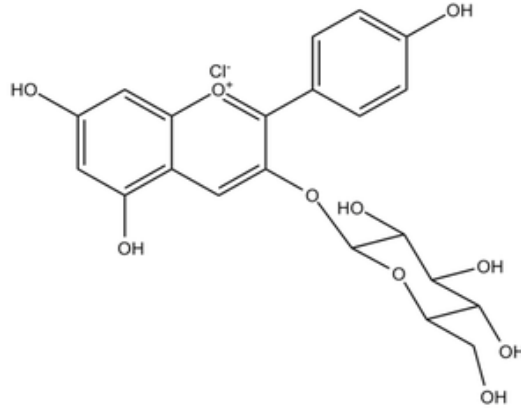
| Çeşit | Miktar (mg GAE/kg) | Yetiştirildiği Yer | Kaynak |
|---------------|------------------------|-----------------------|------------------------------|
| Earligow | 2900 | A.B.D | Meyers vd. (2003) |
| Evangeline | 2720 | “ | “ |
| Annapolis | 2550 | “ | “ |
| Sparkle | 2450 | “ | “ |
| Sable | 2250 | “ | “ |
| Mesabi | 2200 | “ | “ |
| Jewel | 2050 | “ | “ |
| Allstar | 1830 | “ | “ |
| Jewel | 2240 | “ | Shin vd. (2007) |
| Senga Sengana | 243 | Polonya | Oszmianski ve Wojdylo (2009) |
| Kent | 290 | “ | “ |
| Elgat | 290 | “ | “ |

Genellikle taze meyve olarak tüketilen çilek; meyve suyu, nektar, püre, meyve suyu konsantresi ve reçel gibi ürünlere de işlenmektedir. Çileklerdeki polifenol miktarı; meyve çeşidi dışında, çilek ürünleri üretimi sırasında uygulanan proseslere ve depolama sıcaklık-süresine bağlı olarak da değişiklik göstermektedir. Çilek suyu ve nektarı üretim aşamalarının toplam polifenol miktarı üzerine etkisinin incelendiği bir çalışmada, çileklerin toplam polifenol miktarlarında; presleme işleminin %39, pastörizasyon işleminin ise % 28 oranında azalmaya neden olduğu bildirilmiştir (Klopotek vd. 2005). Yine aynı çalışmada, santrifüj (% 13) ve filtrasyon (% 17) işlemlerinin de polifenol miktarında azalmaya neden olduğu belirlenmiştir. Pastörizasyon, santrifüj, filtrasyon ve reçel üretim işlemlerinin (% 16, Ngo vd. 2006) aksine; çilek püresi üretimi sırasında yüksek basınçta (600 MPa) uygulanan presleme işlemi ise; toplam fenolik madde miktarında %10 artışa neden olduğu ortaya konulmuştur (Patras vd. 2011).

Farklı sıcaklıklarda (0°C, 5°C ve 10°C) 14 gün depolama işleminin çileğin polifenol miktarı üzerine etkisinin incelendiği çalışmada ise; 5°C ve 10°C’de depolanan örneklerin toplam polifenol miktarında sırasıyla % 28 ve % 55 artış gözlemlenirken, 0°C’de depolanan örneklerin toplam polifenol miktarında ise, istatistiksel değişiklik görülmediği ifade edilmiştir (Ayala-Zavala vd. 2004).



Şekil 2.3 *p*-kumarik asit (Seeram vd. 2006)

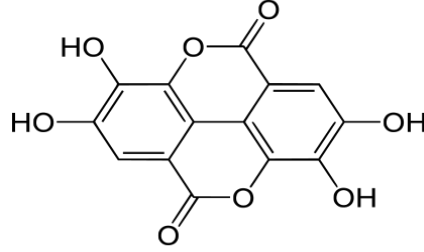


Şekil 2.4 Pelargonidin-3-glukozit (Seeram vd. 2006)

2.2.2 Çileklerdeki polifenol dağılımı ile çilek ve ürünlerinde ellajik asit miktarı üzerine etkili faktörler

Üretim ve depolama sırasında; çilek ürünlerinin toplam polifenol miktarında meydana gelen kayıpların düzeyi; çilekte bulunan her bir fenolik maddenin bu işlemlere karşı gösterdiği stabilitenin farklı olması nedeniyle, meyvedeki polifenollerin dağılımına son derece bağlıdır. Çilekte; önemli miktarda, hidroksibenzoik asitler [gallik ve ellajik asit (Şekil 2.4)], hidrosinamik asitler (*p*-kumarik asit, Şekil 2.3), hidrolize olabilen tanenler (ellagitanenler), flavonoller (kuersetin, kamferol ve mirisetin), flavan-3-oller (kateşin ve epikateşinler) ve antosiyaninler (pelargonidin-3-glukozit, Şekil 2.5) bulunmaktadır (Seeram vd. 2006). Ancak; insan sağlığı üzerine olumlu etkileri nedeniyle; çilekteki polifenoller içerisindeen önemlisinin ellajik asit olduğu bildirilmektedir (Hakkinen vd.1999). Ellajik asidin antioksidan, antikanserojenik ve antimutajenik etkilerinin olduğu belirtilmektedir. (Meyer vd. 1997, Aviram vd. 2000, Vatterm vd. 2005, Huetz vd. 2005, Papoutsis vd. 2005). Priyadarsini vd. (2002) ellajik asidin serbest radikalleri etkisiz

hale getirmesi nedeniyle oksidatif bozukluklara ve bunların neden olduğu kanser başta olmak üzere çeşitli hastalıklara karşı organizmayı koruduğunu belirtmiştir.



Şekil 2.5 Ellajik asit (Aaby vd. 2007)

“Senga Sengana” çilek çeşidinde yapılan araştırmada; “37 mg/100 g örnek” düzeyinde bulunan toplam fenolik asit miktarının “35.5 mg/100 g örnek” kadarını (% 95) tek başına ellajik asidin oluşturduğu bildirilmiştir (Hakkinen ve Törrönen 2000). Ancak; toplam polifenol miktarında olduğu gibi, ellajik asit miktarı da çileğin çeşidine bağlı olarak değişmektedir. Örneğin; Brezilya’da 7 farklı çilek çeşidi üzerine yapılan bir çalışmada; ellajik asidin toplam polifenol miktarının % 7’si ile % 24’ü aralığında değiştiği saptanmıştır (Pinto vd. 2008). Buna rağmen; Kuzeybatı Polonya’da yetiştirilen 6 farklı çilek çeşidinin Brezilya’da yetişen çeşitlerden daha yüksek miktarda ellajik asit içerdiği ve ellajik asit miktarının “25 mg/100 g örnek” (toplam polifenol miktarının % 24’ü) ile “56 mg/100 g örnek” (toplam polifenol miktarının % 67’si) arasında değiştiği bildirilmiştir (Skupien ve Oszmianski 2004).

Çileklerde bulunan ellajik asit miktarı üzerine etkili olan diğer bir faktör de hasat zamanıdır. Ancak; literatürde hasat zamanının çileklerdeki ellajik asit miktarı üzerine etkisi konusunda çelişkili sonuçlar yer almaktadır. Hasat zamanının etkisini incelemek amacıyla; iki farklı çilek çeşidinin üç farklı olgunlaşma periyodunda alınan örneklerde yapılan bir çalışmada, yarı olgun çilek çeşitlerinde polifenol ve ellajik asit miktarlarının olgun çileklere oranla sırasıyla % 30 ve % 134 daha yüksek olduğu belirtilmiştir (Pineli vd. 2011). Bu nedenle, çileklerin yarı olgun dönemde hasat edilmesi önerilmiştir. Buna karşılık olarak, Williner vd. (2003) ise olgunlaşmamış çilek örneklerindeki ellajik asit miktarlarının yarı olgun ve tam olgun çileklere göre daha fazla olduğunu belirtmiştir.

Bu durumun çalışmada kullanılan çeşitlerin ve yıllara bağlı iklim koşullarının farklı olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Çileklerin ellajik asit miktarı üzerine hasat zamanının etkisi konusunda olduğu gibi, farklı meyve ürünlerinin üretimi sırasındaki ellajik asit miktarında meydana gelen değişimler konusunda da çelişkiler söz konudur. Örneğin, Zafrilla vd. (2011) ahududu reçeli üretimi süresince sıcaklığın yükselmesine bağlı olarak ellajik asit içeriğinin 2.5 kat arttığını bildirirken; Hakkinen vd. (2000) ise çilek reçeli üretimi sırasında ellajik asit miktarında % 20 azalma olduğunu bildirmiştir. Yapılan bazı çalışmalarda da bazı meyvelerin işlenmiş ürünlerinde taze meyveye oranla daha fazla ellajik asit içerdiği görülmüştür. Örneğin, Gil vd. (2000) narların meyve suyuna işlenmesi ile ellajik asit içeriğinin 2.5 kat arttığını belirtmektedir. Oszmianski ve Wojdylo (2009), çilek püresi, berrak çilek suyu ve bulanık çilek suyu üzerine yaptığı araştırmada, Senga Sengana çeşidinden elde edilen pürede taze çileğe oranla 8, berrak çilek suyunda 2.5, bulanık çilek suyunda ise 2.2 kat düzeyinde ellajik asit miktarında artış olduğunu bildirmiştir. Depektinizasyon işleminin uygulanması sonucu olarak hücre duvarının parçalanması ve açığa çıkan ellajik asidin bu sonuçlara etki ettiği bildirilmiştir. Buna rağmen, böğürtlende -20°C 'de dondurma işlemi (% 11 azalma), ve donmuş halde 12 ay depolama (% 22 azalma), çileklerde -20°C 'de 9 ay depolama (% 37.5 azalma, Hakkinen vd. 2000) ve reçele işleme (% 20 azalma) gibi prosesler sonunda ellajik asit miktarında azalmaların olduğu bildirilmiştir (De Ancos vd. 2000).

2.2.3 Polifenol miktarındaki azalışın temel nedenleri

Yukarıda da değinildiği gibi, çileklerin hasat, depolama ve ürüne işlenmesi sırasında polifenol içeriğinde değişiklikler meydana gelmektedir ve bu işlemler sırasında polifenol içeriğinde meydana gelen azalmanın temel nedeni polifenollerin enzimatik ve enzimatik olmayan oksidasyonudur. Polifenol oksidazlar (PFO enzimleri), oksidoredüktaz grubuna giren enzimlerdir ve substratları polifenollerdir. Özellikle bitkiler âleminde yaygın olarak bulunan PFO'lar, substratlarını oksijen eşliğinde esmer renkli bileşiklere oksitlemektedirler. Bu olay gıda teknolojisinde enzimatik esmerleşme olarak da bilinmektedir (Godfrey ve West 1996).

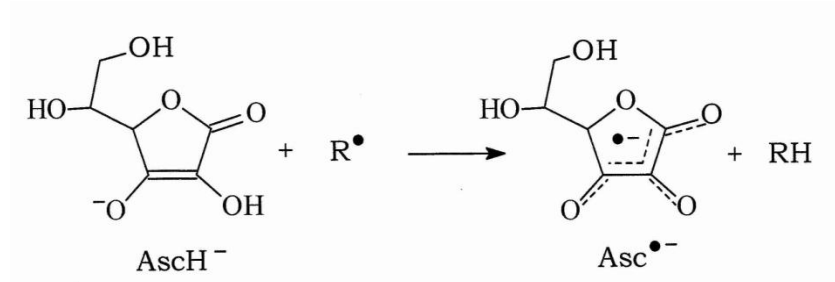
Meyve ve sebzelerde, PFO enzimlerinin polifenollerle reaksiyonu son derece azdır. Çünkü enzim ve substratlar hücrenin farklı kısımlarında yer alır. PFO enzimlerinin bir kısmı sitoplazmada serbest halde bulunurken, büyük bir kısmı ise hücrenin tilakoid ve kloroplast gibi unsurlarında, membrana bağlı olarak bulunur. Hasat, taşıma ve işleme sırasındaki etkiler ve uygulanan işlemlerle hücre ve doku bütünlüğü bozulmaktadır. Bu sayede, PFO enzimleri polifenollerle ve havadaki oksijen ile bir araya gelmekte ve polifenollerin parçalanmasına neden olmaktadır (Muchuweti vd. 2006).

Polifenoller, proses aşamaları ve süresinden de etkilenmektedirler. Çilekteki PFO enzimlerinin optimum pH'sı 3.0–8.0 ve sıcaklığı ise 4–70°C arasındadır (Chisari vd. 2007). PFO enzimleri 75°C'nin üzerinde inaktive olurlar. Pastörizasyon gibi ısı işlemlerle PFO enzimi de inaktive olduğu için, polifenoller pastörizasyonla korunmaktadır (Yemenicioğlu vd. 1997). Yapılan bir araştırmaya göre, dondurarak (–18°C'de) depolama (7 ay), çileğin PFO aktivitesinin azalmasına (% 53) neden olmaktadır (Gössinger vd. 2009).

2.3 Askorbik Asit (C vitamini)

Kimyasal adı askorbik asit olan bu vitamin, cilt ve bağ dokularının önemli bileşikleri olan proteinlerin ve kollagenin normal oluşumu için gereklidir. Özellikle turuncu meyveleri başta olmak üzere, çeşitli sebzelerde bol miktarda, hayvansal ürünlerde ise; sadece süt ve ciğerde, fakat düşük düzeyde bulunmaktadır. Askorbik asit, güçlü antioksidan özelliğe sahip ve insan sağlığı için gerekli vitaminlerdendir (Kalt vd. 1999). Eksikliğinde, kapillar duvarların kırılabilirliği, dişlerin gevşemesi ve eklem hastalıkları görülür (Cemeroğlu 2009). DNA'ya zarar veren serbest radikalleri indirgememesinin yanında (Fraga vd. 1991) katarakta neden olan oksidanları etkisiz hale getirmekte (Mares-Perlman 1997) ve hücreli faaliyet bozukluklarını da önlemektedir (Lehr vd. 1995). Antioksidan özellikleri çok yönlü olup, lipid oksidasyonunu 3 farklı mekanizma ile önlemektedir. Bu mekanizmalar; (1) serbest radikal ve reaktif oksijen türlerini bağlayarak oksidasyona duyarlı bileşikleri korumak, (2) daha az reaktif olan semidehidroaskorbik asit ve dehidroaskorbik asit radikale dönüşmek suretiyle oksijen ve karbon merkezli radikalleri indirgemek ve (3) bazı antioksidanları rejenere etmektir

(Koca ve Karadeniz, 2005). Ayrıca, askorbik asit E vitamini ile birlikte tokoferoksil adı verilen serbest radikali vücutta etkisiz hale getirmekte (Anonim 2012) ve vücuda zarar veren süperoksit ($O_2^{\bullet-}$) ve hidroksil radikalleri (OH^{\bullet}) ile işleme girerek onların etkilerini azaltmaktadır (Şekil 2.6)



Şekil 2.6 C vitamininin antioksidan mekanizması (Hossain ve Asada 1985)

Askorbik asit çok güçlü bir antioksidan olmasının yanında, antosiyanin içeren meyve ürünlerinin renkleri üzerine de önemli etkiye sahiptir. Antosiyanin; birçok meyvenin parlak pembe-kırmızı-viyole-mor renginden sorumludur. Askorbik asit ise, meyve ürünlerinde; polifenoller grubunda yer alan bu pigmentlerin parçalanmasına neden olmaktadır (Poei-Langston ve Wrolstad 1981). Örneğin, nar sularına zenginleştirme amacıyla eklenen askorbik asit; antosiyanin kaybını hızlandırmaktadır (Marti vd. 2001). Aslında; askorbik asit doğrudan antosiyaninleri parçalamamakta, askorbik asidin parçalanma ürünleri (dehidroaskorbik asit, furfural ve hidrojen peroksit (H_2O_2)) antosiyanin parçalanmasına neden olmaktadır (Sondheimer ve Kertesz 1952, Meschter 1953).

2.3.1 Çilek ve ürünlerindeki askorbik asit miktarı ve bunlar üzerine etkili faktörler

Yapılan çalışmalar; çilek, çilek suyu ve ürünlerinin yüksek miktarda askorbik asit içerdiğini göstermiştir. Nitekim, 100 g çilek günlük C vitamini ihtiyacını (60 mg/gün) tek başına karşılayabilmektedir (Carr ve Frei 1999). Askorbik asit, tüm meyve ve sebzelerde olduğu gibi çilekte de özellikle çeşide ve iklim koşullarına bağlı olarak değişmektedir ve yapılan çalışmalar çileğin askorbik asit miktarınının 314–1120 mg/kg aralığında değiştiğini göstermektedir (Çizelge 2.2). Literatürde, ülkemizde yetişen çilek

çeşitlerinin askorbik asit miktarlarının belirlendiği bir çalışmaya rastlanılmamıştır. Ancak; Brezilya ve Polonya’da yetişen çilek çeşitlerindeki askorbik asit miktarının, önemli askorbik asit kaynağı olduğu bilinen portakal (460 mg/kg, Proteggente vd. 2002), greyfurt (520 mg/kg, Proteggente vd. 2002), limon (420 mg/kg, Szeto vd. 2002) ve kividen (520 mg/kg, Szeto vd. 2002) daha yüksek olduğu görülmektedir.

Çizelge 2.2 Bazı çilek çeşitlerinin askorbik asit miktarları

| Çeşit | Miktar (mg/kg) | Yetiştirildiği Yer | Kaynak |
|---------------|----------------|--------------------|------------------------------|
| Piadade | 1120 | Brezilya | Pinto vd. (2008) |
| Toyonoka | 970 | “ | “ |
| Dover | 930 | “ | “ |
| Sweet Charlie | 730 | “ | “ |
| Camp Dover | 710 | “ | “ |
| Oso Grande | 650 | “ | “ |
| Camarosa | 650 | “ | “ |
| Camino Real | 465 | “ | Pineli vd. (2011) |
| Oso Grande | 314 | “ | “ |
| Elsanta | 870 | Polonya | Skupien ve Oszmianski (2004) |
| Elgat | 859 | “ | “ |
| Dukat | 840 | “ | “ |
| Senga | 780 | “ | “ |
| Kent | 540 | “ | “ |

Askorbik asit miktarı üzerine etkili diğer bir faktör olan hasat zamanının etkisinin incelendiği bir çalışmada, Oso Grande ve Camino Real çeşitlerinin askorbik asit içeriğinin yarı olgun örneklerde olgunlaşmamış örneklere göre sırasıyla, 2 ve 1.6 kat daha fazla olduğu, ancak; olgun dönemde sırasıyla % 14 ve % 49 oranında azalma meydana geldiği bildirilmiştir (Pineli vd. 2011). Buna karşın, Kafkas vd. (2006) ise, çileklerin olgunlaşma periyodunda C vitamini içeriğinin devamlı olarak yükseldiğini bildirmiş ve bu durumun çileklerin çeşidine bağlı olarak değişebileceğini belirtmiştir.

Çileklerdeki askorbik asit miktarı; meyve çeşidi ve hasat zamanı dışında, çilek ürünleri üretimi sırasında uygulanan proseslere ve depolama sıcaklık-süresine bağlı olarak da değişiklik göstermektedir. Çilek püresi üretimi sırasında yüksek basınçta (400 MPa, 10°C, 70 s) uygulanan presleme işlemi askorbik asit miktarında % 9 oranında azalmaya neden olmuştur (Patras vd. 2009). Benzer şekilde; ozon uygulamasının (% 7.8 w/w, 10

dk) da ilek suyundaki C vitamini üzerine olumsuz etkide bulunduğu ve C vitamini içeriğini % 86 oranında düşürdüğü bildirilmiştir (Tiwari vd. 2009). Bununla birlikte; ilek suyunun üretim aşamaları da C vitamini üzerine doğrudan etki göstermektedir. ilek suyu üretimi sırasında askorbik asit miktarında meydana gelen en önemli kayıp, pastörizasyon aşamasında (% 35) belirlenmiştir (Klopotek vd. 2005). Bununla birlikte, bu çalışmada presleme (% 21), filtrasyon (% 16) ve santrifüj  (% 14) işlemlerinin de askorbik asit miktarında önemli düzeyde azalmaya neden olduğu da ortaya konuşmuştur. Bu azalmaların; askorbik asidin dehidroaskorbik aside dönüşmesi sonucunda meydana geldiği bildirilmektedir (Klopotek vd. 2005).

Askorbik asidin sıcaklığa karşı duyarlı olduğu ve yüksek sıcaklıklarda depolanan ürünlerde askorbik asidin hızla parçalandığı bilinmektedir (Saguy vd. 1978). Derossi vd. (2010); 5°C, 10°C ve 25°C’de 7 gün depolanan ilek sularındaki C vitamininin değişimini incelediği çalışmalarında; C vitamini düzeyinin; 25°C’de % 90, 10°C’de % 34 ve 5°C’de ise % 20 oranında azaldığını saptamıştır. Benzer bir çalışmada ise, depolama sıcaklığı yanında bağıl nemin de C vitamini üzerine etkisi incelenmiş ve 20°C’de depolanan çilekte 2. gün sonunda C vitamini içeriğinin %20 oranında azaldığı, ancak bağıl nemin herhangi bir etkisinin bulunmadığı bildirilmiştir (Shin vd. 2007). ilek reelinde yapılan bir çalışmada ise, 4°C ve 15°C’de 28 gün boyunca depolanan reelin C vitamini içeriğinde sırasıyla % 50 ve % 70 oranında azalma meydana geldiği ve 4°C’ye göre 15°C’de depolanan reeldeki askorbik asidin parçalanma hızınının 2.2 kat daha fazla olduğu bildirilmiştir (Patras vd. 2011).

Genel olarak, askorbik asitteki en büyük kayıpların ısıl işlemler sırasında meydana geldiği bilinse de, dondurma işlemi sırasında da askorbik asit içeriğinde önemli kayıplar olduğu da saptanmıştır. Örneğin, dondurulmuş ilekte C vitamini değişiminin incelendiği çalışmada, 3 farklı sıcaklıkta (–12°C, –18°C ve –24°C) 90 gün depolama sonucunda sırası ile % 64, % 11 ve % 6 oranında azalma meydana geldiği bildirilmiştir (Sahari vd. 2004).

2.3.2 Askorbik asit miktarındaki azalışın temel nedenleri

Askorbik asidin bozunması hem aerobik hem de anaerobik olarak gerçekleşebilir ve bu durum; oksijen (Rassis ve Saguy, 1995), ısı (Leskova vd. 2006), ışık (Zee vd. 1991), depolama sıcaklığı ve depolama süresi (Klimczak vd.2007) gibi faktörlere bağlıdır. Ayrıca, enzim, pH, ortamdaki şeker konsantrasyonu, askorbik asidin dehidroaskorbik aside oranı gibi faktörler de askorbik asidin parçalanmasına neden olan diğer önemli faktörlerdir (Mehmood vd. 2008).

Askorbik asidin çeşitli izomerleri vardır. Bu izomerlerden en önemlisi L-askorbik asit olup, bu izomerinin biyolojik aktivitesi vardır. L-askorbik asit kolaylıkla ve geri dönüşümlü olarak L-dehidroaskorbik aside okside olur. Oksidasyon ürünü olan L-dehidroaskorbik asit de C vitamini aktivitesine sahiptir. Ancak, L-dehidroaskorbik asit, daha sonraki bir ileri aşamada, L-diketoglukonik aside (2,3-diketoglukonik asit) geri dönüşsüz olarak parçalanır. L-diketoglukonik asit en sonunda furfural'a kadar parçalanmaktadır. Furfural polimerize olarak esmer bileşikler oluşturduğu gibi, amino asitlerle reaksiyona girerek enzimatik olmayan esmerleşme olaylarına da katılmaktadır. Böylece, enzimatik ve enzimatik olmayan renk esmerleşmelerine karşı kullanılan askorbik asidin, elverişsiz koşullarda özellikle yüksek sıcaklıklarda, esmerleşmelere neden olabileceği de bilinmektedir (Cemeroğlu 2009).

Askorbik asidin düşük sıcaklıkta dahi hızlı bozunmasının nedeni oksijenin çözünürlüğünün sıcaklıkla ters orantılı olarak artması ve askorbik asit oksidasyonunu arttırması olarak düşünülmektedir. Yüksek depolama sıcaklıklarında hızlı bozunmasının nedeni ise, enzimlerin optimum çalışma sıcaklığının yaklaşık 30°C olması ve askorbik asidin enzimatik oksidasyon sonucu bozunması olarak düşünülmektedir (Özyurt vd. 2011).

2.4 Antioksidan Aktivite

Canlılar yaşamsal faaliyetleri devam ettirebilmeleri için enerjiye gereksinim duymaktadırlar. Bu enerji, glukoz ve yağ asitleri gibi moleküllerin oksidasyonu ile elde

edilmektedir. Ancak, oksidasyon reaksiyonları sonucunda reaktif oksijen formları (ROS) olarak adlandırılan, aralarında kanser ve kardiyovasküler hastalıkların da bulunduğu birçok kronik hastalığın başlamasına neden olan ve yapısında oksijen içeren serbest radikaller oluşmaktadır. Bu serbest radikaller, DNA'ların ve proteinlerin zarar görmesine neden olmaktadır (Murthy vd. 2002).

Oksijen tüketen organizmaların tümünde; lipid, protein ve DNA gibi biyolojik moleküllerin oksidasyonunu önleyen enzimatik veya enzimatik olmayan çeşitli antioksidan bileşikler bulunmaktadır. Süperoksit dismutaz (SOD), glutatyon peroksidaz (GSHPx) ve katalaz en önemli antioksidan enzimlerdir. Enzimatik olmayan antioksidan bileşikler ise; başta askorbik asit, E vitamini, karotenoidler, polifenoller olmak üzere, indirgenmiş glutatyon, albumin, seruloplazmin ve ferritinden oluşmaktadır (Guo vd. 2003).

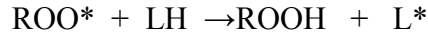
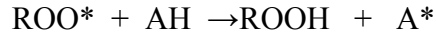
Genel olarak, bu antioksidanlar aşağıda belirtilen bir ya da birkaç yolla oksidanları etkisiz hale getirirler;

- 1- Toplayıcı Etki (Scavenging): Oksidanları daha zayıf yeni bir moleküle dönüştürerek etkisizleştirir. Antioksidan enzimler ve moleküller bu yolla etki eder.
- 2- Bastırıcı Etki (Quenching): Oksidanlara bir hidrojen aktararak inaktive etmesine denir. Vitaminler ve flavonoidler bu şekilde etki eder.
- 3- Zincir reaksiyonlarını kırma etkisi (Chain Breaking): Hemoglobin, seruloplazmin ve ağır metaller oksidanları kendilerine bağlar ve inaktive eder.
- 4- Onarma etkisi (Repair): Oksidatif hasar görmüş biyomolekülleri onarırlar.

Belirtilen bu yollar arasından; polifenoller, serbest radikalleri bağlamak, metallerle kelat oluşturmak ve lipoksigenaz enzimini inaktive etmek suretiyle antioksidan etki göstermektedir (Frankel, 1999). Buna karşın; askorbik asit, E vitamini ile provitamin A

aktivitesi gösteren β -karoten, oksijenin reaktif formlarını inaktive etmek suretiyle bu etkiyi göstermektedir.

Antioksidan aktivitenin belirlenmesi amacıyla birçok yöntem bulunmaktadır. Bu yöntemlerin bir bölümü hidrojen atomu transferi (HAT) reaksiyonuna dayanmakta, diğer bir bölümü ise elektron transferi (ET) yöntemine dayanmaktadır (Huang vd. 2005). HAT'ne dayalı antioksidan aktivite ölçüm yöntemlerinde; antioksidan (AH) ve substrat, yani lipit (LH), azo bileşiklerinin parçalanması ile oluşan peroksi radikalleri için yarışmaktadır (Apak vd. 2007). Bu reaksiyonlar eşitlik olarak aşağıda verilmiştir.



HAT'ne dayalı yöntemler arasında; oksijen radikal absorban kapasitesi (ORAC) ile toplam radikal tutma antioksidan parametresi (TRAP) yöntemleri bulunmaktadır.

ET'ne dayalı yöntemler ise, antioksidan tarafından indirgenen oksidanın renginde meydana gelen değişimleri ölçmektedir. Renkteki değişim ile antioksidan aktivite arasında bir bağ kurulmaktadır (Apak vd. 2007). ET'ne dayalı yöntemler arasında; troloks eşdeğer antioksidan kapasitesi (ABTS/TEAC), difenil-1-pikrilhidrazil radikal tutma kapasitesi (DPPH), ferrik iyon indirgeme antioksidan parametresi (FRAP) ve N,N-dimetil-p-fenilendiamin analizi (DMPD) yöntemleri bulunmaktadır.

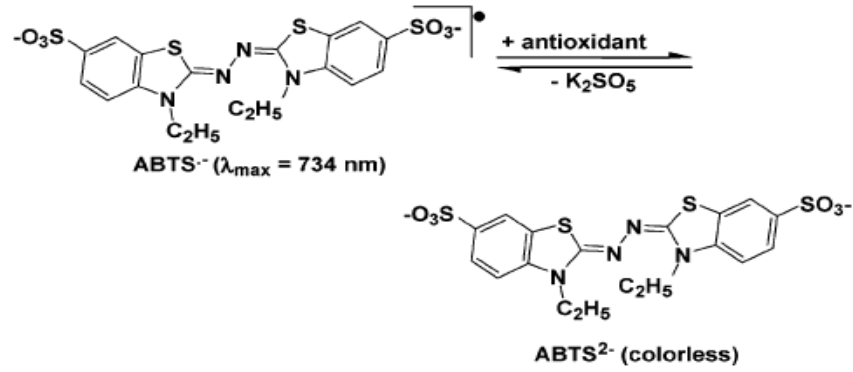
Gıdalarda kullanılan ET'ne dayalı antioksidan aktivite ölçümlerinden bazılarını aşağıda kısaca değinilmiştir.

2.4.1 Antioksidan aktivite ölçüm metodları

2.4.1.1 ABTS/TEAC metodu

En çok kullanılan antioksidan aktivite ölçüm metodlarından biridir. Bu yöntem, ABTS'nin oksidasyonu sonucu oluşan ABTS^{*+} radikal çözeltisi üzerine, antioksidan içeren örneğin

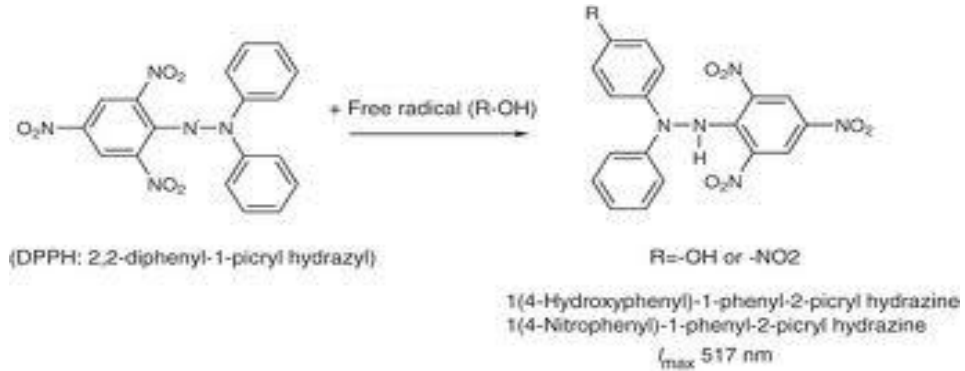
eklenmesi sonucu radikalin indirgenmesi ve oluşan mavi/yeşil renkli $ABTS^{+\bullet}$ radikalinin renginin 600–750 nm dalga boyunda belirlenmesi ilkesine dayanmaktadır. Reaksiyon sonucu harcanan $ABTS^{+\bullet}$ miktarı, troloks eşdeğeri olarak hesaplanmakta ve sonuç “TEAC değeri” ifade edilmektedir (Şekil 2.7, Garcia-Alonso vd. 2004).



Şekil 2.7 $ABTS^{+\bullet}$ radikali ile antioksidan arasındaki reaksiyon (Apak vd. 2007)

2.4.1.2 DPPH metodu

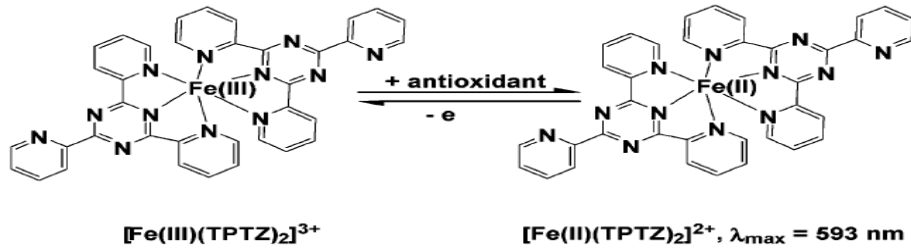
Bu yöntemde kullanılan 2,2-difenil-1-pikrilhidrazil (DPPH) radikali (Şekil 2.8), çok az sayıdaki ticari olarak üretilen ve yapısında azot içeren stabil (kararlı) radikallerden bir tanesidir. DPPH radikali mor renkli olup, 515 nm’de maksimum absorpsiyon vermektedir. DPPH radikali, antioksidan maddenin hidrojeni ile birleşerek, tek elektronu indirgenmiş DPPH–H’i oluşturmakta ve bu sırada DPPH radikalinin 515 nm’deki molar absorpsiyon katsayısı 9660’tan 1640’a düşmekte ve renk de mordan sarıya dönüşmektedir (Prakash 2001).



Şekil 2.8 DPPH radikalinin antioksidan mekanizması (Prakash 2001)

2.4.1.3 FRAP metodu

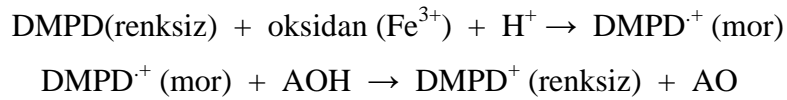
Bu yöntemin ilkesi; antioksidan içeren bir örneğin eklenmesi sonucu, oksidan olarak kullanılan ferrik-tripiridiltriiazin kompleksinin, renkli formdaki ferro (Fe^{+2}) formuna indirgenmesine dayanmaktadır. Bu yöntem ile 1 mmol/L demir sülfata (FeSO_4) eşdeğer, ferrik indirgeme yeteneğine sahip antioksidanların konsantrasyonu belirlenir. FRAP (Şekil 2.9) yönteminin dezavantajı ise, bu yöntemin glutatyon gibi bazı antioksidanlarla çok yavaş reaksiyona girmesidir (Guo vd. 2003).



Şekil 2.9 Ferrik-tripiridyltriazine kompleksi ile antioksidan arasındaki reaksiyon (Apak vd. 2007)

2.4.1.4 DMPD metodu

Bu yöntem, N,N-dimetil-p-fenilendiamin (DMPD, Şekil 2.10) radikalinin 0.2–11 μg troloks (sentetik bir antioksidan) varlığında stabil bir renk oluşturmasına ve bu rengin antioksidan içeren bir örneğin eklenmesi sonucu kaybolmasının ölçülmesi temeline dayanmaktadır. DMPD metodu (Şekil 2.11), hidrofilik grupların antioksidan aktivitesinin hızlı ve duyarlı bir şekilde belirlenmesi için uygun bir yöntemdir (Fogliano vd. 1999).



Şekil 2.10 DMPD radikalinin antioksidan mekanizması (Busuricu vd. 2008)

2.4.2 Çilek ve ürünlerindeki antioksidan aktivite üzerine etkili faktörler

Çilek yüksek antioksidan aktiviteye sahip bir meyvedir. FRAP yöntemiyle yapılan bir çalışmada; çileğin antioksidan aktivitesinin 7.3–10.4 mmol/100 g arasında değiştiği saptanmıştır (Çizelge 2.3). Guo vd. (1997) yaptığı çalışmasında; çileğin portakala göre 1.3, kırmızı üzüme göre 2, elma ve muza göre 5 ve tatlı kavuna göre 13 kat daha fazla antioksidan aktiviteye sahip olduğunu bildirmiştir. Ayrıca, kiraz (4.58 mmol/100 g, Guo vd. 2003), erik (9.45 mmol/100 g, Guo vd. 2003), kayısı (1.85 mmol/100 g, Guo vd. 2003) ve mangodan (6.4 mmol/100 g, Patthamakanokporn vd. 2008) daha yüksek antioksidan aktiviteye sahip olan çileğin, kiviye (15.51 mmol/100 g, Guo vd. 2003) göre daha düşük antioksidan aktiviteye sahip olduğu görülmüştür.

Çizelge 2.3 İtalya’da yetiştirilen bazı çilek çeşitlerinin antioksidan aktiviteleri (Tulipani vd. 2008)

| Çeşit | Miktar (mmol/100 g) |
|-------|---------------------|
| Alba | 7.31 |
| Patty | 8.84 |
| Irma | 9.16 |
| Adria | 9.30 |
| Sveva | 10.40 |

Hemen hemen tüm gıdaların antioksidan aktiviteleri; hammaddenin çeşidi, hasat zamanı, yetiştirme, işleme, ambalajlama ve depolama koşullarına bağlı olarak değişiklik göstermektedir (Arena vd. 2001, Del Caro vd. 2004, Naithani vd. 2006, Klimeczak vd. 2007). Çeşidin çileklerdeki antioksidan aktivite üzerine etkisini incelemek amacıyla; farklı antioksidan aktivite yöntemleri ile çalışmalar yürütülmüştür. Bir çalışmada; Polonya’da yetiştirilen 6 farklı çilek çeşidinin antioksidan kapasiteleri DPPH metodu ile belirlenmiş ve çileklerin 0.038–0.047 mg DPPH antioksidan kapasitesine sahip olduğu bildirilmiştir (Skupien ve Oszmianski 2004). Tulipani vd. (2008) ise 9 farklı çilek çeşidinin antioksidan aktivitelerini TEAC ve FRAP yöntemi ile karşılaştırmış ve TEAC yönteminde çileklerin 11–19 mmol TE/g örnek arasında, FRAP yönteminde ise 7–14 mmol TE/g örnek arasında antioksidan aktiviteye sahip olduğunu bildirmiştir. ORAC

metodu ile yürütülen çalışmada da çileğin antioksidan aktivitesinin 20 µmol Troloks/g örnek olduğu; bu aktivite ile polifenoller ($r = 0.83$) ve antosiyaninler ($r = 0.90$) arasında pozitif bir korelasyon olduğu bildirilmiştir (Kalt vd. 1999). Benzer şekilde; meyve sularının antioksidan aktiviteleri üzerine çilek çeşidinin etkisi de incelenmiş; 14 farklı çilek çeşidinden üretilen meyve sularında, antioksidan aktivitenin “11.9–14.1 µmol TE/g örnek” arasında değiştiği bildirilmiştir (Wang vd. 2002).

Daha önce de değinildiği gibi, antioksidan aktivite üzerine etkili bir diğer faktör de hasat zamanı ve meyve suyu üretim aşamalarıdır. Hasat zamanının etkisinin incelendiği çalışmada; olgunlaşmamış çileğin olgun çileğe göre % 55 oranında daha fazla antioksidan aktiviteye sahip olduğu bildirilmiştir (Shin vd. 2008). Olgunlaşma sırasındaki azalışın antioksidan aktivite gösteren askorbik asidin dehidroaskorbik aside dönüşmesi ve böylece toplam antioksidan miktarında düşüşün olabileceği belirtilmiştir. Çilek suyu üretim aşamalarının antioksidan aktivite (FRAP yöntemiyle) üzerine etkisi incelendiğinde ise; pastörizasyonun (% 58), filtrasyonun (% 51), preslemenin (% 30) ve mayşeye işlemenin (% 9) antioksidan aktivitede azalmaya neden olduğu ve bu azalmanın hem polifenollerin hem de askorbik asidin azalmasından kaynaklandığı bildirilmiştir (Klopotek vd. 2005).

Literatürde, çilek çeşidi, hasat zamanı ve meyve suyu üretim işlemleri dışında; depolama sıcaklık ve süresinin antioksidan aktivite üzerine etkisinin incelendiği çalışmalar da mevcuttur. Ayala-Zavala vd. (2004), 12 gün depolama sonunda çileklerin antioksidan aktivitesinde; 0°C’de değişiklik olmazken (% 1), 5°C (% 42) ve 10°C’de (1.8 kat) artış olduğunu belirtmiştir. Benzer şekilde, Senga Sengana, Elkat ve Kent çilek çeşitlerinden üretilen meyve sularının 30°C’de 6 aylık depolama sonundaki antioksidan aktivitelerinin de sırasıyla % 33, % 27 ve % 25 oranında azaldığı bildirilmiştir (Oszmianski ve Wojdylo 2009). Bu çalışmalardan elde edilen sonuçlar, depolama sıcaklığı arttıkça antioksidan aktivite değerlerinin azaldığını göstermektedir.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1 Materyal

3.1.1 Çilek suyu ve konsantresi

Tez çalışmasında materyal olarak, TARGID Ltd. Şti. firması tarafından Akdeniz Bölgesi'nde yetiştirilen "Camarosa" çeşidi (*Fragaria × ananassa* Duch. cv. Camarosa) çileklerden üretilen çilek suyu ve konsantreleri kullanılmıştır. Çilek suyu konsantresi üretim akış şeması Şekil 3.1'de verilmiştir. Çilek suyu konsantreleri, çilek suyu briks derecesi olan 8°Briks derecesine kadar seyreltikten sonra; bu örneklerde aşağıda belirtilen analizler yürütülmüştür. "Meyve Suyu ve Benzeri Ürünler Tebliği"ne göre, çilek suyunun minimum briks derecesi 7.5 olmalıdır (Anonim 2012).

3.1.2 Kimyasallar

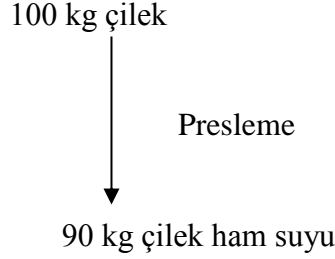
Antioksidan aktivite tayininde; radikal çözültisi hazırlamak için kullanılan ABTS, Sigma firmasından (St. Louis, MO, A.B.D), troloks standardı ise, Fluka firmasından (Seelze, Almanya) temin edilmiştir. Toplam polifenol tayininde kullanılan gallik asit standardı ile Folin-Ciocalteu ayracı Merck firmasından (Darmstadt, Almanya) satın alınmıştır. Askorbik asit analizlerinde kullanılan hidroklorik asit ve etil alkol Merck firmasından (Darmstadt, Almanya) temin edilmiştir.

3.2 Yöntem

3.2.1 Çilek suyu konsantresi üretimi

Ön ayıklama işlemine tabi tutulan çilekler; önce ön yıkamadan geçirilmiş daha sonra basınçlı su ile duşlamaya alınmışlardır. Çileklerin sapları ile parçalanmasından sonra mayşe elde edilmiştir. Bu mayşeye verim artırmakta kullanılan ticari renk enzimi (ultracolor pektineks, Novozymes, Bagsvaerd, Danimarka) 50-100 g/ton düzeyinde eklenmiştir. Daha sonra, mayşe; tübular bir ısıtıcıda 20°C'ye ısıtılmış ve bu sıcaklıkta

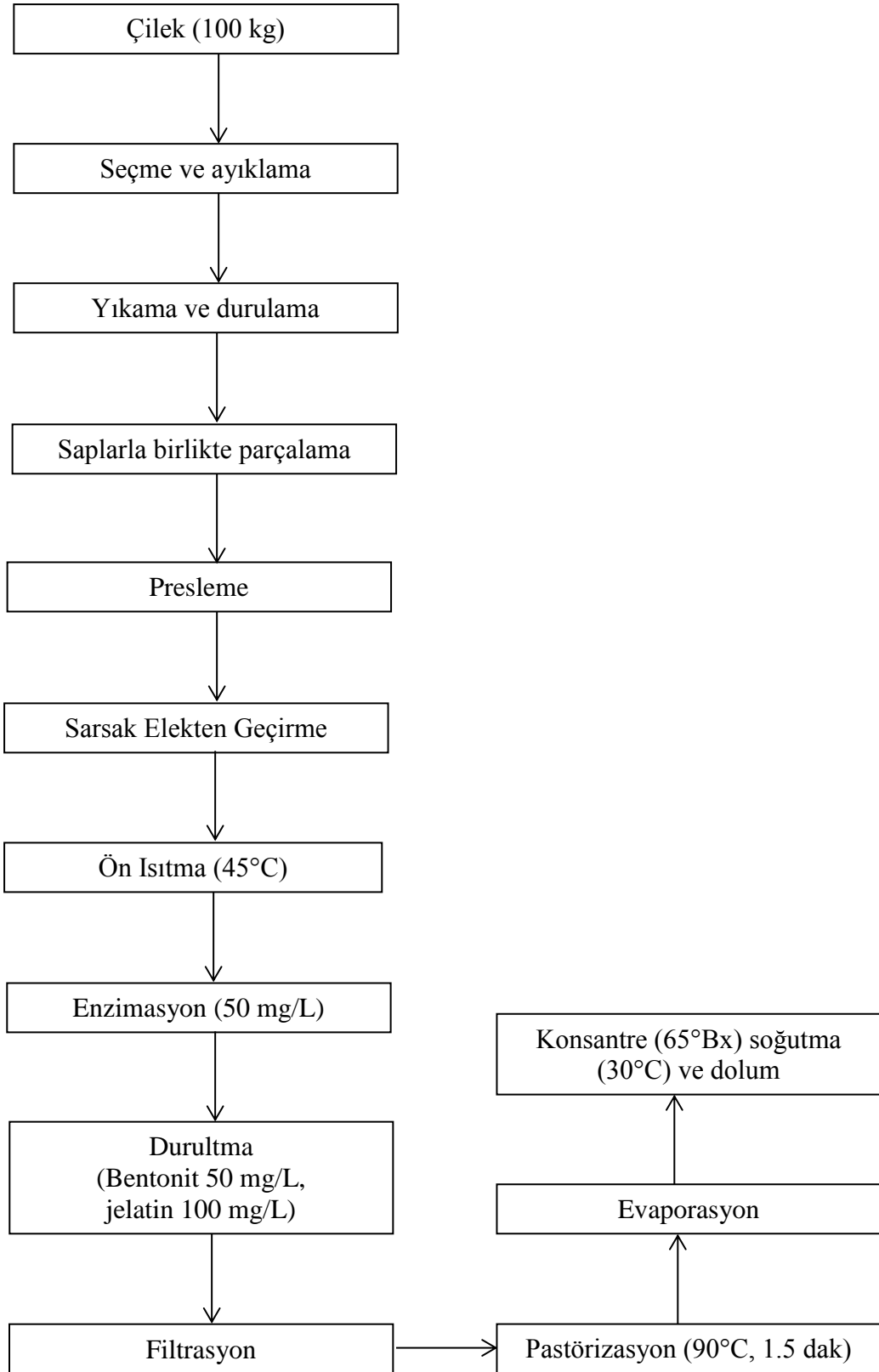
mayşe tankında 1 h boyunca bekletilmiştir. Süre sonunda, mayşe preslenerek por çapı 0.7 mm olan sarsak elekten geçirilip, çilek ham suyu elde edilmiştir.



$$\text{Randıman (\%)} = \frac{90 \text{ kg çilek ham suyu}}{100 \text{ kg çilek}} \times 100 = \% 90$$

Çilek ham suyuna 90°C’de 90 s kadar pastörizasyon işlemi uygulanmış ve daha sonra ürün hızla 45°C’ye soğutulmuştur. Bu aşamadan sonra, çilek ham suyunda çözülmüş halde bulunan ve koruyucu kolloid olarak davranarak durultmayı güçleştiren pektinin parçalanması amacıyla, çilek ham suyuna 50 g/ton ticari enzim preparatından “Pektinex Ultra Clear” (Novozymes, Bagsvaerd, Danimarka) eklenmiştir. Depektinizasyonun sonrasında durultma yardımcı maddeleri (jelatin ve bentonit) kullanılarak çilek suyu durultulmuştur. Önce 50 g/ton düzeyinde jelatin eklenip 5 dk boyunca karıştırılmış ve sonra 5 dk kadar karıştırılmadan bekletilmiştir. Bentonit durultma yardımcı maddesi de 100 g/ton düzeyinde eklenip 5 dk kadar karıştırıldıktan sonra, yine 5 dk karıştırma yapılmadan bekleme işlemi yapılmıştır. Durultma işleminden sonra filtrasyon işlemine geçilmiştir.

Çilek suyu öncelikle tambur filtreden geçirildikten sonra sırası ile Kieselguhr ve plakalı filtrelerden geçirilmiştir. Plakalı filtrede parlatma işlemi gerçekleştirilmiştir. Filtreleme işlemlerinden sonra çilek suyu 90°C’de 1.5 dk kadar pastörize edilmiş ve daha sonra evaporasyon tankına alınmıştır. Çilek suyu, 12 ton su/h kapasitesindeki evaporatörde konsantre edilerek, sıcaklığı 30°C ve briks derecesi 65–68°Bx olan konsantre elde edilmiştir.



Şekil 3.1 Çilek suyu konsantresi üretimi akış şeması

3.2.2 Çilek suyu konsantrelerinin depolanması

Çilek suyu konsantresi örnekleri; sıcaklık kontrollü inkübatörlere yerleştirilmiştir. 4°C, 10°C ve 20°C'deki depolama deneyleri 253 L'lik inkübatörlerde (Sanyo MIR 253, Gunma, Japonya) yapılmıştır. Bu çalışmada kullanılan inkübatörlerin sıcaklık salınımı $\pm 0.5^\circ\text{C}$ 'dir. 4°C ve 10°C'de depolanan konsantrelerden 0, 50, 250 ve 275. günlerde, 20°C'de depolanan konsantrelerden ise 0 ve 50. günlerde örnekler alınmıştır. Alınan örneklerde daha önceki örneklere uygulanmış bulunan ve aşağıda ayrıntıları verilen fiziksel ve kimyasal analizler yapılmıştır.

3.2.3 Fiziksel analizler

3.2.3.1 Suda çözünür kuru madde tayini

Çilek suyu konsantrelerinde suda çözünür kuru madde (briks), dijital bir refraktometre (Atago, Rx-7000 α , Tokyo, Japonya) yardımıyla belirlenmiştir. Örneklerde briks ölçümü 20°C'de yapılmıştır.

3.2.3.2 pH tayini

pH değeri potansiyometrik olarak pH-metre (WTW, Inolab Level 1, Weilheim, Almanya) kullanılarak saptanmıştır. Bu nedenle, çilek suyu örneklerinden bir behere 10 mL alınarak, üzerine 10 mL damıtık su ilave edilip manyetik karıştırıcıda (IKA Genius 3, Staufen, Almanya) karıştırıldıktan sonra pH değeri belirlenmiştir. Çilek suyu konsantrelerinde ise, 1.25 g konsantre tartılarak üzerine 20 mL damıtık su ilave edilip iyice karıştırıldıktan sonra pH belirlenmiştir. pH ölçümleri de 20°C'de yapılmıştır.

3.2.4 Kimyasal analizler

3.2.4.1 Titrasyon asitliği tayini

Bu amaçla, IFU No:3'de (1968) önerilen yöntem uygulanmıştır. Titrasyon asitliği, pH izlenerek yürütülen elektrometrik titrasyonla saptanmıştır. pH tayini için hazırlanan örneklerden 20 mL alınarak, ayarlı 0.1 N NaOH ile pH 8.1'e gelinceye kadar titre edilmiştir. Titrasyon asitliği çilek suyu ve konsantrelerinde, susuz sitrik asit cinsinden sırasıyla, "g/100 mL" ve "g/100 g" olarak hesaplanmıştır.

3.2.4.2 Antioksidan aktivite tayini

Re vd. (1999) ile Miller vd. (1993) tarafından önerilen spektrofotometrik yöntemle yapılmıştır. Bu yöntemin detayları Kırca ve Özkan (2007) tarafından verilmiştir. Bu yöntem, ABTS^{•+} radikal katyonu tarafından tutulan antioksidatif özellik gösteren maddelerin miktarının, sentetik antioksidanlardan olan Troloks'un (suda çözünen E vitamini analogu) standart miktarı ile kıyaslanarak bağıl ölçümünü sağlamaktadır. Antioksidan aktivite tayini, mavi/yeşil stabil bir bileşik olan ABTS^{•+} radikalinin yok olmasının spektrofotometrik olarak belirlenmesiyle yapılmıştır. Mavi/yeşil ABTS^{•+} kromoforu oluşturmak için ABTS ve potasyumpersülfat arasında gerçekleşen reaksiyondan yararlanılmıştır.

Bu analize başlamadan önce 2.45 mM potasyum persülfat içeren 7 mM'lık ABTS çözeltisi hazırlanarak, 20°C'lik bir inkübatörde (Sanyo MIR 253, Gunma, Japonya) 12–16 h bekletilmiş olup ABTS^{•+} radikalinin oluşması sağlanmıştır. Ayrıca, örneklerin, radikal çözeltisinin ve troloks standardını seyreltmek için kullanılan PBS (Phosphate Buffer Saline) çözeltisi hazırlanmıştır. PBS çözeltisi 0.1 N NaOH kullanılarak 7.4 pH derecesine getirilmiş ve 1 L'ye damıtık suyla tamamlanmıştır.

Çilek suyu ve konsantresi yüksek antioksidan aktiviteye sahip olduğundan, örnekler analiz öncesi seyreltilmişlerdir. Bunun için 1 mL çilek suyu 10 mL hacme PBS ile tamamlanmıştır. Çilek suyu konsantrelerinde ise, 12.5 g örnek 100 mL hacme damıtık su ile tamamlandıktan sonra, karışımdan 1 mL örnek alınıp 25 mL hacme tamamlanmıştır.

Analiz edilen örneklerin absorbands değerleri, örnek ve şahidin (PBS) aynı anda konulabildiği çift hüzmeli spektrofotometre (ThermoSpectronic Helios- α , Cambridge, İngiltere) kullanılarak belirlenmiştir. Absorbanslar değerleri 734 nm'de 1.5 mL hacmindeki 1 cm ışık yolu uzunluğunda tek kullanımlık mikro küvetlerde (Brand GmbH, Wertheim, Almanya) belirlenmiştir. Örnek analizine başlamadan önce ABTS^{•+} radikal çözeltisi absorbands değeri 0.710 \pm 0.05 olacak şekilde PBS ile seyreltilmiştir. Bu seyreltilmiş ABTS^{•+} radikal çözeltisinden 0.99 mL alınmış ve başlangıç absorbands değeri belirlenmiştir. Üzerine 0.01 mL (10 μ L) örnek eklenerek 6 dk boyunca absorbands değerlerindeki değişim gözlenmiştir. Çilek suyundaki antioksidan bileşikler, radikal çözeltisinin rengini gittikçe açarak 6 dakikalık süre sonunda absorbands değeri düşmüştür. Bu şekilde % inhibisyon değeri aşağıda verilen eşitlik yardımıyla hesaplanmıştır.

$$\% \text{ inhibisyon} = \frac{\text{Başlangıç Absorbans Değeri} - \text{Son Absorbans Değeri}}{\text{Başlangıç Absorbans Değeri}}$$

10 μ L örnek alınarak yapılan ölçüm en az 3 kere tekrarlanmış ve inhibisyon oranlarının ortalaması alınmıştır. Daha sonra, aynı işlemler 20 μ L, 30 μ L ve 40 μ L için yapılmıştır. Elde edilen ortalama inhibisyon değerleri bir grafiğe aktarılmış olup, bu veriler linear regresyon analiz yöntemi uygulanarak örneğe ilişkin eğriyi tanımlayan denklem bulunmuştur.

Örneklerin antioksidan ölçümlerinden önce troloks standardının eğrisi ve denklemini bulunmuştur. Bu amaçla 2.5 mM troloks stok çözeltisinden 10 mL'lik 4 ölçü balonuna sırası ile 2, 4, 6 ve 8 mL alınıp balon hacmine PBS ile tamamlanmıştır. Daha sonra örneğe uygulanan analiz troloksa da uygulanmıştır ve troloks standart eğrisine ulaşılmıştır. Sonuçlar TEAC değeri olarak ifade edilmiştir. Örneğe ait % inhibisyon eğrisinin eğiminin, troloks standart eğrisinin eğimine bölünmesi ile bu değer ortaya çıkmıştır. Seyreltme faktörünün de hesaplamaya katılması ile antioksidan aktivite belirlenmiştir.

3.2.4.3 Toplam polifenollerin tayini

Bu amaçla Singleton ve Rossi (1965) tarafından önerilen Folin-Ciocalteu yöntem kullanılmıştır. Bu yöntemin detayları Özkan vd. (2007) tarafından verilmiştir. Bu yöntemin temel ilkesi, polifenollerin alkali bir ortamda Folin-Ciocalteu ayracını indirgeyip, kendilerini oksitlenmiş forma dönüştüğü bir redoks reaksiyonuna dayanmaktadır. Örneğin Folin ayracı ile muamele edildikten sonra oluşturduğu mavi renk, spektrofotometrede 720 nm dalga boyunda şahide karşı okunmuştur. Polifenol miktarı gallik asit eşdeği ile verildiği için hesaplamalarda gallik asit standart eğrisinin denkleminde yararlanılmıştır. Çilek sularında toplam polifenol miktarı “mg gallik asit/L” cinsinden, çilek suyu konsantrelerinde ise “mg gallik asit/kg” cinsinden belirlenmiştir.

Bu analizde kullanılan doymuş karbonat çözeltisini hazırlamak için, 20 g Na_2CO_3 tartılmış, bir miktar damıtık su içinde iyice çözünene kadar manyetik bir karıştırıcıda iyice karıştırılmış ve 100 mL hacme tamamlanmıştır.

Bu analizde de örnekler seyreltilerek kullanılmıştır. Çünkü çilek suyu oldukça yüksek miktarda polifenol içermektedir. 6 mL çilek suyu, 10 mL hacme damıtık su ile tamamlanmıştır. Çilek suyu konsantrelerinde ise, 12.5 g örnek önce 100 mL hacme tamamlanıp, daha sonra üzerinden alınan 6 mL örnek 10 mL hacme tamamlanmıştır. 100 mL’lik balona önce 75 mL damıtık su eklendikten sonra 1 mL örnek konulmuştur. Daha sonra, 5 mL Folin-Ciocalteu ayracı eklenip 3 dk kadar beklenilmiştir ve 10 mL sodyum karbonat çözeltisi eklenmiştir. Son olarak da balon 100 mL hacme yine damıtık su ile tamamlanmıştır. Balon birkaç kere ters düz edilerek iyice karıştırılmıştır. Balon içeriği kapalı ve karanlık bir ortamda 1 h kadar bekletildikten sonra aynı şekilde hazırlanmış şahide karşı 720 nm’de absorbans değeri saptanmıştır. Şahit hazırlarken 1 mL örnek yerine 1 mL damıtık su eklenmiştir ve diğer geri kalan tüm işlemler aynı şekilde yapılmıştır.

Polifenol içeriği belirlenirken gallik asit kullanılarak standart eğri hazırlanmıştır. Bu amaçla, 50 mg gallik asit 25 mL damıtık suda çözündürülerek 2000 mg/L

konsantrasyonda gallik asit standart çözeltisi elde edilmiştir. Bu stok çözeltiden 2.5, 3.75, 5.0, 6.25, 7.5 mL alınarak 10 mL'lik ölçü balonlarına aktarılmış ve damıtık su ile balon hacmine tamamlanmıştır. Bu sayede sırası ile 500, 750, 1000, 1250 ve 1500 mg gallik asit/L içeren çözeltiler elde edilmiştir. Bu çözeltiler ile 2000 mg/L konsantrasyonda hazırlanan stok çözeltilere çilek suyu ve konsantresine uygulanan işlemler aynen uygulanmış olup 720 nm'de bu 6 çözeltinin absorbans değerleri saptanmıştır. Absorbans değerleri gallik asit konsantrasyonlarına karşılık bir grafiğe aktarıldıktan sonra verilere linear regresyon analizi uygulanmıştır. Böylece gallik asit standart eğrisine ve bu eğriyi tanımlayan bir eşitliğe ulaşılmıştır.

Örneklerin gallik asit cinsinden polifenol miktarları standart eğriyi tanımlayan denklem yardımıyla bulunmuştur. Regresyon eşitliğinden bulunan konsantrasyon değerleri seyreltme faktörü ile çarpılarak toplam polifenol miktarı hesaplanmıştır.

3.2.4.4 Askorbik asit tayini

Askorbik asit miktarının belirlenmesi, Garzon ve Wrolstad (2002) tarafından önerilen HPLC yöntemine göre yapılmıştır.

Saflaştırma

Askorbik asit analizinde saflaştırma işleminin ilk aşamasında, C₁₈ SEP-Pak kartuşları önce 5 mL etil asetat ile, daha sonra 5 mL metanol ile (% 0.01 HCl içerecek şekilde asitlendirilmiş) ve nihayet 2 mL % 0.01 HCl içerecek şekilde asitlendirilmiş su ile aktive edilmiştir. Ekstraksiyona hazır hale gelen kartuşa, 1 mL filtre edilmiş çilek suyu yüklenerek, 2 mL asitlendirilmiş su ile elüe edilmiştir. Elüsyon işlemi ile organik asitler, şekerler ve suda çözünür diğer bileşikler elüe edilirken, antosiyaninler ve diğer polifenolik bileşikler kartuş üzerinde sorbente bağlanmıştır. Böylece; askorbik asit miktarının belirlenmesinde kullanılan dalga boyunda interferans yapan polifenollerin, çilek suyundan uzaklaştırılması sağlanmıştır. Elde edilen ekstraktlar, 0.45 µm tek kullanımlık teflon filtrelerden (Sartorius, Minisart RC 25, Goettingen, Almanya) filtre edildikten sonra hacmi, % 0.01 HCl içeren damıtık su ile 5 mL'ye tamamlanmıştır ve HPLC cihazına enjekte edilmiştir.

Hesaplama

Askorbik asit miktarının hesaplanmasında “yüksek performanslı sıvı kromatografi” cihazından (HPLC, Agilent 1200 serisi, Waldbronn, Almanya) yararlanılmıştır. Kullanılan HPLC sistemi; ikili (binary) pompa, foto diyoderey dedektörü (PDA, photo dioderay dedector), +4°C’ye inebilen soğutma sistemine sahip oto-örnekleyici (auto-sampler), gaz giderici (degasser) ve kolon fırınından (therostatted colomn compartment) oluşmaktadır. Elde edilen kromatogramlar “ChemStation rev.B.02.01” yazılım programı ile değerlendirilmiştir.

Kromatografi koşulları

- **Kolon** : Ters faz (reverse phase) C₁₈ kolonu (250 x 4.56 mm, 5 µm) (Phenomenex Inc., Los Angeles, CA, A.B.D.)
- **Koruyucu kolon** : C₁₈ koruyucu kolonu (4 x 3 mm, 5 µm) (Phenomenex Inc., Los Angeles, CA, A.B.D.)
- **Akış hızı** : 0.5 mL/dk
- **Elüsyon süresi** : 80 dk
- **Enjeksiyon hacmi** : 100 µL
- **Dalga boyu** : 230 nm
- **Mobil faz**: 0.005 N H₂SO₄ çözeltisi (pH 2.75), izokratik akış.

3.2.5 Kinetik katsayıların hesaplanması

Bu çalışmada, çilek suyu konsantresi örneklerinin farklı sıcaklıklarda depolanması sırasında polifenollerin ve askorbik asidin parçalanma kinetiği incelenmiştir. İncelenen tüm sıcaklıklarda hem polifenollerin hem de askorbik asidin degradasyonunun (parçalanma) birinci derece kinetik modele uygun olarak geliştiği belirlenmiştir. Bu nedenle birinci derece kinetik modeli tanımlayan 3.1. No’lu diferansiyel eşitliğin integrali alınarak elde edilen 3.2. No’lu eşitlik kullanılmıştır.

$$-\frac{dC}{dt} = k_1 C \text{ (uzaklaşma)} \quad (3.1)$$

$$\ln C = -k_1 t + \ln C_1 \text{ (uzaklaşma)} \quad (3.2)$$

Burada:

C : İncelenen bileşenin t süre sonundaki konsantrasyonu ($\text{mg } 100 \text{ g}^{-1}$)

k : Reaksiyon hız sabiti ($1/\text{gün}$)

t : Süre (gün).

Reaksiyon hız sabitleri ile diğer tüm kinetik parametrelerin hesaplanmasında Özkan vd. (2010) tarafından verilen hesaplama yöntemlerinden yararlanılmıştır.

Reaksiyon hız sabitinin (k) hesaplanması

Her bir sıcaklık için toplam polifenol ve askorbik asit kaybına ilişkin deney verileri herhangi bir transformasyon işlemi yapılmadan doğrudan 10 tabanına göre düzenlenmiş yarı-logaritmik bir grafik kağıdının logaritmik ölçekli “y” eksenine, süreler ise aritmetik ölçekli “x” eksenine işlenerek doğrusal bir eğri elde edilmiştir. Elde edilen bu veriler doğrusal regresyon analizi uygulanarak eğrilerin eşitliği hesaplanmış ve bu eşitliklerin eğim değerleri kullanılarak aşağıda verilen 3.3. No’lu eşitliğe göre reaksiyon hız sabitleri (k) hesaplanmıştır.

$$k = (\text{eğim}) \times 2303 \text{ (Birinci derece için)} \quad (3.3)$$

Yarı ömür süresinin ($t_{1/2}$) hesaplanması

Yarı ömür süresi, polifenollerin ve askorbik asidin % 50’sinin kaybı için gerekli süre olup birinci derece kinetik modele uyan reaksiyonlar için 3.4. No’lu eşitliğe göre hesaplanmıştır.

$$t_{1/2} = -\ln(0.5) \times k^{-1} \quad (3.4)$$

Aktivasyon enerjisinin (E_a) hesaplanması

Reaksiyonun sıcaklık derecesine bağımlılık düzeyi, hem Q_{10} hem de aktivasyon enerjisinin (E_a) hesaplanmasıyla belirlenmiştir. E_a değeri, Arrhenius eşitliği yardımıyla 3.5. No’lu eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır.

$$k = k_0 \exp^{-E_a/RT} \quad (3.5)$$

Hesaplamalarda 3.5. No'lu eşitliğin, 3.6. No'lu eşitlikte gösterilen formu kullanılmıştır:

$$\ln k = -\frac{E_a}{R} \frac{1}{T} + \ln k_0 \quad (3.6)$$

Burada:

k : Hız sabiti (1/gün),

k_0 : Frekans faktörü (1/gün),

E_a : Aktivasyon enerjisi (kJ/mol),

R : Gaz sabiti (8314×10^{-3} kJ/mol K),

T : Sıcaklık (K).

Aktivasyon enerjisinin hesaplanması amacıyla, polifenollerin ve askorbik asidin parçalanma reaksiyonuna ilişkin farklı sıcaklıklardaki hız sabitlerinin (k) doğal logaritmaları ($\ln k$) aritmetik ölçekli bir grafiğin “y” eksenine ve sıcaklık değerlerinin (Kelvin) resiprokali ($1/T$) aynı grafiğin “x” eksenine işlenerek, doğrusal bir eğri elde edilmiştir. Arrhenius grafiği denilen bu eğriye regresyon analizi uygulanmış ve elde edilen eşitliğin eğimi ile gaz sabiti çarpılarak, aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır.

Q₁₀ değerlerinin hesaplanması

Reaksiyonun sıcaklığa bağımlılığını gösteren diğer bir boyut olan Q_{10} değeri, sıcaklığın 10°C yükseltilmesinin reaksiyon hızına etkisini gösteren bir kriter olup, 3.7. No'lu eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır.

$$Q_{10} = (k_2/k_1)^{10/(T_2 - T_1)} \quad (3.7)$$

3.2.6 İstatiksel değerlendirme

ilek suyu konsantrelerinin depolanması sürecinde, farklı depolama sıcaklıkları ve sürelerinin toplam polifenol, askorbik asit ve antioksidan aktivite miktarına etkisinin belirlenmesi için her depolama sıcaklığında elde edilen veriler iki tekerrürlü faktöriyel düzende varyans analiz tekniği kullanılarak değerlendirilmiştir. Aynı şekilde ilek sularında da; presleme, enzimasyon ve durultma işlemlerinin etkisini değerlendirmek amacıyla iki tekerrürlü faktöriyel düzende varyans analiz tekniği kullanılmıştır. Varyans analizi sonucuna göre, gerekli olduğu durumda Duncan oklu karşılaştırma testi kullanılarak faktörlerin hangi seviyeleri arasındaki farklılığın önemli olduğu araştırılmıştır. İstatistik analizler için "Minitab for Windows (ver. 15.1)" ve "MSTAT" paket programları kullanılmıştır.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

4.1 Çilek Suyu Üretim Aşamalarındaki Değişimler

4.1.1 Çilek suyu üretim aşamalarında briks, pH ve titrasyon asitliğindeki değişimler

Çilek suyu üretim aşamalarında alınan örneklerde; briks, pH ve titrasyon asitliği gibi bazı nitelikler belirlenmiş ve sonuçlar çizelge 4.1’de verilmiştir. Çizelge 4.1’de verilen sonuçlar incelendiğinde; çilek suyu üretim aşamalarının, örneklerin briks, pH ve titrasyon asitliği değerleri üzerine önemli bir etkisinin olmadığı görülmektedir. ($p > 0.01$).

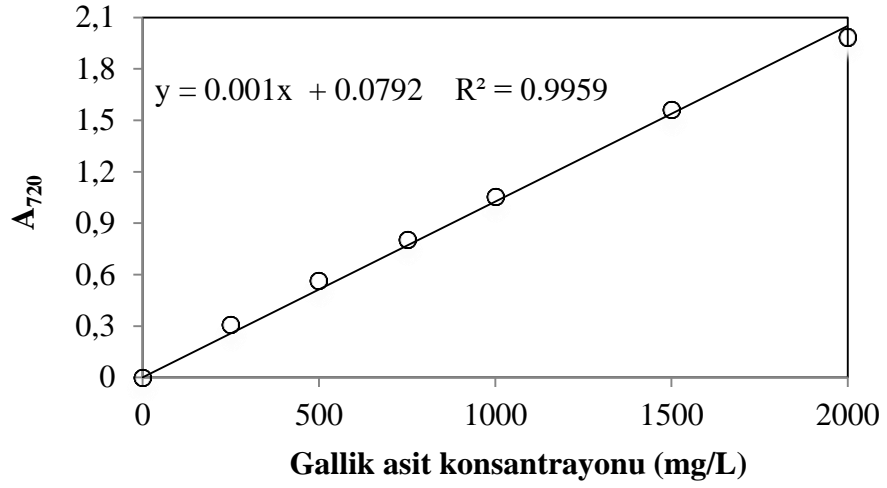
Çizelge 4.1 Farklı üretim aşamalarının çilek suyunun briks, pH ve titrasyon asitliği değerleri üzerine etkisi

| Çilek suyu üretim aşamaları | Briks (%) | pH | Titrasyon asitliği* (g/100 mL) |
|-----------------------------|-----------|------|-----------------------------------|
| Presleme | 10.67 | 3.35 | 0.99 |
| Enzimasyon | 10.78 | 3.36 | 0.98 |
| Durultma | 10.41 | 3.39 | 0.94 |

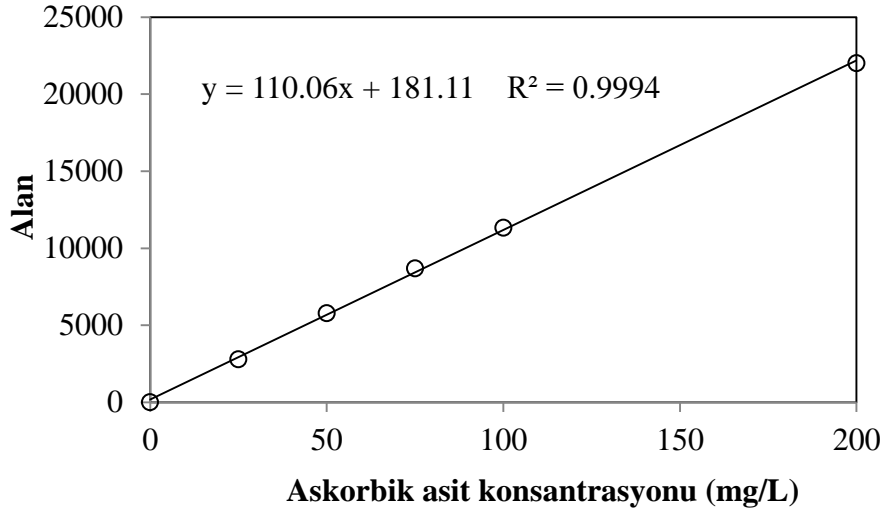
*susuz sitrik asit cinsinden

4.1.2 Çilek suyu üretim aşamalarında ve depolama sürecinde toplam polifenol miktarı, askorbik asit miktarı ve antioksidan aktivite düzeylerinin belirlenmesinde kullanılan standart eğriler

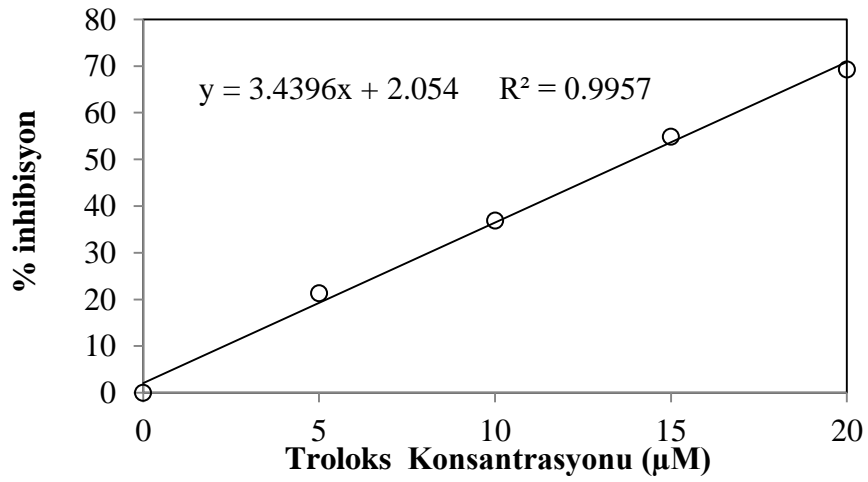
Çilek suyu ve konsantrelerinde; toplam polifenol miktarlarının tayininde yapılacak hesaplamalar için gerekli olan “gallik asit standart eğrisi”, askorbik asit tayini için gerekli olan “askorbik asit standart eğrisi” ve antioksidan aktivite tayininde gerekli olan “troloks standart eğrisi” hazırlanmış ve bu eğriler sırasıyla şekil 4.1, şekil 4.2 ve şekil 4.3’te verilmiştir. Standart eğrilerin oluşturulmasında analizde elde edilen verilere, doğrusal regresyon analizi uygulanmış ve eğrileri tanımlayan eşitlikler belirlenmiştir. Bu eşitlikler yardımıyla çilek suyu ve konsantrelerinin toplam polifenol, askorbik asit ve antioksidan aktivite miktarları hesaplanmıştır.



Şekil 4.1 Gallik asit standart eğrisi



Şekil 4.2 Askorbik asit standart eğrisi



Şekil 4.3 Troloks standart eğrisi

4.1.2 Çilek sularının toplam polifenol miktarı üzerine üretim aşamalarının etkisi

Çilek suyu üretim aşamalarının toplam polifenol miktarı üzerine etkisini incelemek amacıyla; presleme, enzimasyon ve durultma işlemlerinden sonra örnek alınmış ve bu örneklerin toplam polifenol miktarları belirlenmiştir. Elde edilen değerler Çizelge 4.2’de verilmiştir.

Çizelge 4.2 Çilek suyu üretim aşamalarının toplam polifenol miktarları üzerine etkisi

| Üretim aşamaları | Toplam polifenol miktarı (mg gallik asit/L)* |
|------------------|--|
| Presleme | 1688±15 |
| Enzimasyon | 1760±65 |
| Durultma | 1798±14 |

* Toplam polifenol miktarları aritmetik ortalama ± standart sapma olarak verilmiştir (n=2).

Çizelge 4.2’de görüldüğü gibi, enzimasyon ve durultma işlemlerinin çilek sularının toplam polifenol miktarı üzerine önemli bir etkisi saptanmamıştır ($p > 0.01$). Presleme işleminden sonra alınan çilek suyu örneklerinin toplam polifenol miktarına göre; enzimasyon işlemi sonrasında sadece % 4.3 düzeyinde artış meydana gelirken, enzimasyon sonrasında alınan örneğin toplam polifenol miktarına göre; durultma işlemi sonrasında ise sadece % 2.2 düzeyinde artış meydana gelmiştir. Benzer sonuçlar, Gancel vd. (2011) tarafından da ortaya konulmuş olup, böğürtlenlerin endüstriyel üretim aşamalarının (presleme, pastörizasyon, soğutma ve dondurma) toplam polifenol miktarına önemli düzeyde etki etmediği bildirilmiştir.

Enzimasyon aşamasında; çilek suyuna pektinaz enzimi ilave edilmiş olup, bu enzim; bitkisel dokularda hücreleri birbirine bağlayan pektini parçalayarak, hücre içinde bulunan bazı bileşenlerin açığa çıkmasını sağlamaktadır. Depektinizasyon işlemi sonunda polifenol miktarında meydana gelen sınırlı düzeydeki artışın, çilekte çok az miktarda bulunan pektinin parçalanması (Anonim 2012) sonucu; polifenollerin serbest kalmasından kaynaklandığı sanılmaktadır. Benzer şekilde, pektinaz enziminin; siyah havuç suyunda (Dereli 2010) da toplam fenolik madde miktarında artışa neden olduğu belirlenmiştir.

Enzimasyon işleminden sonra çilek ham sularının durultulması amacıyla; jelatin ve bentonit kullanılmıştır. Bilindiği üzere; jelatin, meyve sularının pH sınırlarında (pH 3–4.5) pozitif yük kazanarak, negatif yüklü olan polifenollerle agregasyona girmekte, yani flok oluşturmaktadır. Bu floklar çökelirken, diğer bulanıklık yapan unsurları da beraberinde aşağı doğru sürüklemekte ve böylece durultma işlemi gerçekleşmektedir (Cemeroğlu ve Karadeniz 2004). Oszmianski ve Wojdyło (2007) tarafından yapılan çalışmada, jelatin ve bentonitin; klorojenik asit gibi küçük molekül ağırlığına sahip polifenoller üzerine, molekül ağırlığı yüksek diğer polifenollere göre daha az etkili olduğu bildirilmiştir. Bu nedenle, elma sularının jelatin ve bentonitle durultulması sonrasında klorojenik asit miktarında, sırasıyla % 9 ve % 10 azalma meydana gelirken; toplam polifenol miktarında, sırasıyla % 27 ve % 16 düzeyinde azalma saptandığı ifade edilmektedir. Yapılan çalışmalar; çileklerdeki başat polifenolün ellajik asit olduğunu ve yüksek molekül ağırlığına sahip olan kondense taninleri içermediğini bildirmektedir (Seeram vd. 2006). Bu nedenle, jelatin ve bentonitle durultma sonrasında çilek sularının toplam polifenol miktarında önemli düzeyde bir değişim saptanmadığı düşünülmektedir.

4.1.3 Çilek sularının askorbik asit miktarları üzerine üretim aşamalarının etkisi

Çilek suyu üretim aşamalarından alınan örneklerde askorbik asit tayini yapılmış olup, sonuçlar çizelge 4.3'te verilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, askorbik asit miktarında enzimasyon sonunda % 23.5, durultma sonrasında ise % 30.7 oranında azalma meydana gelmiştir. Benzer bir çalışmada da; çileklerin meyve suyuna işlenmesi sırasında askorbik asit miktarlarında azalma meydana geldiği bildirilmiştir (Klopotek vd. 2005).

Çizelge 4.3 Çilek suyu üretim aşamalarında askorbik asit miktarlarındaki değişimler

| Üretim aşamaları | Askorbik asit (mg/L) |
|------------------|----------------------|
| Presleme | 375 |
| Enzimasyon | 287 |
| Durultma | 199 |

Bilindiği gibi, askorbik asit; çeşitli faktörlerden kolaylıkla etkilenerek oksidasyona uğramaktadır. Özellikle oksijen, oksijen eşliğinde uzun süreli ısıtma ve ışık; askorbik

asidin parçalanmasına neden olan başlıca etmenlerdir (Cemeroğlu ve Karadeniz 2004). Çalışmamızda kullanılan çilek suyu örneklerine enzimasyon işlemi öncesinde uygulanan ön ısıtma işleminin ve enzimasyon işleminin 45°C’de gerçekleştirilmesinin askorbik asidin parçalanmasına neden olduğu düşünülmektedir. Bununla birlikte; atmosferik oksijenin de askorbik asidin enzimatik olmayan oksidasyonuna neden olduğu ve bu reaksiyon sonucunda oluşan hidrojen peroksidin de askorbik asidin parçalanmasını hızlandırdığı sanılmaktadır (Cemeroğlu ve Karadeniz 2004). Ayrıca; askorbik asit enzimatik yolla da parçalanmaktadır. Askorbik asit oksidaz enzimi başta olmak üzere, fenol oksidaz, sitokrom oksidaz ve peroksidaz gibi enzimler de askorbik asidin parçalanmasını katalize eden enzimlerdir (Cemeroğlu ve Karadeniz 2004). Durultma işlemi sonrasında askorbik asit miktarında meydana gelen azalmanın ise; polifenoller ile jelatin arasında oluşan flokla birlikte çilek suyundan askorbik asidin uzaklaşmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

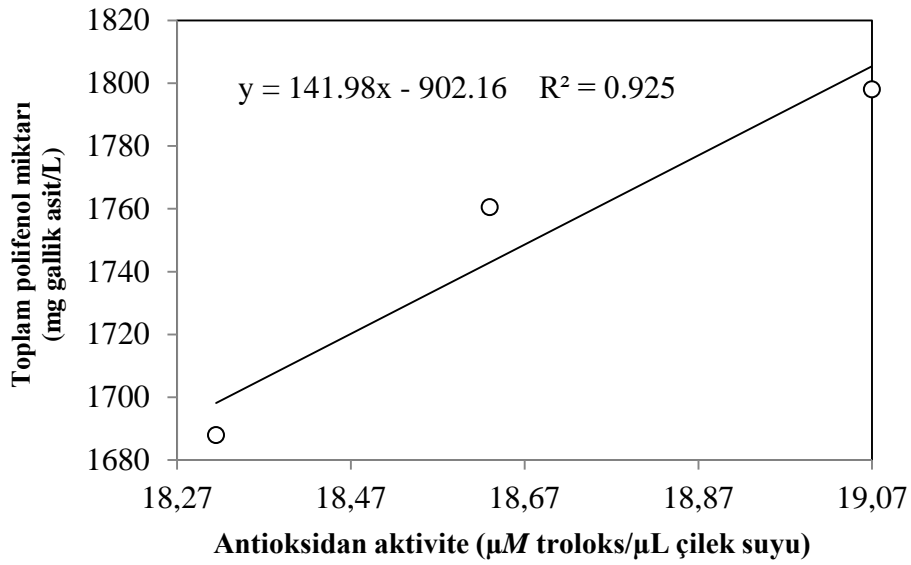
4.1.4 Çilek suyu üretim aşamalarında antioksidan aktivitedeki değişimler ile polifenol ve askorbik asit miktarlarındaki değişimin antioksidan aktiviteyle ilişkisi

Çilek suyu üretim aşamalarından alınan örneklerde antioksidan aktivite tayini yapılmış olup, sonuçlar Çizelge 4.4’te verilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, antioksidan aktivitede önemli bir değişimin olmadığı saptanmıştır ($p > 0.01$). Benzer bir çalışmada da, çilek suyu üretim aşamalarının (presleme, enzimasyon ve püre üretimi) antioksidan aktiviteye önemli düzeyde bir etkisinin olmadığı bildirilmiştir (Hartman vd. 2008).

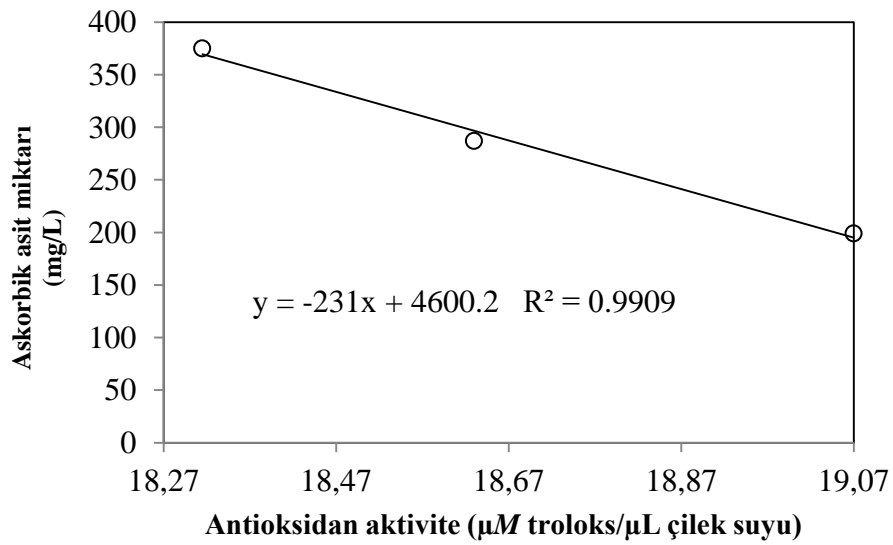
Çizelge 4.4 Çilek suyu üretim aşamalarında antioksidan aktivitedeki değişimler

| Üretim aşamaları | Antioksidan aktivite (μM troloks/ μL çilek suyu) |
|------------------|---|
| Presleme | 18.32 |
| Enzimasyon | 18.63 |
| Durultma | 19.07 |

Elde edilen sonuçlara göre, çilek suyu üretim aşamalarında antioksidan aktivitedeki değişimin hem polifenollerin değişimi ($r = 0.961$) (Şekil 4.4) hem de askorbik asidin değişimi ($r = -0.99$) (Şekil 4.5) ile ilgili olduğu saptanmıştır. Çalışmamıza benzer şekilde; Alonso vd. (2002) tarafından yapılan çalışmada, üzüm polifenollerini ile antioksidan aktivite arasında kuvvetli korelasyon olduğu ($r = 0.90$); Patras vd. (2009) tarafından yapılan çalışmada ise; askorbik asit miktarı ile antioksidan aktivite arasında güçlü bir ilişki olduğu ($r = 0.81$) bildirilmiştir.



Şekil 4.4 Antioksidan aktivite ile toplam polifenol miktarı arasındaki ilişki



Şekil 4.5 Antioksidan aktivite ile askorbik asit miktarı arasındaki ilişki

4.2 Farklı Sıcaklıklarda Depolama Süresince Çilek Suyu Konsantresinin İncelenen Özelliklerindeki Değişimler

4.2.1 Farklı sıcaklıklarda depolama süresince çilek suyu konsantresinin briks, pH ve titrasyon asitliğindeki değişimler

Çilek suyu konsantresinin farklı sıcaklıklarda depolanması süresince; briks, pH ve titrasyon asitliği gibi bazı nitelikleri belirlenmiş ve sonuçlar çizelge 4.5'te verilmiştir. Çizelge 4.5'te görüldüğü üzere, farklı sıcaklıklarda depolanan çilek suyu konsantrelerinin brix değerlerinde herhangi bir değişim olmamıştır. Buna karşın pH değerlerinde sınırlı düzeyde bir artış, titrasyon asitliğinde ise yine sınırlı düzeyde bir azalış görülmüştür. Ancak istatistiki olarak; farklı depolama sıcaklıklarının briks, pH ve titrasyon asitliği üzerine önemli bir etkisinin olmadığı saptanmıştır ($p > 0.01$).

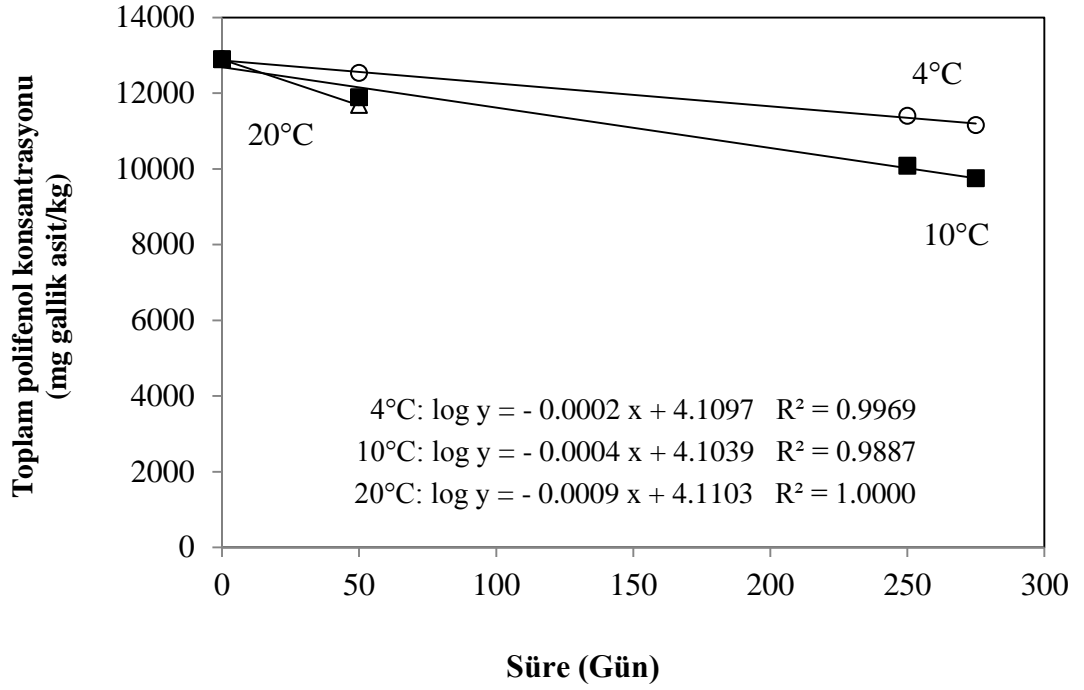
Çizelge 4.5 Farklı sıcaklıklarda depolanan çilek suyu konsantrelerinin briks, pH ve titrasyon asitliğindeki değişimler

| Sıcaklık (°C) | Süre (Gün) | Briks (%) | pH | Titrasyon asitliği* (g/100 g) |
|---------------|------------|-----------|------|-------------------------------|
| 4 | 0 | 68.12 | 3.48 | 1.18 |
| | 50 | 68.44 | 3.49 | 1.16 |
| | 250 | 68.24 | 3.51 | 1.15 |
| | 275 | 68.33 | 3.51 | 1.15 |
| 10 | 0 | 68.12 | 3.48 | 1.18 |
| | 50 | 68.08 | 3.50 | 1.16 |
| | 250 | 68.18 | 3.51 | 1.12 |
| | 275 | 68.26 | 3.51 | 1.05 |
| 20 | 0 | 68.12 | 3.48 | 1.18 |
| | 50 | 68.40 | 3.50 | 1.16 |

*susuz sitrik asit cinsinden

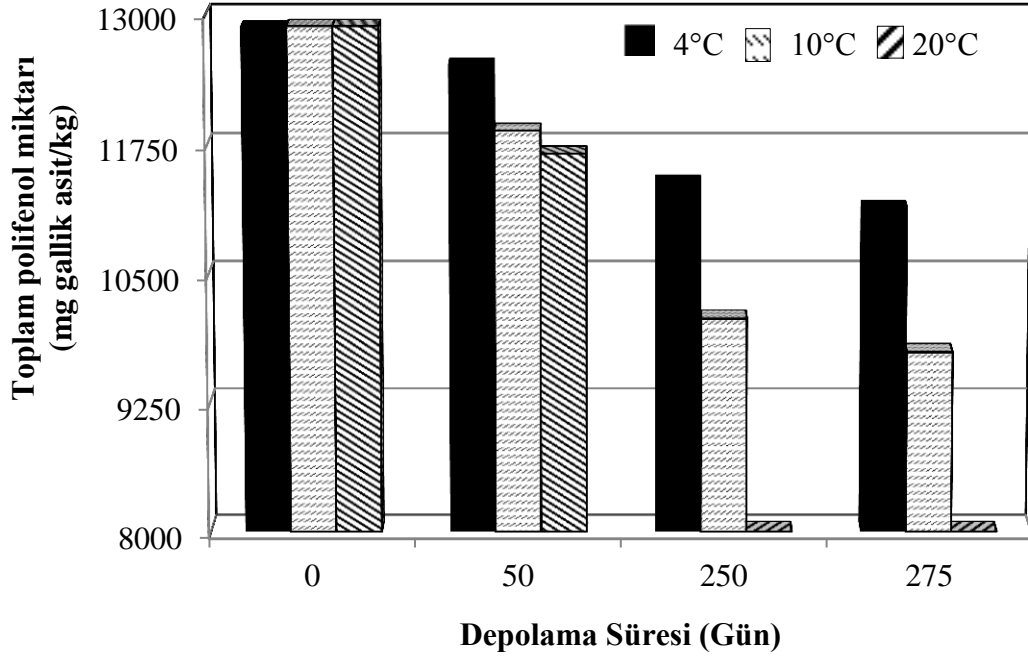
4.2.2 Farklı sıcaklıklarda depolama süresince çilek suyu konsantresinin toplam polifenol miktarındaki değişimler

Farklı depolama sıcaklıklarında, çilek suyu konsantrelerinin toplam polifenol miktarındaki azalmaya ilişkin veriler şekil 4.6'da verilen grafikte gösterilmiştir.



Şekil 4.6 Çilek suyu konsantresinin farklı sıcaklıklarda depolanması süresince toplam polifenol miktarındaki azalmalar

Çilek suyu konsantrelerindeki polifenollerin depolama sıcaklığı ve süresine bağlı olarak farklı düzeylerde parçalandığı belirlenmiştir. Çilek suyu konsantrelerindeki toplam polifenol miktarının 4°C’de 275 gün depolama sonunda % 13.5, 10°C’de 275 gün depolama sonunda % 24.4 ve 20°C’de 50 gün depolanması sonunda % 9.5 oranında azaldığı saptanmıştır. Bu çalışmada uygulanan 3 farklı depolama sıcaklığının askorbik asit kaybına etkisi Şekil 4.6’da verilen grafik eğilimlerinden de kolaylıkla görülebilir. 20°C’de depolanan çilek suyu konsantrelerinde 10°C’de depolanan çilek suyu konsantrelerine göre 2.3 kat daha hızlı bir askorbik asit kaybı görülmektedir. Bu durumu daha iyi açıklayabilmek için 4°C, 10°C ve 20°C sıcaklıklarda 50 gün depolama sonunda, çilek suyu konsantrelerindeki toplam polifenol miktarlarının yüzde azalma oranları şekil 4.7’de verilen histogramda gösterilmiştir.



Şekil 4.7 Çilek suyu konsantrelerinin farklı sıcaklıklarda depolanması süresince toplam polifenol miktarlarındaki değişimler

Şekil 4.7’de görüldüğü gibi, çilek suyu konsantrelerinin 50 gün depolanması sonunda toplam polifenol miktarlarında, 4°C’de % 3, 10°C’de % 8 ve 20°C’de % 9.5 düzeyinde azalma saptanmıştır. Şekil 4.6’da, toplam polifenol miktarları herhangi bir transformasyon işlemi yapılmadan doğrudan 10 tabanına göre düzenlenmiş yarı-logaritmik bir grafik kağıdının logaritmik ölçekli “y” eksenine, süreler ise aritmetik ölçekli “x” eksenine işlenerek doğrusal eğriler elde edilmiştir. Bu durum, çilek suyu konsantrelerinin 4°C, 10°C ve 20°C sıcaklıklarda depolanması süresince, polifenollerin degradasyonunun birinci derece kinetik modele uygun olarak geliştiğini göstermektedir.

Literatürde polifenollerin degradasyonuna ilişkin çalışmalar bulunmaktadır. Örneğin, elma suyunun 4°–20°C’de 35 gün depolanmasında (Van Der Sluis vd. 2005), ananas suyunun 5°–45°C ısıtılmasında (Zheng ve Lu 2011), açai meyvesinin 4°-20°C’de 30 gün boyunca depolanması süresince (Pacheco-Palencia vd. 2007) polifenollerin birinci dereceden kinetik modele göre parçalandığı bildirilmiştir. Ayrıca, polifenollerin bir alt grubu olan antosiyaninlerin parçalanması da yine birinci dereceden kinetik modelle tanımlanmıştır (Işık 1993, Asefi 1995, Kırca vd. 2007, Turfan 2008).

Çilek suyu konsantrelerinin 4°C, 10°C ve 20°C’lerde depolanması sonucunda polifenollerin parçalanmasına ilişkin reaksiyon hız sabitleri (k) şekil 4.6’dan elde edilen eğrilerin eğilimlerinin “2.303” değeri ile çarpılmasıyla hesaplanmıştır. Bu parçalanmaya ilişkin kinetik katsayılar, çizelge 4.6’da verilmiştir. Kinetik veriler incelenince, beklenildiği gibi depolama sıcaklığı yükseldikçe bütün örneklerde polifenollerin parçalanma hızlarının da arttığı görülmektedir. Örneğin, çilek suyu konsantrelerinde, yarılanma süresi ($t_{1/2}$); 4°C’de 1505 gün olduğu halde, depolama sıcaklığı 10°C’ye yükselince bu süre 752 güne ve 20°C’ye yükselince ise 334 güne düşmüştür.

Çizelge 4.6 Çilek suyu konsantrelerinin farklı sıcaklıklarda depolanması sırasında polifenollerin parçalanmasına ilişkin kinetik parametreler

| Sıcaklık (°C) | $-k \times 10^3$ (1/gün) | $t_{1/2}$ (gün) | Q_{10} (4°-20°C) | | E_a (kJ/mol) |
|------------------|-----------------------------|--------------------|--------------------|----------|-------------------|
| | | | 4°-10°C | 10°-20°C | |
| 4 | 0.46 (0.9969)* | 1505 | | | |
| 10 | 0.92 (0.9887) | 752 | 0.31 | 2.25 | 141 |
| 20 | 2.07 (1.0000) | 334 | | | |

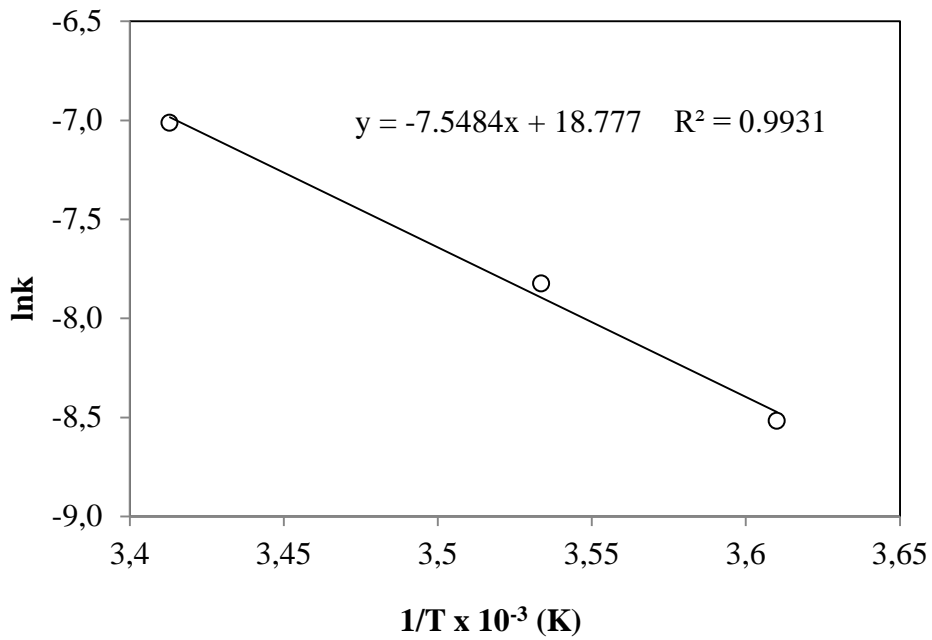
* Parantez içindeki değer determinasyon katsayıdır (R^2).

Çilek suyu konsantrelerinde depolama süresince toplam polifenol kaybının sıcaklığa bağlılığının saptanması amacıyla; aktivasyon enerjisi (E_a) ve Q_{10} değerleri hesaplanmıştır (Çizelge 4.6). Arrhenius grafiğinin oluşumuna ilişkin veriler Çizelge 4.7’de, Arrhenius grafiği ise, Şekil 4.8’de verilmiştir. 4°C–20°C arasında, çilek suyu konsantrelerinde polifenollerin parçalanmasına ilişkin aktivasyon enerjisi değeri (E_a), 141 kJ/mol olarak hesaplanmıştır (Çizelge 4.6).

4°–20°C arasında hesaplanan yüksek E_a ve Q_{10} değerleri, çilek suyu konsantrelerinde askorbik asidin parçalanma hızının sıcaklığa bağlı olduğunu ve bu reaksiyonun sıcaklık artışlarına duyarlı olduğunu göstermiştir (Çizelge 4.6).

Çizelge 4.7 Çilek suyu konsantrelerinin farklı sıcaklıklarda depolanması süresince toplam polifenol miktarındaki azalmaya ilişkin Arrhenius grafiği için gerekli veriler

| Sıcaklık | | $1/T \times 10^{-3}$ | k | $-\ln k$ |
|----------|-----|----------------------|-----------------|----------|
| (°C) | (K) | (K) | (1/gün) | |
| 4 | 277 | 3.61 | 0.0002 (0.9969) | 8.5172 |
| 10 | 283 | 3.53 | 0.0004 (0.9887) | 7.8240 |
| 20 | 293 | 3.41 | 0.0009 (1.000) | 7.0131 |



Şekil 4.8 Çilek suyu konsantrelerinin farklı sıcaklıklarda depolanması süresince toplam polifenol miktarındaki değişime ilişkin Arrhenius grafiği

Çilek suyu konsantrelerinin toplam polifenol miktarları için yapılan varyans analizi sonuçları (Çizelge 4.8) “sıcaklık x süre” ikili interaksiyonunun istatistik olarak önemli olduğunu göstermiştir ($p < 0.01$). Bu nedenle elde edilen verilere Duncan çoklu karşılaştırma testi uygulanmıştır. İkili interaksiyon önemli olduğu için sıcaklık ve sürelerin esas etkilerini incelemeye gerek duyulmamıştır. İkili interaksiyonunun önemli olması, depolama sıcaklıklarının ve sürelerinin arasındaki ikili interaksiyonunun önemli olduğunu yani, çilek suyu konsantrelerinin farklı sıcaklıklarda depolanması sırasındaki farkın depolama süreleri ile değiştiğini ifade etmektedir. Duncan testi sonuçları (EK 1;

Çizelge 1, 2 ve 3), çilek suyu konsantrelerinin toplam polifenol miktarı üzerine depolama sıcaklıklarının ve sürelerinin önemli etkisi olduğunu göstermiştir.

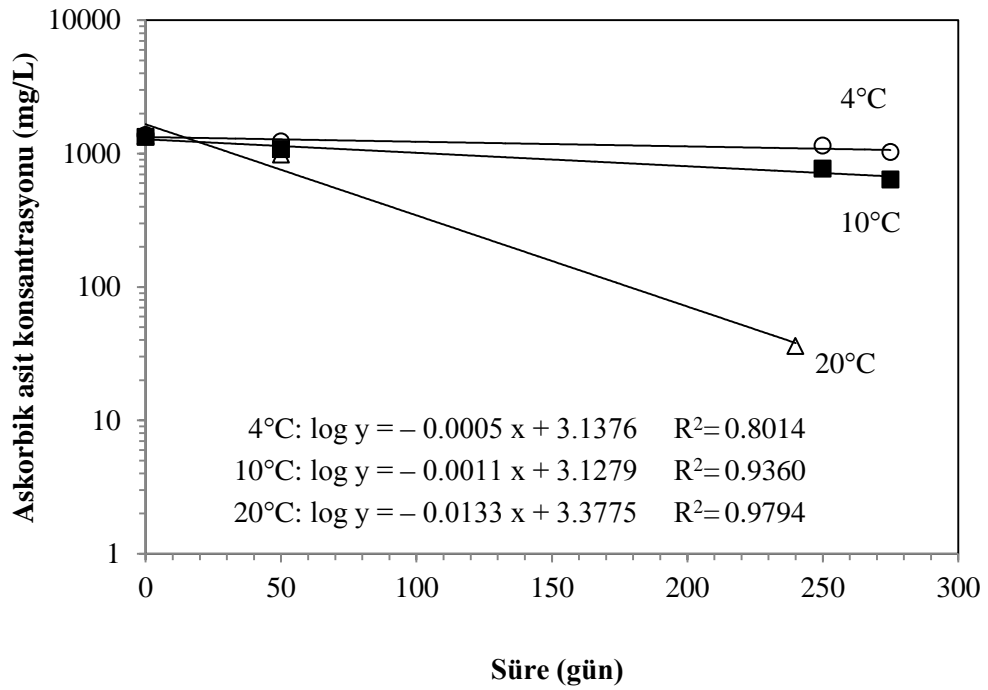
Çizelge 4.8 Çilek suyu konsantrelerinin toplam polifenol miktarındaki azalışa ilişkin varyans analiz çizelgesi

| Varyasyon kaynağı | Serbestlik derecesi | Kareler toplamı | Kareler ortalaması | F | P |
|-------------------|---------------------|-----------------|--------------------|--------|--------|
| Sıcaklık | 1 | 2830857 | 2830857 | 149.27 | 0.000* |
| Süre | 3 | 16386465 | 5462155 | 288.02 | 0.000 |
| Sıcaklık x Süre | 3 | 1301802 | 433934 | 22.88 | 0.000 |
| Hata | 8 | 151715 | 18964 | | |
| Genel toplam | 15 | 20670839 | | | |

* p<0.01

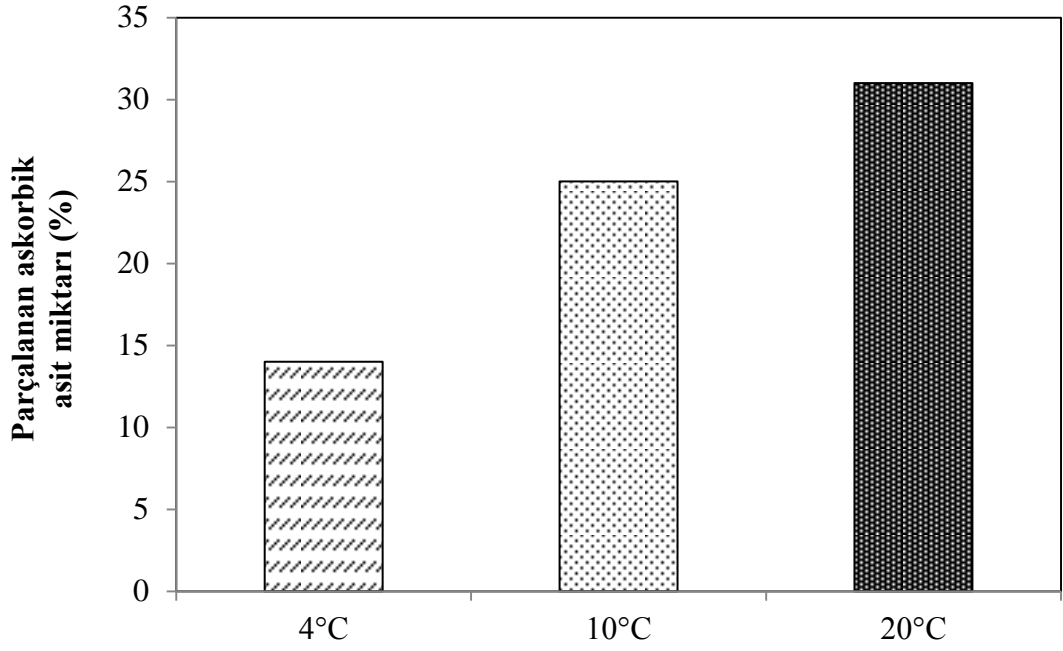
4.2.3 Farklı sıcaklıklarda depolama süresince çilek suyu konsantresinin askorbik asit miktarındaki değişimler

Farklı depolama sıcaklıklarında, çilek suyu konsantrelerinin askorbik asit miktarlarındaki azalmaya ilişkin veriler şekil 4.9’da verilen grafikte gösterilmiştir. Çilek suyu konsantrelerindeki askorbik asit miktarları depolama sıcaklığı ve süresine bağlı olarak parçalandığı belirlenmiştir. Çilek suyu konsantrelerindeki askorbik asit miktarının 4°C’de 275 gün depolama sonunda % 33, 10°C’de 275 gün depolama sonunda % 58 ve 20°C’de 50 gün depolanması sonunda % 31 oranında azaldığı saptanmıştır. 20°C’de depolanan çilek suyu konsantrelerinde 10°C’de depolanan çilek suyu konsantrelerine göre 14 kat daha hızlı bir askorbik asit kaybı görülmektedir. Bu çalışmada uygulanan 3 farklı depolama sıcaklığının askorbik asit kaybına etkisi Şekil 4.9’da verilen grafik eğilimlerinden kolaylıkla görülebilir. Bu durumu daha iyi açıklayabilmek için 4°C, 10°C ve 20°C sıcaklıklarda 50 gün depolama sonunda, çilek suyu konsantrelerindeki askorbik asit miktarlarının yüzde azalma oranları Şekil 4.10’da verilen histogramda verilmiştir.



Şekil 4.9 Çilek suyu konsantresinin farklı sıcaklıklarda depolanması süresince askorbik asit miktarındaki azalmalar

Şekil 4.10'da görüldüğü gibi, çilek suyu konsantrelerinin 50 gün depolanması sonunda askorbik asit miktarlarında, 4°C'de %14, 10°C'de %25 ve 20°C'de %31 düzeyinde azalma saptanmıştır. Şekil 4.9'da, askorbik asit miktarları herhangi bir transformasyon işlemi yapılmadan doğrudan 10 tabanına göre düzenlenmiş yarı-logaritmik bir grafik kağıdının logaritmik ölçekli "y" eksenine, süreler ise aritmetik ölçekli "x" eksenine işlenerek doğrusal eğriler elde edilmiştir. Bu durum, çilek suyu konsantrelerinin 4°C, 10°C ve 20°C sıcaklıklarda depolanması süresince, askorbik asit degradasyonunun birinci derece kinetik modele uygun olarak geliştiğini göstermektedir. Literatürde birçok üründe askorbik asit parçalanmasının birinci dereceden kinetik modelle tanımlandığı görülmektedir. Bu durum, greyfurdun 20°-92°C'de (Alvarado ve Viteri 1989), greyfurd suyunun 60°-91°C'de (Saguy vd. 1978) ve limonun 20°-92°C'de (Alvarado ve Viteri 1989) ısıtılmasında gösterilmiş; ayrıca, portakal suyunun 10°C (Tiwari vd. 2009) sıcaklıkta depolama süresince askorbik asidin parçalanmasının da birinci derece kinetik modele uygun olarak geliştiği belirtilmiştir.



Şekil 4.10 Farklı sıcaklıklarda 50 gün süreyle depolanan çilek suyu konsantrelerinde askorbik asit miktarındaki azalmalar

Derossi vd. (2010); 5°C, 10°C ve 25°C’de 7 gün depolanan çilek sularındaki askorbik asit değişimini incelediği çalışmasında; askorbik asit düzeyinin; 25°C’de % 90, 10°C’de % 34 ve 5°C’de ise % 20 oranında azaldığını saptamıştır. Çalışmamızda ise, daha uzun sürede daha az askorbik asit kaybı meydana gelmiştir. Bunun sebebi, birinci derece reaksiyonların hızı, reaktan konsantrasyonu ile orantılı olarak değişmektedir. Yani, substrat konsantrasyonu arttıkça reaksiyon hızı da artmaktadır. Çalışmamızda kullanılan çilek suyu örneklerinin askorbik asit miktarı Derossi vd. (2010) tarafından yapılan çalışmada kullanılan çilek suyu örneklerinden 1.7 kat kadar daha fazla askorbik asit içermektedir. Bilindiği üzere, askorbik asit miktarı çileğin çeşidine, hasat zamanına göre değişmektedir. Aynı çeşidin farklı hasat zamanlarında hasat edilmesi bile askorbik asit miktarını son derece etkilemektedir.

Çilek suyu konsantrelerinin 4°C, 10°C ve 20°C’lerde depolanması sonucunda askorbik asidin parçalanmasına ilişkin reaksiyon hız sabitleri (k) şekil 4.9’dan elde edilen eğrilerin eğilimlerinin “2.303” değeri ile çarpılmasıyla hesaplanmıştır. Bu parçalanmaya ilişkin kinetik katsayılar, çizelge 4.9’da verilmiştir. Kinetik veriler incelenince,

beklenildiği gibi depolama sıcaklığı yükseldikçe bütün örneklerde askorbik asit parçalanma hızlarının da arttığı görülmektedir. Örneğin, çilek suyu konsantrelerinde, yarılanma süresi ($t_{1/2}$); 4°C’de 603 gün olduğu halde, depolama sıcaklığı 10°C’ye yükselince bu süre 274 güne ve 20°C’ye yükselince ise 23 güne düşmüştür.

Çizelge 4.9 Çilek suyu konsantrelerinin farklı sıcaklıklarda depolanması sırasında askorbik asit parçalanmasına ilişkin kinetik parametreler

| Sıcaklık (°C) | $-k \times 10^3$ (gün ⁻¹) | $t_{1/2}$ (gün) | Q_{10} (4°-20°C) | | E_a (kJ/mol) |
|------------------|--|--------------------|--------------------|----------|-------------------|
| | | | 4°-10°C | 10°-20°C | |
| 4 | 1.15 (0.8014)* | 603 | | | |
| 10 | 2.53 (0.9360) | 274 | 1.69 | 12.11 | 164 |
| 20 | 30.63 (0.9794) | 23 | | | |

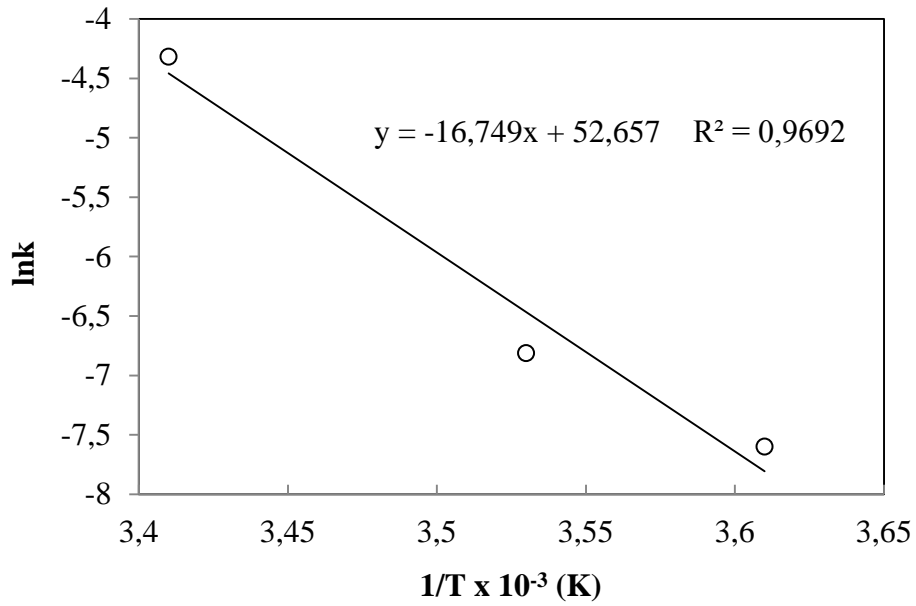
* Parantez içindeki değer determinasyon katsayısıdır (R^2).

Çilek suyu konsantrelerinde depolama süresince askorbik asit kaybının sıcaklığa bağlılığının saptanması amacıyla; aktivasyon enerjisi (E_a) ve Q_{10} değerleri hesaplanmıştır (Çizelge 4.9). Arrhenius grafiğinin oluşumuna ilişkin veriler Çizelge 4.10’da, Arrhenius grafiği ise, Şekil 4.11’de verilmiştir. 4°-20°C arasında, çilek suyu konsantrelerinde askorbik asit parçalanmasına ilişkin aktivasyon enerjisi değeri (E_a), 164 kJ/mol olarak hesaplanmıştır (Çizelge 4.9).

4°-20°C arasında hesaplanan yüksek E_a ve Q_{10} değerleri, çilek suyu konsantrelerinde askorbik asidin parçalanma hızının sıcaklığa bağlı olduğunu ve bu reaksiyonun sıcaklık artışlarına duyarlı olduğunu göstermiştir (Çizelge 4.9).

Çizelge 4.10 Çilek suyu konsantrelerinin farklı sıcaklıklarda depolanması süresince askorbik asit miktarındaki azalmaya ilişkin Arrhenius grafiği için gerekli veriler

| Sıcaklık | | $1/T \times 10^{-3}$ (K) | k (1/gün) | $-\ln k$ |
|----------|-----|-----------------------------|-----------------|----------|
| (°C) | (K) | | | |
| 4 | 277 | 3.61 | 0.0005 (0.8014) | 7.6009 |
| 10 | 283 | 3.53 | 0.0011 (0.9360) | 6.8124 |
| 20 | 293 | 3.41 | 0.0133 (0.9794) | 4.3200 |



Şekil 4.11 Çilek suyu konsantrelerinin farklı sıcaklıklarda depolanması süresince askorbik asit miktarındaki değişime ilişkin Arrhenius grafiği

4°C, 10°C ve 20°C’de depolanan çilek suyu konsantrelerinin askorbik asit miktarları için yapılan varyans analiz sonuçları (Çizelge 4.11, Çizelge 4.12 ve Çizelge 4.13), depolama süresinin askorbik asit miktarı üzerine önemli etkisinin olduğunu göstermiştir ($p < 0.01$). Bu verilere Duncan çoklu karşılaştırma testi uygulanmıştır. Duncan testi sonuçlarına göre (EK 1; Çizelge 4, 5 ve 6); 4°C, 10°C ve 20°C sıcaklıklarda depolanan çilek suyu konsantrelerinin depolama süresine bağlı olarak, askorbik asit miktarları arasındaki farkların istatistiki olarak önemli olduğu saptanmıştır ($p < 0.01$)

Çizelge 4.11 Çilek suyu konsantrelerinin 4°C’de depolanması süresince askorbik asit miktarındaki azalmaya ilişkin varyans analiz çizelgesi

| Varyasyon kaynağı | Serbestlik derecesi | Kareler toplamı | Kareler ortalaması | F | P |
|-------------------|---------------------|-----------------|--------------------|--------|--------|
| Süre | 3 | 227227 | 75742 | 116.07 | 0.000* |
| Hata | 4 | 2610 | 653 | | |
| Genel toplam | 7 | 229838 | | | |

* : $p < 0.01$

Çizelge 4.12 Çilek suyu konsantrelerinin 10°C’de depolanması süresince askorbik asit miktarındaki azalmaya ilişkin varyans analiz çizelgesi

| Varyasyon kaynağı | Serbestlik derecesi | Kareler toplamı | Kareler ortalaması | F | P |
|-------------------|---------------------|-----------------|--------------------|----------|--------|
| Süre | 3 | 797317 | 265772 | 32407.42 | 0.000* |
| Hata | 4 | 33 | 8 | | |
| Genel toplam | 7 | 797350 | | | |

* : p<0.01

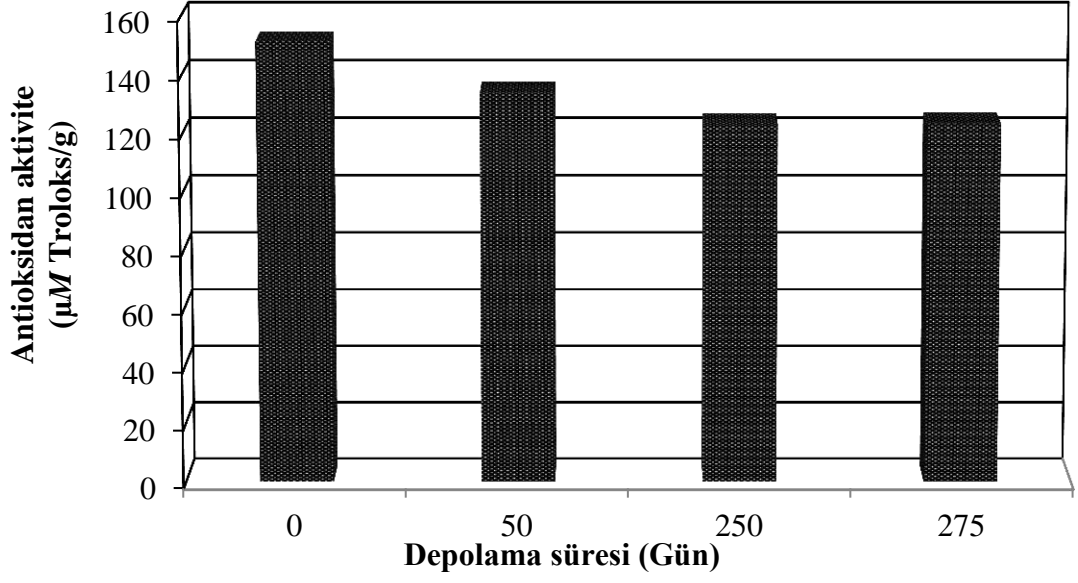
Çizelge 4.13 Çilek suyu konsantrelerinin 20°C’de depolanması süresince askorbik asit miktarındaki azalmaya ilişkin varyans analiz çizelgesi

| Varyasyon kaynağı | Serbestlik derecesi | Kareler toplamı | Kareler ortalaması | F | P |
|-------------------|---------------------|-----------------|--------------------|---------|--------|
| Süre | 1 | 201601 | 201601 | 2488.90 | 0.000* |
| Hata | 2 | 162 | 81 | | |
| Genel toplam | 3 | 201763 | | | |

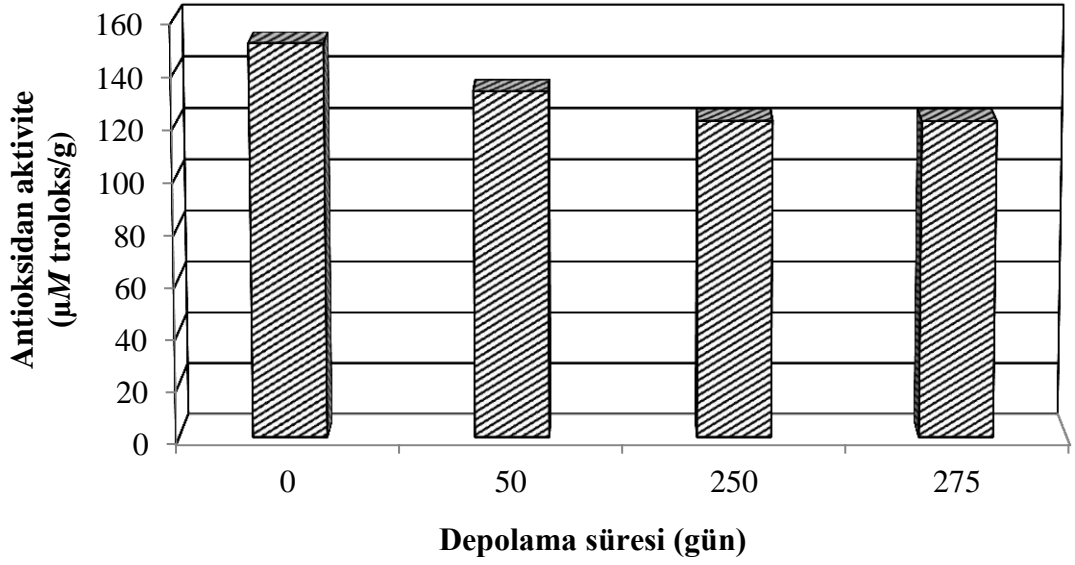
* : p<0.01

4.2.4 Çilek suyu konsantresinin farklı sıcaklıklarda depolanması süresince antioksidan aktitedeki değişimler ile polifenol ve askorbik asidin antioksidan aktiviteyle ilişkisi

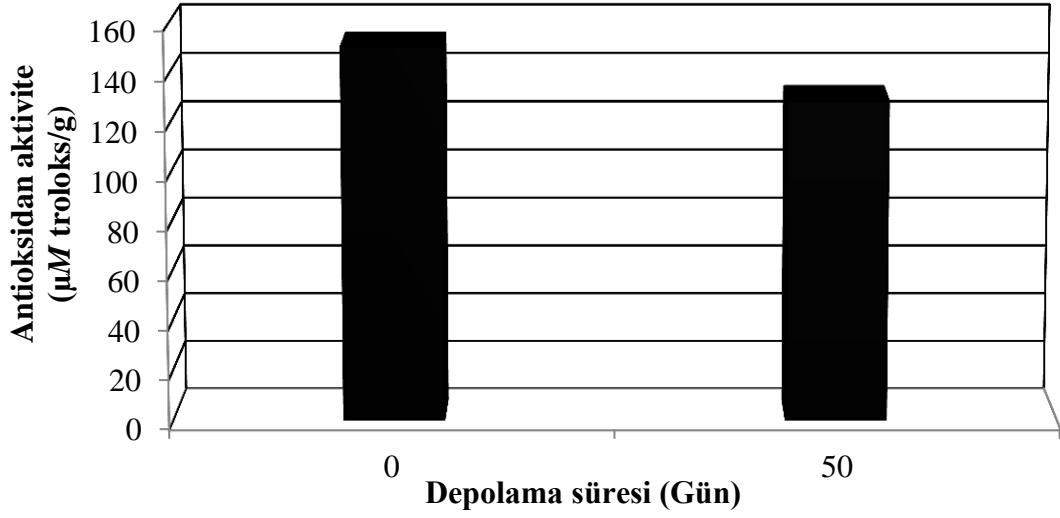
Çilek suyu konsantresi örneklerinin 4°C, 10°C ve 20°C sıcaklıklarda depolanması boyunca antioksidan aktivitede meydana gelen değişimler Şekil 4.12, Şekil 4.13 ve Şekil 4.14’de verilen histogram grafiklerde gösterilmiştir. Şekil 4.13, 4.14 ve 4.15’de de görüldüğü üzere, çilek suyu konsantrelerinin farklı sıcaklıklarda depolanması sonucu antioksidan aktivitede bir miktar azalış saptanmıştır.



Şekil 4.12 Çilek suyu konsantrelerinin 4°C’de depolanması süresince antioksidan aktivite düzeyindeki değişimler



Şekil 4.13 Çilek suyu konsantrelerinin 10°C’de depolanması süresince antioksidan aktivite düzeyindeki değişimler



Şekil 4.14 Çilek suyu konsantrelerinin 20°C’de depolanması süresince antioksidan aktivite düzeyindeki değişimler

4°C’de 275 gün boyunca depolanan çilek suyu konsantrelerinde % 18, 10°C’de 275 gün boyunca depolanan çilek suyu konsantrelerinde % 19.6 ve 20°C’de 50 gün boyunca depolanan çilek suyu konsantrelerinde ise, % 21.8 oranının antioksidan aktivitede azalma meydana geldiği saptanmıştır. Literatürde antioksidan aktivitenin sıcaklık ve depolama süresine bağlı olarak değiştiğine ilişkin birçok çalışma mevcuttur. Örneğin, Ayala-Zavala vd. (2004), 12 gün depolama sonunda çileklerin antioksidan aktivitesinde; 0°C’de önemli bir değişiklik olmazken (% 1), 5°C (% 42) ve 10°C’de (1.8 kat) artış olduğunu belirtmiştir. Benzer şekilde, Senga Sengana, Elkat ve Kent çilek çeşitlerinden üretilen meyve sularının 30°C’de 6 aylık depolama sonundaki antioksidan aktivitelerinin de sırasıyla % 33, % 27 ve % 25 oranında azaldığı bildirilmiştir (Oszmianski ve Wojdylo 2009).

4°C, 10°C ve 20°C’de depolanan çilek suyu konsantrelerinin antioksidan aktivite miktarları için yapılan varyans analiz sonuçları (Çizelge 4.14, Çizelge 4.15 ve Çizelge 4.16), depolama süresinin antioksidan aktivite miktarı üzerine önemli etkisinin olduğunu göstermiştir ($p < 0.01$). Bu verilere Duncan çoklu karşılaştırma testi uygulanmıştır. Duncan testi sonuçlarına göre (EK 1; Çizelge 7, 8 ve 9); 4°C, 10°C ve 20°C sıcaklıklarda depolanan çilek suyu konsantrelerinin depolama süresine bağlı

olarak, antioksidan aktivite miktarları arasındaki farkların istatistiki olarak önemli olduğu saptanmıştır ($p < 0.01$)

Çizelge 4.14 Çilek suyu konsantrelerinin 4°C’de depolanması süresince antioksidan aktivite miktarındaki azalmaya ilişkin varyans analiz çizelgesi

| Varyasyon kaynağı | Serbestlik derecesi | Kareler toplamı | Kareler ortalaması | F | P |
|-------------------|---------------------|-----------------|--------------------|---------|--------|
| Süre | 3 | 1011.26 | 337.09 | 5314.65 | 0.000* |
| Hata | 4 | 0.25 | 0.06 | | |
| Genel toplam | 7 | 1011.52 | | | |

* : $p < 0.01$

Çizelge 4.15 Çilek suyu konsantrelerinin 10°C’de depolanması süresince antioksidan aktivite miktarındaki azalmaya ilişkin varyans analiz çizelgesi

| Varyasyon kaynağı | Serbestlik derecesi | Kareler toplamı | Kareler ortalaması | F | P |
|-------------------|---------------------|-----------------|--------------------|---------|--------|
| Süre | 3 | 1172.33 | 390.78 | 3687.83 | 0.000* |
| Hata | 4 | 0.42 | 0.16 | | |
| Genel toplam | 7 | 1172.75 | | | |

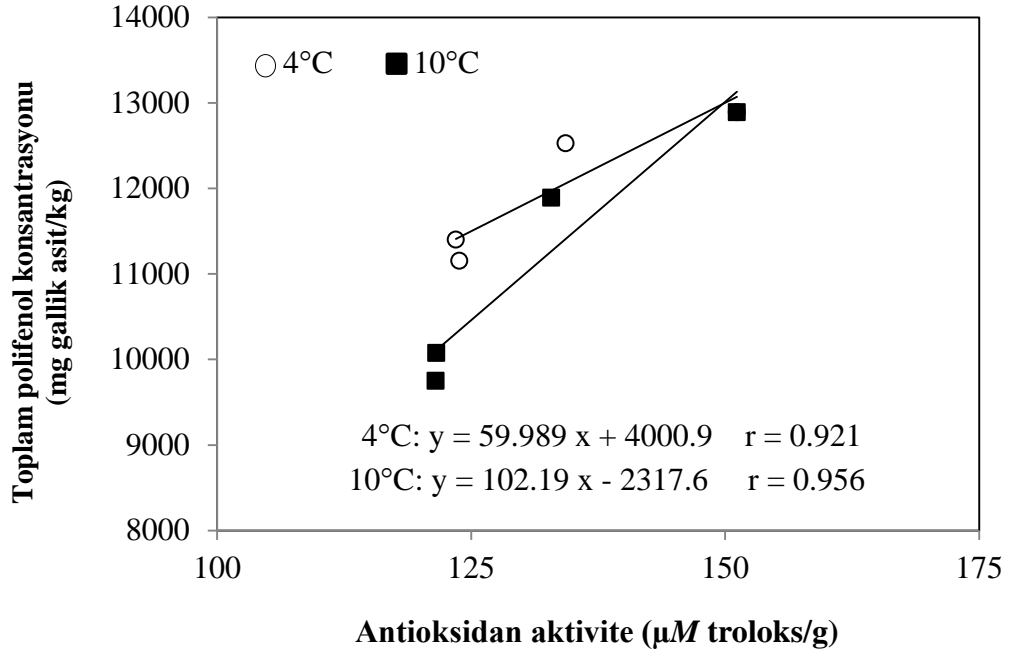
* : $p < 0.01$

Çizelge 4.16 Çilek suyu konsantrelerinin 20°C’de depolanması süresince antioksidan aktivite miktarındaki azalmaya ilişkin varyans analiz çizelgesi

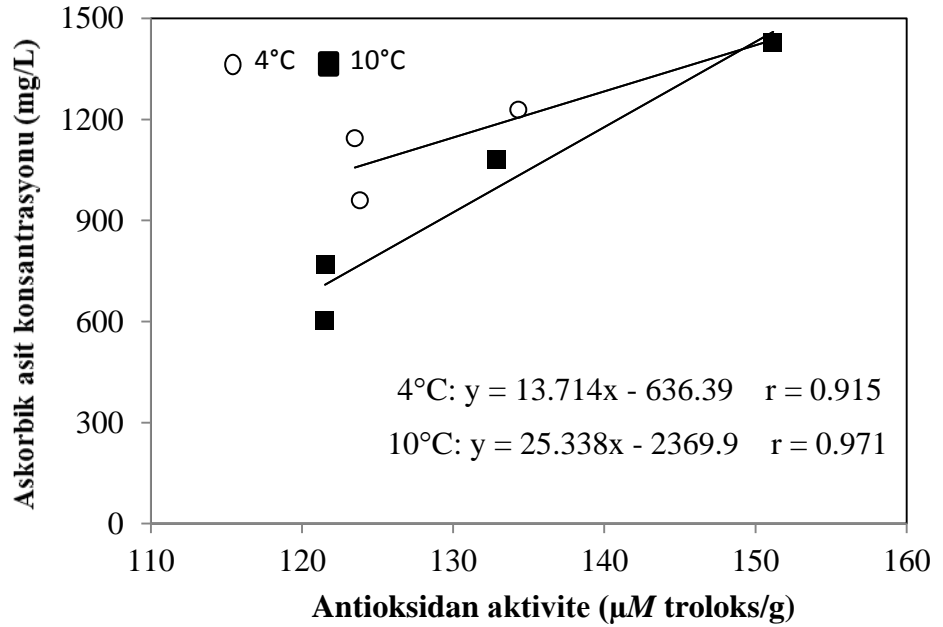
| Varyasyon kaynağı | Serbestlik derecesi | Kareler toplamı | Kareler ortalaması | F | P |
|-------------------|---------------------|-----------------|--------------------|---------|--------|
| Süre | 1 | 475.49 | 475.49 | 5067.73 | 0.000* |
| Hata | 2 | 0.19 | 0.09 | | |
| Genel toplam | 3 | 475.68 | | | |

* : $p < 0.01$

Şekil 4.15 ve şekil 4.16’da çilek suyu konsantrelerinin farklı depolama sıcaklıklarında antioksidan aktivite ile polifenoller ve askorbik asit arasındaki ilişki gösterilmiştir.



Şekil 4.15 Farklı sıcaklıklarda depolanan çilek suyu konsantrelerinin toplam polifenol miktarı ile antioksidan aktivite arasındaki ilişki



Şekil 4.16 Farklı sıcaklıklarda depolanan çilek suyu konsantrelerinin askorbik asit miktarı ile antioksidan aktivite arasındaki ilişki

Şekil 4.15’de görüldüğü üzere, 4°C ve 10°C sıcaklıklarda depolanan çilek suyu konsantrelerinin toplam polifenol miktarı ile antioksidan aktivite arasında ilişki olduğu saptanmıştır (4°C: $r = 0.92$, 10°C: $r = 0.956$). Araştırmamıza benzer olarak, ORAC metodu ile yürütülen bir çalışmada da; çileğin antioksidan aktivitesinin 20 μmol Troloks/g örnek olduğu; bu aktivite ile polifenoller ($r = 0.83$) ve antosiyaninler ($r = 0.90$) arasında güçlü bir korelasyon olduğu bildirilmiştir (Kalt vd. 1999). Şekil 4.16’da görüldüğü üzere, 4°C ve 10°C sıcaklıklarda depolanan çilek suyu konsantrelerinin askorbik miktarı ile antioksidan aktivite arasında da çok önemli düzeyde bir ilişki olduğu saptanmıştır (4°C: $r = 0.914$, 10°C: $r = 0.971$).

5. SONUÇ ve ÖNERİLER

Araştırmada elde edilen başlıca sonuçlar, aşağıda maddeler halinde sunulmuştur.

- 1- Çilek suyu üretim aşamalarının toplam polifenol miktarı ve antioksidan aktiviteye etkisinin olmadığı belirlenmiştir.
- 2- Çilek suyu üretim aşamalarının, beklendiği gibi askorbik asit miktarında önemli düzeyde değişikliğe neden olduğu belirlenmiştir.
- 3- Çilek suyu üretim aşamalarının, briks, pH ve titrasyon asitliği üzerine önemli bir etkisinin olmadığı belirlenmiştir.
- 4- Depolama süresince, çilek suyu konsantresi polifenollerinin ve askorbik asidin parçalanmasının literatürdeki verilere uygun olarak birinci derece kinetik modelle tanımlanabileceği saptanmıştır. $t_{1/2}$ değerlerinin sıcaklık yükseldikçe azalması, polifenol ve askorbik asit stabilitesinin sıcaklık artışına bağlı olarak azaldığını göstermektedir.
- 5- Depolama sıcaklığının artışına paralel olarak, polifenol ve askorbik asit kaybının arttığı belirlenmiştir. Beklendiği gibi, gerek polifenol gerekse askorbik asit miktarlarında en fazla kayıp 20°C'de depolanan konsantre örneklerinde gerçekleşirken, en az kayıp ise, 4°C'de depolanan örneklerde gerçekleşmiştir. Elde edilen sonuçlar, çilek suyu konsantresinin en fazla 4°C'de depolanmasının daha uygun olacağını göstermektedir.
- 6- Toplam polifenol ve askorbik asit miktarlarının azalışına bağlı olarak, antioksidan aktivitede de azalma meydana gelmiştir. Antioksidan aktivitenin çoğu polifenollerden kaynaklanmıştır.
- 7- Sonuç olarak, hem toplam polifenol hem de askorbik asit kaybını en aza indirmek için, çilek suyu konsantrelerinin düşük sıcaklıklarda (<4°C) muhafaza edilmesi önerilmektedir.

KAYNAKLAR

- Aaby, K., Ekeberg, D. and Skrede, G. 2007. Characterization of phenolic compounds in strawberry (*Fragaria ´ ananassa*) fruits by different HPLC detectors and contribution of individual Compounds to total antioxidant capacity. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, Vol. 55; pp. 4395-4406.
- Alonso, A.M., Guillen, D.A., Barroso, C.G., Puertas, B. and Garcia, A. 2002. Determination of antioxidant activity of winy byproducts and its correlation with phenolic content. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, Vol. 50; pp. 5832-5836.
- Abdille, Md.H., Singh, R.P., Jayaprakasha, G.K. and Jena, B.S. 2005. Antioxidant activity of the extracts from *Dillenia indica* fruits. *Food Chemistry*, Vol. 90; pp. 891-896.
- Alvarado, J. D. and Viteri, N. P. 1989. Efecto de la temperatura sobre la degradacion aerobica de vitamina C en jugos de frutas citricas. *Archivos latinoamericanos de Nutricion*, Vol. 39, pp. 601-612.
- Anonim. 2003. İnternet sitesi.
<http://www.uzumsu.com/incele.asp?blok=makaleler&kimlik=59>
- Anonim. 2012. Türkiye İstatistik Kurumu İnternet Sayfası.
http://www.tuik.gov.tr/VeriBilgi.do?tb_id=45&ust_id=13
- Anonim. 2012. Koruma Kontrol Genel Müdürlüğü.
<http://www.kkgm.gov.tr/TGK/Tebliğ/2006-56.html>
- Anonim. 2012. Wikipedia İnternet Sayfası.
<http://tr.wikipedia.org/wiki/Pektin>
- Anonymous, 2012. FAO Internet site.
<http://faostat.fao.org/site/567/DesktopDefault.aspx?PageID=567#ancor>
- Anonymous. 2012. İnternet sitesi.
<http://www.benbest.com/nutrceut/AntiOxidants.html>
- Apak, R., Güçlü, K., Demirata, B., Özyürek, M., Çelik, S.E., Bektaşoğlu, B., Berker, K.I. and Özyurt, D. 2007. Comparative evaluation of various total antioxidant capacity assays applied to phenolic compounds with the CUPRAC assay. *Molecules*, Vol. 12, pp. 1496-1547.
- Arena, E., Fallico, B. and Maccarone, E. 2001. Evaluation of antioxidant capacity of blood orange juices as influenced by constituents, concentration process and storage. *Food Chemistry*, Vol. 74, pp. 423-427.

- Asefi, N. 1995. Meyve sularında antosiyaninlerin degradasyonu üzerine araştırmalar. Doktora tezi (basılmamış). Ankara Üniversitesi, 92 s., Ankara.
- Aviram, M., Dornfeld, L., Rosenblat, M., Volkova, N., Kaplan, M., Coleman, R., Hayek, T., Presser, D. and Fuhrman, B. 2000. Pomegranate juice consumption reduces oxidative stres, atherogenic modifications to ldl, and platelet aggregation: studies in humans and in atherosclerotic apolipoprotein e-deficient mice. *American Journal of Clinical Nutrition*, Vol. 71; pp. 1062-1076.
- Ayala-Zavala, J.F., Wang, S.Y., Wang C.Y. and Gonzales-Aguilar, G.A. 2004. Effect of storage temperatures on antioxidant capacity and aroma compounds in strawberry fruit. *Lebensmittel-Wissenschaft und –Technologie*, Vol. 37; pp. 687-695.
- Badr, H.M. and Mahmoud, K.A. 2011. Antioxidant activity of carrot juice in gamma irradiated beef sausage during refrigerated and frozen storage. *Food Chemistry*, Vol. 127; pp. 1119-1130.
- Busuricu, F., Negranu-Parjol, T., Balaban, D.P., Popescu, A. and Anghel, A. 2008. The evaluation of the wines antioxidant activity. *Innovative Romanian Food Biotechnology*, Vol. 2; pp. 10-18.
- Carr, A. C. and Frei, B. 1999. Toward a new recommended dietary allowance for vitamin C based on antioxidant and health effects in humans. *The American Journal of Clinical Nutrition*, Vol. 69; pp. 1086–1107
- Cemeroğlu, B. 2009. Meyve ve sebze işleme teknolojisi, 1.cilt, 3.baskı. Gıda Teknolojisi Dergisi Yayınları Bizim Grup Basım Evi, 38, Ankara.
- Cemeroğlu, B. ve Karadeniz, F. 2004. Meyve suyu üretim teknolojisi. *Meyve ve Sebze İşleme Teknolojisi*, Cilt I, Cemeroğlu, B. (ed.), s.297-654, Bizim Büro Basınevi, Ankara.
- Chisari, M., Barbagallo, R.N. and Spagna, G. 2007. Characterization of polyphenol oxidase and peroxidase and influence on browning of cold stored strawberry fruit. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, Vol. 55; pp. 3469-3476.
- Cieslik, E., Greda, A., and Adamus W. 2006. Contents of polyphenols in fruit and vegetables. *Food Chemistry*, Vol. 94; pp. 135-142.
- Cordenunsi, B.R., Genovese, M.I., Nascimento, J.R.O.D., Hassimotto, N.M.A., Santos, R.J.D. and Lajolo, F.M. 2005. Effects of temperature on the chemical composition and antioksidant activity of three strawberry cultivars. *Food Chemistry*, Vol. 91; pp. 113-121.
- De Ancos, B., Gonzales, M.E. and Cano, M.P. 2000. Ellagic acid, vitamin C, and total phenolic contents and radical scavenging capacity affected by freezing and frozen

- storage in raspberry fruit. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, Vol. 48; pp. 4565-4570.
- Del Caro, A., Piga, A., Pinna, I., Fenu, P.M. and Agabbio, M. 2004. Effect of drying conditions and storage period on polyphenolic content, antioxidant capacity, and ascorbic acid of prunes. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, Vol. 52; pp. 4780-4784.
- Derossi, A., De Pilli, D. and Fiore, A.G. 2010. Vitamin C kinetic degradation of strawberry juice stored under non-isothermal conditions. *LWT - Food Science and Technology*, Vol. 43; pp. 590-595.
- Fogliano, V., Verde, V., Randazzo, G. and Ritieni, A. 1999. Method for measuring antioxidant activity and its application to monitoring the antioxidant capacity of wines. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, Vol. 47; pp. 1035-1040.
- Fraga, C.G., Galleano, M., Verstraeten, S.V. and Oteiza, P.I. 2010. Basic biochemical mechanism behind the health benefits of polyphenols. *Molecular Aspects of Medicine*, Vol. 31; pp. 435-445.
- Fraga, C.G., Motchnik, P.A., Shigenaga, M.K., Helbock, H.J., Jacob, R.A. and Ames, B.N. 1991. Ascorbic acid protects against endogenous oxidative DNA damage in human sperm. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, Vol. 88; pp. 11003-11006.
- Frankel, E.N. 1999. Natural phenolic antioxidants and their impact on health. Academic Press, *Antioxidant Food Supplements in Human Health*, 385-392.
- Gancel, A.L., Feneuil, A., Acosta, O., Perez, A.M. and Vaillant, F. 2011. Impact of industrial processing and storage on major polyphenols and the antioxidant capacity of tropical highland blackberry (*Rubus adenotrichus*). *Food Research International*, Vol. 44; pp. 2243-2251.
- Garcia-Alonso, M., Pascual-Teresa, S., Santos-Buelga, C. and Rivas-Gonzalo, J.C. 2004. Evaluation of the antioxidant properties of fruits. *Food Chemistry*, Vol. 84; pp. 13- 18.
- Gardner, T.G., White, T.A.C., McPhail, D.B. and Duthie, G.G. 2000. The relative contributions of vitamin C, carotenoids and phenols to the antioxidant potential of fruit juices. *Food Chemistry*, Vol. 68; pp. 471-474.
- Garzon, G.A. and Wrolstad, R.E. 2002. Comparison of the stability of pelargonidin-based anthocyanins in strawberry juice and concentrate. *Journal of Food Science*, Vol. 67; pp. 1288-1299.

- Gil, M.I., Tomas-Barberan, F.A., Hess-Pierce, B., Holcroft, D.M., Kader, A.A. 2000. Antioxidant activity of pomegranate juice and its relationship with phenolic composition and processing. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, Vol. 48; pp. 4581-4589.
- Godfrey, T. and West, S. 1996. *Industrial Enzymology*. Stockton Pres, New York.
- Gössinger, M., Moritz, S., Hermes, M., Wendelin, S., Scherbichler, H., Halbwirth, H., Stich, K. and Berghofer, E. 2009. Effects of processing parameters on colour stability of strawberry nectar from puree. *Journal of Food Engineering*, Vol. 90; pp.171-178.
- Guo, C., Cao, G., Sofic, E. and Prior, R.L. 1997. High-Performance Liquid Chromatography coupled with coulometric array detection of electroactive component in fruits and vegetables: relationship to oxygen radical absorbance capacity. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, Vol. 45; pp. 1787-1796.
- Guo, C., Yang, J., Wei, J., Li, Y., Xu, J. and Jiang, Y. 2003. Antioxidant activities of peel, pulp and seed fractions of common fruits as determined by FRAP assay. *Nutrition Research*, Vol. 23; pp. 1719-1726.
- Hakkinen, S.H., Karenlampi, S.O., Heinonen, M., Mykkanen, H.M. and Törrönen, A.R. 1999. Content of flavonols quercetin, myricetin, and kaempferol in 25 edible berries. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, Vol. 47; pp. 2274-2279.
- Hakkinen, S.H., Karenlampi, S.O., Mykkanen, H.M., Heinonen, M. and Törrönen, A.R. 2000. Ellagic acid content in berries: Influence of domestic processing and storage. *European Food Research and Technology*, Vol. 212; pp. 75-80.
- Hakkinen, S.H. and Törrönen, A.R. 2000. Content of flavonols and selected phenolic acids in strawberries and *Vaccinium* species: influence of cultivar, cultivation site and technique. *Food Research International*, Vol. 33; pp. 517-524.
- Hartman, A., Patz, C.D., Andlauer, W., Dietrich, H. and Ludwig, M. 2008. Influence of processing on quality parameters of strawberries. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, Vol. 56; pp. 9484-9489.
- Hossain, M.A. and Asada, K. 1985. Monodehydroascorbate reductase from cucumber is a flavin adenine dinucleotide enzyme. *The Journal of Biological Chemistry*, Vol. 260; pp. 12920-12926.
- Huang, D., Ou, B. and Prior, R.L. 2005. The chemistry behind antioxidant capacity assays. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, Vol. 53; pp. 1841-1856.
- Huetz, P., Mavaddat, N. and Mavri, J. 2005. Reactions between ellagic acid and an ultimate carcinogen. *Journal of Chemical Information and Modelling*, Vol. 45; pp. 1564-1570.

- IFU. 1968. Analysen. Nr: 3. Internationale Fruchtsaft Union Juris Verlag, Zurich, Schweiz.
- Işık, Ş. 1993. Vişne suyu konsantratlarının depolanmasında renk ve berraklık stabilitesi üzerinde araştırma. Yüksek lisans tezi (basılmamış). Ankara Üniversitesi, 49 s., Ankara.
- Kafkas, E., Kosar, M., Paydas, S., Kafkas, S. and K.H.C. Baser, K.H.C. 2006. Quality characteristics of strawberry genotypes at different ripeness stages. *Food Chemistry*, Vol. 100; pp. 1229–1236.
- Kalt, W., Forney, C.F., Martin, A. and Prior, R.L. 1999. Antioxidant capacity, Vitamin C, phenolics, and anthocyanins after fresh storage of small fruits. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, Vol. 47; pp. 4638-4644.
- Khandare, V., Walia, S., Singh, M. and Kaur, C. 2011. Black carrot (*Daucus carota* ssp. *sativus*) juice: Processing effects on antioxidant composition and color. *Food and Bioproducts Processing*, Vol. 89; pp. 482-486.
- Kırca, A. ve Özkan, M. 2007. Degisik amaçlı bazı test ve analiz yöntemleri. *Gıda Analizleri*, Cemeroglu, B. (ed.), s. 463-486, Bizim Büro Basımevi, Ankara.
- Kırca, A., Özkan, M. and Cemeroglu, B. 2007. Effect of temperature, solid content and pH on the stability of black carrot anthocyanins. *Food Chemistry*, Vol. 101; pp. 212-218.
- Kiselova, Y., Ivanova, D., Chervenkov, T., Gerova, D., Galunska, B. and Yankova, T. 2006. Correlation between the in vitro antioxidant activity and polyphenol content of aqueous extracts from Bulgarian herbs. *Phytotherapy Research*, Vol. 20; pp. 961-965.
- Klimczak, I., Malecka, M., Szlachta, M. and Gliszczynska-Swigho, A. 2007. Effect of storage on the content of polyphenols, vitamin C and the antioxidant activity of orange juices. *Journal of Food Composition and Analysis*, Vol. 20; pp. 313-322.
- Klopotek, Y., Otto, K. and Bohm, V. 2005. Processing strawberries to different products alters content of vitamin C, total phenolics, total anthocyanins, and antioxidant capacity. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, Vol. 53; pp. 5640-5646.
- Koca, N. ve Karadeniz, F. 2005. Gıdalardaki doğal antioksidan bileşikler. *Gıda*, Vol. 30; pp. 229-236.
- Lehr, H. A., Frei, B., Olofsson, A. M., Carew, T. E. and Arfors, K. E. 1995. Protection from oxidized LDL-induced leukocyte adhesion to microvascular and macrovascular endothelium in vivo by vitamin C but not Vitamin E. *Circulation*, Vol. 91; pp. 1525-1532.

- Leskova, E. , Kubikova, J., , Kovacikova, E., Kosicka, M., Porubska, J. and Holcikova, K. 2006. Vitamin losses: Retention during heat treatment and continual changes expressed by mathematical models. *Journal of Food Composition and Analysis* Vol. 19; pp. 252–276.
- Lu, Y. and Foo, L.Y. 2000. Antioxidant and radical scavenging activities of polyphenols from apple pomace. *Food Chemistry*, Vol. 68; pp. 81-85.
- Madhavi, D.L., Singhal, R.S. and Kulkarni, P.R. 1996. Technological aspects of food antioxidants. In *Food Antioxidants*, Madhavi, D.L., Deshpande, S.S. and Salunke, D.K., 159-265, Marcel Dekker, Inc., New York.
- Marti, N., Perz-Vicente, A. and Garcia-Viguera, C. 2001. Influence of storage temperature and ascorbic acid addition on pomegranate juice. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, Vol. 82; pp. 217-221.
- Mares-Perlman, J. A.1997. Contribution of epidemiology to understanding relations of 999diet to age-related cataract. *The American Journal of Clinical Nutrition*, Vol. 66; pp. 739-740.
- Mehmood, Z., Zeb, A., Ayub, M., Bilbi, N. and Ihsanulah, A.B. 2008. Effect of pasteurization and chemical preservatives on the quality and shelf stability of apple juices. *American Journal of Food Technology*, Vol. 3; pp. 147-153.
- Meschter, E.E. 1953. Fruit color loss: Effect of carbohydrates and other factors on strawberry products. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, Vol. 1; pp. 574-579.
- Meyer, A.S., Heinonen, M. and Frankel, E.N. 1997. Antioxidant interactions of catechin, cyanidin, caffeic acid, quersetin, and ellagic acid on human ldl oxidation. *Food Chemistry*, Vol. 61; pp. 71-75.
- Meyers, J.K., Watkins, B.C., Pritts, P.M. and Liu, H.R. 2003. Antioxidant and antiproliferative activities of strawberries. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, Vol. 51; pp. 6887-6892.
- Miller, N.J., Rice-Evans, C., Davies, M.J., Gopinathan, V. and Milner, A. 1993. A novel method for measuring antioxidant capacity and its application to monitoring the antioxidant status in premature neonates. *Clinical Science*, Vol. 84; pp. 407-412.
- Muchuweti, M., Mupure, C.H., Ndhlal, A.R. and Kasiyamhuru, A. 2006. Characterization of polyphenoloxidase from *Uapaca kirkiana* fruit. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, Vol.86; pp. 328-332.
- Murthy, K.N.C, Jayaprakasha, G.K. and Singh, R.P. 2002. Studies on antioxidant activity of pomegranate (*Punica granatum*) peel extract using in vivo models. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, Vol. 50; pp. 4791-4795.

- Naithani, V., Nair, S. and Kakkar, P. 2006. Decline in antioxidant capacity of Indian herbal teas during storage and its relation to phenolic content. *Food Research International*, Vol. 39; pp. 176-181.
- Ngo, T., Wrolstad, R.E. and Zhao, Y. 2007. Color quality of Oregon strawberries-impact of genotype, composition, and processing. *Journal of Food Science*, Vol. 72; pp. 25-32.
- Oszmianski, J. and Wojdylo, A. 2009. Comparative study of phenolic content and antioxidant activity of strawberry puree, clear, and cloudy juices. *European Food Research and Technology*, Vol. 228; pp. 623-631.
- Özkan, M., Kırca, A. ve Cemeroglu, B. 2007. Gıdalara uygulanan bazı özel analiz yöntemleri. *Gıda Analizleri*, Cemeroglu, B. (ed.), s.129-186, Bizim Büro Basımevi, Ankara.
- Özyurt, H., Özdestan, Ö., Tavman, Ş. ve Ötleş, S. 2012. Karışık meyve nektarının depolanmasında C vitamini (askorbik asit) değişim kinetiği. *Dünya Gıda*, Vol. 3, pp. 74-79.
- Pacheco-palencia, L.A., Hawken, P. and Talcott, S.T. 2007. Phytochemical, antioxidant and pigment stability of açai (*Euterpe oleracea* Mart.) as affected by clarification, ascorbic acid fortification and storage. *Food Research International*, Vol. 40; pp. 620-628.
- Papoutsis, Z., Kassi, E., Tsipara, A., Fokialakis, N., Chrousos, G.P. and Moutsatsou, P. 2005. Evaluation of estrogenic/antiestrogenic activity of ellagic acid via the estrogen receptor subtypes ER α and ER β . *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, Vol. 53; pp. 7715-7720.
- Patthamakanokporn, O., Puwastien, P., Nitithamyong, A. and Sirichakwal, P.P. 2008. Changes of antioxidant activity and total phenolic compounds during storage of selected fruits. *Journal of Food Composition and Analysis*, Vol. 21; pp. 241-248.
- Patras, A., Brunton, N.P., Pieve, S.D. and Butler, F. 2009. Impact of high pressure processing on total antioxidant activity, phenolic, ascorbic acid, anthocyanin content and colour of strawberry and blackberry purees. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, Vol. 10; pp. 308-313.
- Pineli, L.L., Moretti, C.L., Santos, M.S., Campos, A.B., Brasileiro, A.V., Cordova, C. and Chiarello, M.D. 2011. Antioxidants and other chemical and physical characteristics of two strawberry cultivars at different ripeness stage. *Journal of Food Composition and Analysis*, Vol. 24; pp. 11-16.
- Pinto, M.S., Lajolo, F.M. and Genovese, M.I. 2008. Bioactive compounds and quantification of total ellagic acid in strawberries (*Fragaria x ananassa* Duch.). *Food Chemistry*, Vol. 107; pp. 1629-1635.

- Poei-Langston, M.S. and Wrolstad, R.E. 1981. Color degradation in an ascorbic acid-anthocyanin- flavonol model system. *Journal of Food Science*, Vol. 46; pp. 1218-1222.
- Prakash, A. 2001. Antioxidant activity. Web sitesi. <http://www.medlabs.com>. Erişim Tarihi: 12.04.2012.
- Priyadarsini, K.I., Khopde, S.M., Kumar, S.S. and Mohan, H. 2002. Free radical studies of ellagic acid, a natural phenolic antioxidant. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, Vol. 50; pp. 2200-2206.
- Proteggente, A.R., Pannala, A.S., Paganga, G., Buren, L.V., Wagner, E., Wiseman, S., Put, F.V.D., Dacombe, C. and Rice-Evans, C.A. 2002. The antioxidant activity of regularly consumed fruit and vegetables reflects their phenolic and vitamin C composition. *Free Radicals Research*, Vol. 36; pp. 217-233.
- Rassis, D. and Saguy, I., S., 1995, Oxygen effect on nonenzymatic browning and vitamin C in commercial citrus juices and concentrate, *LWT-Food Science and Technology*, Vol. 28; pp. 285-290.
- Re, R., Pellegrini, N., Proteggente, A., Pannala, A., Yang, M. and Rice-Evans, C. 1999. Antioxidant activity applying an improved ABTS radical decolorization assay. *Free Radical Biology and Medicine*, Vol. 26; pp. 1231-1237.
- Saguy, I., Kopelman, I.J. and Mizrahi, S. 1978. Simulation of ascorbic acid stability during heat processing and concentration of grapefruit juices. *Journal of Food Process Engineering*, Vol. 2; pp. 213-225.
- Sahari, A.M., Boostani, F.M. and Hamidi, E.Z. 2004. Effect of low temperature on the ascorbic acid content and quality characteristics of frozen strawberry. *Food Chemistry*, Vol. 86; pp. 357-363.
- Saguy, I., Kopelman, I. J. and Mizrah, S. 1978. Simulation of ascorbic acid stability during heat processing and concentration of grapefruit juice. *Journal of Food Process Engineering*, Vol. 2; pp. 213-225.
- Seeram, N.P., Lee, R., Scheuller, H.S. and Heber, D. 2006. Identification of phenolic compounds in strawberries by liquid chromatography electrospray ionization mass spectroscopy. *Food Chemistry*, Vol. 97; pp. 1-11.
- Seeram, N.P., Adams, L.S., Zhang, Y., Lee, R., Sand, D., Scheuller, H.S. and Heber, D. 2006. Blackberry, black raspberry, blueberry, cranberry, red raspberry, and strawberry extracts inhibit growth and stimulate apoptosis of human cancer cells in vitro. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, Vol. 54; pp. 9329-9339.

- Shin, Y., Liu, R.H., Nocke, J.F., Holliday, D. and Watkins, C.B. 2007. Temperature and relative humidity effects on quality, total ascorbic acid, phenolics and flavonoid concentrations, and antioxidant activity of strawberry. *Postharvest Biology and Technology*, Vol. 45; pp. 349-357.
- Shin, Y., Ryu, J.A., Liu, R.H., Nock, J.F. and Watkins, C.B. 2008. Harvest maturity, storage temperature and relative humidity affect fruit quality, antioxidant contents and activity, and inhibition of cell proliferation of strawberry fruit. *Postharvest Biology and Technology*, Vol. 49; pp. 201-209.
- Singleton, V.L. and Rossi, J.A. 1965. Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic-phosphotungstic acid reagents. *American Journal of Enology and Viticulture*, Vol. 16; pp. 144-153.
- Skupien, K. and Oszmianski, J. 2004. Comparison of six cultivars strawberries (*Fragaria x ananassa* Duch.) grown in northwest Poland. *European Food Research and Technology*, Vol. 219; pp. 66-70.
- Sondheimer, E. and Kertesz, Z.I. 1952. The kinetics of the oxidation of strawberry anthocyanin by hydrogen peroxide. *Food Research*, Vol. 17; pp. 288-298.
- Szeto, Y.T., Tomlinson, B. and Benzie, F.F. 2002. Total antioxidant and ascorbic acid content of fresh fruits and vegetables: implications for dietary planning and food preservation. *British Journal of Nutrition*, Vol. 87; pp. 55-59.
- Tiwari, B.K., O'Donnell, C.P., Muthukumarappan, B. and Cullen, P.J. 2009. Ascorbic acid degradation kinetics of sonicated orange juice during storage and comparison with thermally pasteurised juice. *LWT–Food Science and Technology*, Vol. 42; pp. 700-704.
- Tiwari, B.K., O'Donnell, C.P., Patras, A., Brunton, N. and Cullen, P.J. 2009. Effect of ozone processing on anthocyanins and ascorbic acid degradation of strawberry juice. *Food Chemistry*, Vol. 113; pp. 119-1126.
- Tulipani, S., Mezzetti, B., Capocasa, F., Bompadre, S., Beekwilder, J., Vos, C.H.R.D., Capanoglu, E., Bovy, A. and Battino, M. 2008. Antioxidants, phenolic compounds, and nutritional quality of different strawberry genotypes. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, Vol. 56; pp. 696-704.
- Turfan, Ö. 2008. Nar suyu konsantresi üretim ve depolama sürecinde antosiyaninlerdeki değişimler. Yüksek lisans tezi (basılmamış). Ankara Üniversitesi, 140 s., Ankara.
- Van Der Sluis, A.A., Dekker, M. and Van Boekel. 2005. Activity and concentration of polyphenolic antioxidants in apple juice. 3. stability during Storage. *Journal of Agricultural and Food Science*, Vol. 53; pp. 1073-1080.

- Vattern, D.A., Jang, H.D., Levin, R. and Shetty, K. 2005. Synergism of cranberry phenolics with ellagic acid and rosmarinic acid for antimutagenic and dna protection functions. *Journal of Food Biochemistry*, Vol. 30; pp. 98-116.
- Vrhovsek, U., Rigo, A., Tonon, D. and Mattivi, F. 2004. Quantitation of polyphenols in different apple varieties. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, Vol. 52; pp. 6532-6538.
- Wang, S.Y., Zheng, W. and Galletta, G.J. 2002. Cultural system effects fruit quality and antioxidant capacity in strawberries. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, Vol. 50; pp. 6534-6542.
- Willener, M.R., Pirovani, M.E. and Güemes, D.R. 2003. Ellagic acid content in strawberries of different cultivars and ripening stages. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, Vol. 83; pp. 842-845.
- Yemenicioğlu, A., Özkan, M. and Cemeroğlu, B. 1997. Inactivation kinetics of apple polyphenoloxidase and activation of its latent form. *Journal of Food Science*, Vol. 62; pp. 508-510.
- Zafrilla, P., Ferreres, F. and Tomas-Barberan, A.F. 2001. Effect of processing and storage on the antioxidant ellagic acid derivatives and flavonoids of red raspberry (*Rubus idaeus*) jams. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, Vol. 49; pp. 3651-3655.
- Zee, J. A., Carmicheal, L., Codere, D., Poirieir, D. and Fournier, M. 1991. Effect of storage condition on the stability of vitamin C in various fruits and vegetables produced and consumed in Quebec. *Journal of Food Composition and Analysis*, Vol. 4; pp. 77-88.
- Zheng, H. and Lu, H. 2011. Use of kinetic, Weibull and PLSR models to predict the retention of ascorbic acid, total phenols and antioxidant activity during storage of pasteurized pineapple juice. *LWT – Food Science and Technology*, Vol. 44; pp. 1273–1281

EKLER

EK 1 : Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi Sonuçları

EK 2 : Çilek Suyu Konsantresi Askorbik Asit HPLC Kromotogramları

EK 1 : Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi Sonuçları

Çizelge 1 Çilek suyu konsantresinin 4°C’de depolanması süresince toplam polifenol miktarındaki¹ değişimin Duncan testi ile karşılaştırılması

| Süre (gün) | Çilek suyu konsantresi |
|------------|------------------------|
| 0 | 12891±179A* |
| 50 | 12525±141A |
| 250 | 11398±9B |
| 275 | 11154±130B |

¹ Toplam polifenol miktarı, aritmetik ortalama±standart hata olarak verilmiştir.

* Değişik harfleri taşıyan ortalamalar arasındaki fark önemlidir (p<0.01)

Çizelge 2 Çilek suyu konsantresinin 10°C’de depolanması süresince toplam polifenol miktarındaki¹ değişimin Duncan testi ile karşılaştırılması

| Süre (gün) | Çilek suyu konsantresi |
|------------|------------------------|
| 0 | 12891±179A* |
| 50 | 11890±189A |
| 250 | 10074±38B |
| 275 | 9749±118B |

¹ Toplam polifenol miktarı, aritmetik ortalama±standart hata olarak verilmiştir.

* Değişik harfleri taşıyan ortalamalar arasındaki fark önemlidir (p<0.01)

Çizelge 3 Çilek suyu konsantresinin 20°C’de depolanması süresince toplam polifenol miktarındaki¹ değişimin Duncan testi ile karşılaştırılması

| Süre (gün) | Çilek suyu konsantresi |
|------------|------------------------|
| 0 | 12891±179A* |
| 50 | 11669±28B |

¹ Toplam polifenol miktarı, aritmetik ortalama±standart hata olarak verilmiştir.

* Değişik harfleri taşıyan ortalamalar arasındaki fark önemlidir (p<0.01)

Çizelge 4 Çilek suyu konsantresinin 4°C’de depolanması süresince askorbik asit miktarındaki¹ değişimin Duncan testi ile karşılaştırılması

| Süre (gün) | Çilek suyu konsantresi |
|------------|------------------------|
| 0 | 1429±0A* |
| 50 | 1228±51B |
| 250 | 1144±6B |
| 275 | 960±3C |

¹ Toplam polifenol miktarı, aritmetik ortalama±standart hata olarak verilmiştir.

* Değişik harfleri taşıyan ortalamalar arasındaki fark önemlidir (p<0.01)

Çizelge 5 Çilek suyu konsantresinin 10°C’de depolanması süresince askorbik asit miktarındaki¹ değişimin Duncan testi ile karşılaştırılması

| Süre (gün) | Çilek suyu konsantresi |
|------------|------------------------|
| 0 | 1429±0A* |
| 50 | 1078±4B |
| 250 | 768±4C |
| 275 | 602±3D |

¹ Toplam polifenol miktarı, aritmetik ortalama±standart hata olarak verilmiştir.

* Değişik harfleri taşıyan ortalamalar arasındaki fark önemlidir (p<0.01)

Çizelge 6 Çilek suyu konsantresinin 20°C’de depolanması süresince askorbik asit miktarındaki¹ değişimin Duncan testi ile karşılaştırılması

| Süre (gün) | Çilek suyu konsantresi |
|------------|------------------------|
| 0 | 1429±0A* |
| 50 | 980±13B |

¹ Toplam polifenol miktarı, aritmetik ortalama±standart hata olarak verilmiştir.

* Değişik harfleri taşıyan ortalamalar arasındaki fark önemlidir (p<0.01)

Çizelge 7 Çilek suyu konsantresinin 4°C’de depolanması süresince antioksidan aktivite miktarındaki¹ değişimin Duncan testi ile karşılaştırılması

| Süre (gün) | Çilek suyu konsantresi |
|------------|------------------------|
| 0 | 151±0.4A* |
| 50 | 134±0.2B |
| 250 | 123±0.1C |
| 275 | 123±0.2C |

¹ Toplam polifenol miktarı, aritmetik ortalama±standart hata olarak verilmiştir.

* Değişik harfleri taşıyan ortalamalar arasındaki fark önemlidir (p<0.01)

Çizelge 8 Çilek suyu konsantresinin 10°C’de depolanması süresince antioksidan aktivite miktarındaki¹ değişimin Duncan testi ile karşılaştırılması

| Süre (gün) | Çilek suyu konsantresi |
|------------|------------------------|
| 0 | 151±0.4A* |
| 50 | 133±0.4B |
| 250 | 122±0.1C |
| 275 | 122±0.2C |

¹ Toplam polifenol miktarı, aritmetik ortalama±standart hata olarak verilmiştir.

* Değişik harfleri taşıyan ortalamalar arasındaki fark önemlidir (p<0.01)

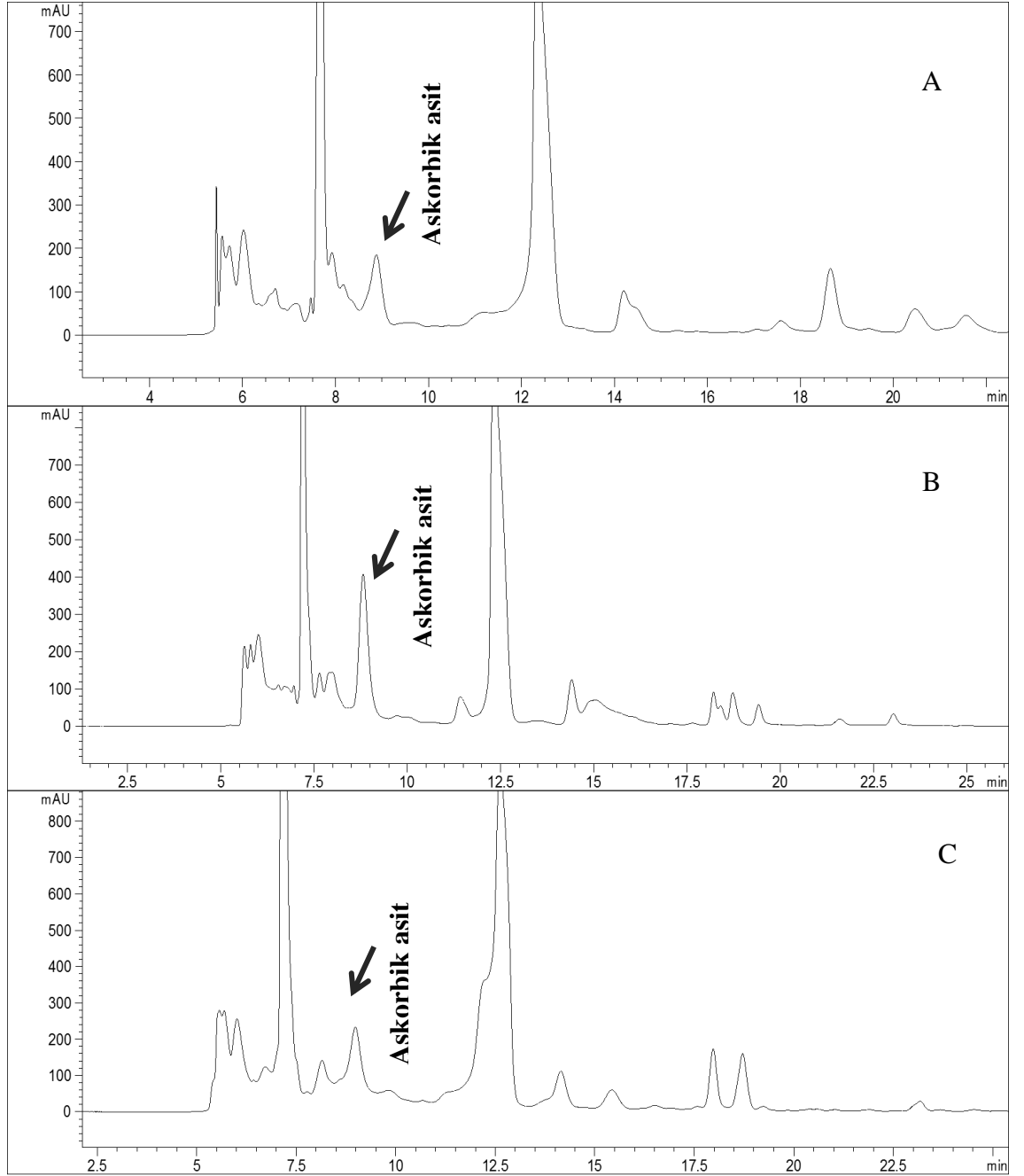
Çizelge 9 Çilek suyu konsantresinin 20°C’de depolanması süresince antioksidan aktivite miktarındaki¹ değişimin Duncan testi ile karşılaştırılması

| Süre (gün) | Çilek suyu konsantresi |
|------------|------------------------|
| 0 | 151±0.4A* |
| 50 | 129±0.1B |

¹ Toplam polifenol miktarı, aritmetik ortalama±standart hata olarak verilmiştir.

* Değişik harfleri taşıyan ortalamalar arasındaki fark önemlidir (p<0.01)

EK 2 : Çilek Suyu Konsantresi Askorbik Asit HPLC Kromatogramları



Şekil 1 Çilek suyu konsantresi askorbik asit HPLC kromatogramları

- Askorbik asit başlangıç kromatogramı
- Presleme çıkışı askorbik asit kromatogramı
- Durultma sonrası askorbik asit kromatogramı

ÖZGEÇMİŞ

Adı : Ahmed
Soyadı : MENEVŞEOĞLU
Doğum Tarihi : 1987
Doğum Yeri : SİVAS
Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu:

Lise : Sivas Lisesi (Y.D.A) (2001-2005)

Lisans : Afyon Kocatepe Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümü (2005-2009)

Yüksek Lisans: Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı (Şubat 2011- Aralık 2012)