ERZİNCAN'DA YETİŞTİRİLEN ÜZÜM ÇEŞİTLERİNİN ANTİOKSİDAN AKTİVİTELERİ ANTOSİYANİN PROFİLLERİ VE BAZI FİZİKSEL VE KİMYASAL ÖZELLİKLERİ

Pınar KAPLAMA

Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı
Doç. Dr. Memnune ŞENGÜL
2012
Her hakkı saklıdır

ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ERZİNCAN'DA YETİŞTİRİLEN ÜZÜM ÇEŞİTLERİNİN ANTİOKSİDAN AKTİVİTELERİ ANTOSİYANİN PROFİLLERİ VE BAZI FİZİKSEL VE KİMYASAL ÖZELLİKLERİ

Pınar KAPLAMA

GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ERZURUM
2012

Her hakkı saklıdır

T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TEZ ONAY FORMU

ERZİNCANDA YETİŞTİRİLEN ÜZÜM ÇEŞİTLERİNİN ANTİOKSİDAN AKTİVİTELERİ ANTOSİYANİN PROFİLLERİ VE BAZI FİZİKSEL VE KİMYASAL ÖZELLİKLERİ

Doç. Dr. Memnune ŞENGÜL danışmanlığında, Pınar KAPLAMA tarafından hazırlanan bu çalışma 07/09/2012 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans tezi olarak **oybirliği/oy çokluğu (3/3)** ile kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Fevzi KELEŞ *İmza* :

Üye : Prof. Dr. Sezai ERCİŞLİ *İmza* :

Üye : Doç. Dr. Memnune ŞENGÜL *İmza* :

Yukarıdaki sonucu onaylıyorum

Prof. Dr. İhsan EFEOĞLU
Enstitü Müdürü

Bu çalışma BAP projeleri kapsamında desteklenmiştir.
Proje No: 2010/269

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ERZİNCAN'DA YETİŞTİRİLEN ÜZÜM ÇEŞİTLERİNİN ANTİOKSİDAN AKTİVİTELERİ ANTOSİYANİN PROFİLLERİ VE BAZI FİZİKSEL VE KİMYASAL ÖZELLİKLERİ

Pınar KAPLAMA

Atatürk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Memnune ŞENGÜL

Bu çalışmada Hacıtesbihi, Karaerik, Kamik, Sarıgolot ve Kabuğuyufka üzüm çeşitlerinin bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri, antosiyanin içerikleri, toplam fenolik madde miktarları, ve antioksidan kapasiteleri belirlenmiştir. Ayrıca bu üzümlerin kabuk, meyve eti ve çekirdeklerinin antosiyanin içeriği, toplam fenolik madde miktarları ve antioksidan kapasiteleri ölçülmüştür. Toplam kuru madde, kül, pH, titrasyon asitliği, indirgen şeker, sakaroz, toplam şeker, renk (*L, a, b,* C, h), toplam fenolik madde, antioksidan kapasitesi [β-karoten ağartma, DPPH serbest radikal giderme (IC_{50})] sırasıyla %16,33-20,48; %0,25-0,50; 3,34-3,93; %0,4-0,62; 11,72-15,7 g/100g; 0,11-0,48 g/100g; 11,96-16,13g/100g; 27,69-41,51; (-7,4)-(2,25); (-3,21)-(15,56); 2,73-17,23; 111,80-319,97; 249,96-584,78 µg GAE/mg örnek; %13,16-67,9; 40,56-140,22 µg/ml olarak belirlenmiştir. Çeşit faktörü üzümlerin KM, kül, titrasyon asitliği, pH, indirgen şeker, toplam şeker, L, a, b, C, h değerleri, toplam antosiyanin içeriği ile antosiyanin bileşikleri, toplam fenolik madde ve antioksidan kapasitesi üzerine istatistiki olarak önemli seviyede ($p<0,01$) etkide bulunurken sakaroz miktarı üzerinde önemli etkide bulunmamıştır.

Antosiyaninlerin oranı bakımından çeşitler arasında önemli farklılık olduğu saptanmıştır. Toplam antosiyanin miktarının en fazla Karaerik çeşidinde bulunduğu ve bunu Hacıtesbihi ve Kamik çeşitlerinin izledikleri belirlenmiştir. Tüm çeşitlerde antosiyaninler arasında miktar olarak en fazla siyanidin-3-O-glikozit ve en az pelargonidin-3,5-di-O-glikozit bulunmuştur. Antosiyanin bileşimi bakımından, Hacıtesbihi ve Karaerik üzümlerinin benzerlik gösterdikleri ve bu çeşitlerde siyanidin-3-glikoziti, miktar olarak önem sırasına göre siyanidin-3,5-di-O-glikozit, pelargonidin-3-O-glikozit, malvidin-3,5-diglikozit, delfinidin klorit ve pelargonidin-3,5-di-O-glikozitlerin izledikleri belirlenmiştir. Fenolik bileşiklerin miktarı bakımından üzüm çeşidi ve üzüm dokuları arasında önemli farklılık olduğu saptanmıştır. Fenolik bileşiklerin toplam miktarının en fazla Hacıtesbihi çeşidinin öğütülmüş çekirdeğinde bulunduğu ve bunu Sarıgolot öğütülmüş çekirdeği ve Karaerik öğütülmüş çekirdeğinin izledikleri belirlenmiştir.

Bu araştırma sonuçları üzüm çeşitlerinin ve çekirdeklerinin toplam fenolik madde, toplam antosiyanin miktarı ve antioksidan aktivitesinin yüksek olması sebebiyle, doğal antioksidan kaynağı olarak kullanılabileceğini göstermiştir.

2012, 76 sayfa

Anahtar Kelimeler: Üzüm, toplam fenolik madde, antioksidan aktivitesi, antosiyanin, HPLC

ABSTRACT

Master Thesis

ANTIOXIDANT ACTIVITIES ANTHOCYANIN PROFILES AND SOME PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES OF GRAPE CULTIVARS GROWN IN ERZİNCAN

Pınar KAPLAMA

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

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Memnune ŞENGÜL

In this research, the some physical and chemical properties, anthocyanin content, total phenolic content, antioxidant capacity of Hacıtesbihi, Karaerik, Kamik, Sarıgolot and Kabuğuyufka grapes were investigated. Also, anthocyanin content, total phenolic content, antioxidant capacity of these grape skin, pulp and seed were measured. Total dry matter, ash, pH, titratable acidity, reducing sugar, sucrose, total sugar, color (L, a, b, C, h), total phenolic content, antioxidant capacity [β-caroten bleaching method, DPPH free radical-scavenging activity (IC_{50})] of grape were determined as 16,33-20,48%; 0,25-0,50%; 3,34-3,93; 0,41-0,62%; 11,72-15,7 g/100g; 0,11-0,48 g/100g; 11,96-16,13g/100g; 27,69-41,51; (-7,4)-(2,25); (-3,21)-(15,56); 2,73-17,23; 111,80-319,97; 249,96-584,78 µg GAE/mg sample; 13,16-67,9%; 40,56-140,22 µg/ml, respectively. Variety were found effective significantly ($p<0,01$) on total dry matter, ash, pH, titratable acidity, reducing sugar, total sugar, *L*, *a*, *b*, C, h values, total anthocyanin content and anthocyanin compounds, total phenolic content and antioxidant capacity. But variety were not found effective significantly on sucrose amount.

Anthocyanin ratio was significantly determined different among the grape varieties. It was determined that the highest level of total anthocyanin was found in Karaerik grape variety and followed by the amounts in Hacıtesbihi and Kamik varieties. Cyanidin-3-O-glucoside chloride was the major and pelargonidin-3,5-di-O-glucoside was the minor anthocyanins in all varieties. With regard to anthocyanin composition Hacıtesbihi and Karaerik grapes are higher amount of cyanidin- 3-O-glucoside was followed by the amounts of cyanidin-3,5-di-O-glucoside, pelargonidin-3-O-glucoside, malvidin-3,5-diglucoside, delphinidin chloride, pelargonidin-3,5-di-O-glucoside. The amount of phenolic compounds was significantly determined varied by grape variety and grape tissue. The highest concentration of total phenolic compounds was found in grind seed of Hacıtesbihi and was followed by Sarıgolot and Karaerik varieties.

The results of this study showed that grape fruits and seeds can serve as a natural antioxidant because of their high total phenolic and anthocyanin contents and antioxidant activities.

2012, 76 pages

Keywords; Grape, total phenolic content, antioxidant activity, anthocyanin, HPLC

TEŞEKKÜR

Bu araştırmanın planlanması ve yürütülmesinde teşvik, tavsiye ve yardımlarını eksik etmeyen saygıdeğer danışman hocam Sayın Doç. Dr. Memnune ŞENGÜL'e;

Tez çalışmalarım süresince her türlü yardımı gösteren, Gümüşhane Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümü Gıda Bilimi Anabilim Dalı Bölüm Başkanı Sayın Yrd. Doç. Dr. Hilal YILDIZ'a; istatistiksel analizlerin yapılmasında yardımlarını esirgemeyen Sayın Arş. Gör. Tuba ERKAYA'ya; HPLC analizlerinin yapılmasında yardımcı olan ve bana laboratuvarlarını açan Tıp Fakültesi Biyokimya Bölümünde görev yapan Sayın Arş. Gör. Hakan ALP'e; Atatürk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölüm Başkanı Sayın Prof. Dr. Mükerrem KAYA'ya ve çalışmamı BAP projesi (2010/269) kapsamında destekleyen Atatürk Üniversitesinin ilgili yöneticilerine teşekkür ederim.

Hayatım boyunca maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen aileme teşekkürlerimi sunarım.

Pınar KAPLAMA

EYLÜL, 2012

İÇİNDEKİLER

ÖZET i
ABSTRACT ii
TEŞEKKÜR iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ v
ŞEKİLLER DİZİNİ vi
ÇİZELGELER DİZİNİ vii
1. GİRİŞ 1
2. KAYNAK ÖZETLERİ 7
3. MATERYAL ve METOT 12
3.1. Materyal 12
3.2. Metot 18
3.2.1. Denemenin düzenlenmesi 18
3.2.2. Örnek alma ve örneklerin analize hazırlanması 18
3.2.3. Analiz metotları 18
3.2.3.a. Fiziksel analiz metotları 18
3.2.3.b. Kimyasal analiz metotları 19
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA 25
4.1. Üzüm meyvelerinin bileşimi 25
4.1.1. Üzüm meyvelerinin bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri 25
4.1.2. Üzüm meyvelerinin toplam fenolik madde içeriği ve antioksidan kapasitesi 34
4.1.3. Üzüm meyvelerinin toplam antosiyanin miktarı ve antosiyanin profili 42
4.2. Üzüm meyvelerinin dokular bazında toplam fenolik madde miktarı ve antioksidan kapasitesi 52
4.3. Üzüm meyvelerinin dokular bazında toplam antosiyanin miktarı ve antosiyanin profili 58
5. SONUÇ 62
KAYNAKLAR 68
ÖZGEÇMİŞ 77

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

a	+a kırmızı, -a yesil
A	Absorbans
b	+b sarı, -b mavi
BHA	Bütillenmiş hidroksi anisol
BHT	Bütillenmiş hidroksi toluen
DPPH	2,2-difenil-1-pikrilhidrazil
FCR	Folin-Ciocalteu
GAE	Gallik Asit Eşdeğeri
g	gram
HPLC	Yüksek basınçlı sıvı kromatografi
IC_{50}	İnhibisyon konsantrasyonu
kg	Kilogram
KM	Kurumadde
L	0=siyah, 100=beyaz koyuluk /açıklık
mg	Miligram
ml	Mililitre
mm	Milimetre
Na	Sodyum
L	0=siyah, 100=beyaz koyuluk /açıklık
µg	Mikrogram
µl	Mikrolitre
µmol	Mikromol
TÜİK	Türkiye İstatistik Kurumu

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 3.1. Hacıtesbihi Salkımı (Orijinal) 13
Şekil 3.2. Karaerik Salkımı (Orijinal)..... 14
Şekil 3.3. Kamik Salkımı (Orijinal)..... 15
Şekil 3.4. Sarıgolot Salkımı (Orijinal) ……...……16
Şekil 3.5. Kabuğuyufka Salkımı (Orijinal) …….……..….17
Şekil 4.1. DPPH serbest radikalinin kimyasal yapısı……..40
Şekil 4.2. Araştırmada kullanılan antosiyanin bileşiklerinin yapısı ……...47
Şekil 4.3. Standart antosiyanin bileşiklerinin HPLC kromotogramı 49
Şekil 4.4. Hacıtesbihi üzümünde bulunan antosiyanin bileşiklerinin HPLC kromotogramı ……50
Şekil 4.5. Fenolik madde miktarı üzerine çeşit x doku interaksiyonun etkisi……..…54
Şekil 4.6. β-karoten ağartma inhibisyonu üzerine çeşit x doku interaksiyonun etkisi…56
Şekil 4.7. IC_{50} değeri üzerine çeşit x doku interaksiyonun etkisi……57

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1. Ülkemizde 2004-2011 yılları arasında yetiştirilen üzüm miktarları ve değerlendirilme alanları 1

Çizelge 4.1. Üzüm meyvelerinin bazı fiziksel ve kimyasal özelliklerina ait varyans analiz sonuçları..... 25

Çizelge 4.2. Üzüm meyvelerinin bazı fiziksel ve kimyasal özelliklerine ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları ……27

Çizelge 4.3. Üzüm meyvelerinin bazı özelliklerine ait korelasyon değerleri..... 32

Çizelge 4.4. Üzüm meyvelerinin toplam fenolik madde ve antioksidan aktivitesine ait varyans analiz sonuçları ……..……34

Çizelge 4.5. Üzüm meyvelerinin toplam fenolik madde miktarı ve antioksidan miktarına ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Test sonuçları …….36

Çizelge 4.6. Üzüm meyvesinde tanımlanmış başlıca fenolik bileşikler 37

Çizelge 4.7. Üzüm meyvelerinin toplam antosiyanin içeriği ve antosiyaninlerin konsantrasyonlarına ait varyans analiz sonuçları ……...42

Çizelge 4.8. Üzüm meyvelerinin toplam antosiyanin miktarı ve antosiyanin monomerik konsantrasyonuna ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Test sonuçları……44

Çizelge 4.9. Üzüm meyvelerinin doku bazında toplam fenolik madde ve antioksidan aktivite değerlerine ait varyans analiz sonuçları……52

Çizelge 4.10. Üzüm meyvelerinin doku bazında toplam fenolik madde miktarları ve antioksidan aktivitelerine ait Duncan Çoklu Karşılaştırma testi sonuçları……53

Çizelge 4.11. Üzüm meyvelerinin doku bazında toplam antosiyanin miktarlarına ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları……...…58

Çizelge 4.12. Üzüm meyvelerinin kabuk kısmında toplam antosiyanin miktarı ve antosiyaninlerin konsantrasyonuna ait varyans analiz sonuçları……..59

Çizelge 4.13. Üzümlerin kabuk kısmında toplam antosiyanin miktarı ve antosiyaninlerin konsantrasyonuna ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Test Sonuçları ……...…...60

1. GİRİŞ

Üzüm meyvesini veren bitkiye asma, üzüm yetiştirme işine bağcılık denir. Yeryüzünde yaklaşık 60 kadar asma (*Vitis)* türü yetişmektedir. Üzüm bunların arasında başlıca *Vitis vinifera*'dan elde edilip, çok çeşidinin olması, kolay değerlendirme yöntemleri ve çok geniş iklim yelpazesinde yetişebilmesi nedeniyle dünyada en fazla üretilen meyvelerden biridir. Bağcılık için yer kürenin en elverişli iklim kuşağı üzerinde yer alan ülkemiz, asmanın gen merkezi olmasının yanı sıra son derece eski ve köklü bir bağcılık kültürüne sahiptir. Yapılan arkeolojik kazılardan Anadolu'da bağcılık kültürünün M.Ö. 3500 yılına kadar dayandığı saptanmıştır (Batu 1991, 1993).

Ülkemizde 2004-2011 yılları arasında yetiştirilen üzüm miktarları ve değerlendirilme alanları Çizelge 1.1'de verilmiştir.

Çizelge 1.1. Ülkemizde 2004-2011 yılları arasında yetiştirilen üzüm miktarları ve değerlendirilme alanları (Anonim 2011)

Yıllar	Toplam Alan (Dekar)	Toplam Üretim (Ton)	Sofralık	Kurutmalık	Şaraplık
2004	5.200.000	3.500.000	1.900.000	1.230.000	370.000
2005	5.160.000	3.850.000	2.000.000	1.400.000	450.000
2006	5.138.351	4.000.063	2.060.167	1.495.697	444.199
2007	4.846.097	3.612.781	1.912.539	1.217.950	482.292
2008	4.827.887	3.918.442	1.970.686	1.477.471	470.285
2009	4.790.239	4.264.720	2.256.845	1.531.987	475.888
2010	4.777.856	4.255.000	2.249.530	1.543.962	461.508
2011	4.725.454	4.296.351	2.268.967	1.562.064	465.320

Üzüm tanesi; çekirdek, onu çevreleyen meyve eti ve tüm taneyi saran kabuktan oluşmaktadır. Olgunlaşma sürecinde bu kısımların dağılımında oransal olarak değişiklikler meydana gelmektedir. Üzüm salkımının yaklaşık %3–5'lik kısmı sap ve çöp, %4-10'lük kısmı kabuk ve %3-4'lük kısmı ise çekirdekten oluşmaktadır. Üzümün çekirdek sayısı 3 -4 adet arasında değişmektedir. Üzüm preslendiğinde %25 oranında

cibre ayrılmaktadır. Bunun %50'si kabuk, %25'lik kısmı ise potasyum tartarattır. Elde edilen üzüm suyunun %65–84'lük oranı su ve %16–35'lik oranı ise katı maddedir (Anonim 2004)

Değişik tatları ve besin değerleri ile insan sağlığı üzerinde önemli rolleri olan üzüm ve üzüm ürünleri, vitamin ve mineral maddelerce zengin olmasından, enerji kaynağı olarak kullanılmasına, kalp ve damar sağlığının korunmasından, kanser hastalıklarının önlenmesine kadar pek çok alanda etkili bulunmaktadır (Çelik vd 1998). Üzüm tıpkı aspirin gibi kanı sulandırdığından koroner kalp hastalıklarına karşı koruyucu etki göstermektedir. İçerdiği meyve asitleri ve lifli yapısından dolayı mideye zarar vermeksizin böbrek ve sindirim sisteminin düzenli çalışmasını sağlamakta ve kanın temizlenmesine yardımcı olmakta, bağışıklık sistemini güçlendirmektedir. Üzüm yüksek oranda antioksidan içermesi sebebiyle belli bir yaştan sonra cildin kolajen tabakasının tahribine ve yaşlanmaya sebep olan, hücre içinde yapıları bozan, DNA zararına ve hücredeki biyokimyasal bileşiklerde hasara yol açan serbest radikallerin fonksiyonunu geciktirici etkilerde bulunmaktadır (Bagchi *et al*. 2000).

Üzüm ve pekmezde bulunan basit şekerlerin kana geçmesi hiç bir enerjiye gerek duyulmaksızın hücre dışından içine basit difüzyon ile sağlanmakta olup bu durum insan vücuduna hızlı (yaklaşık 30 dk içinde) enerji kazandırmaktadır. Enerjinin hızlı bir şekilde sağlanması özellikle yoğun aktivitesi olan çocuklarda, sporcularda ve öğrencilerde büyük öneme sahiptir (Kavas 1990; Taneli 1990; Batu 1991).

Üzümün astım, kan hastalıkları, göz hastalıkları, sarılık ve boğaz ağrısında ilaç olarak kullanıldığı belirtilmektedir. Lübnan'da üzüm, ateş, sinirlilik, karaciğer hastalıkları ile çiçek hastalığında, tüberküloz tedavisinde ve siyah üzümden yapılan kırmızı şarap da değişik ağrılarda analjezik olarak kullanılmaktadır (Kağa 2007).

Resveratrol (3,5,4'-trihidroksistilben), doğada yaklaşık 72 bitki türünde bulunan bir bileşik olup, önemli fitokimyasal özellik göstermektedir (Evren ve Koca 2008). Bu bileşik bitkilerde mikrobiyal enfeksiyon, sıcaklık, UV radyasyon ve ozon gibi çeşitli

çevresel faktörlere karşı fitoaleksin yani bitki antibiyotiği olarak sentezlenmektedir (Sovak 2001; Hao and He 2004). Doğadaki en önemli resveratrol kaynakları üzüm ve şarap olarak bilinmektedir. Bunun yanısıra yer fıstığınında önemli miktarda resveratrol içeren gıdalar arasında olduğu bildirilmiştir. Üzümde dış etkilere karşı yaprak dokuları tarafından üretilen resveratrol adlı bu bileşik kabukta bulunmaktadır. İklim ve varyeteye bağlı olarak miktarı değişen bu bileşiğin siyah üzümde beyaz üzümden daha fazla olduğu tespit edilmiştir (Evren ve Koca 2008). Üzümde bulunan resveratrol adlı bu bileşik hücre zarını korumakta, koroner kalp rahatsızlığı riskini düşürmekte, Alzheimer'e karşı iyi bir koruyucu görev almakta, sinir hücrelerinin olgunlaşmasına yardımcı olmakta, kanserin başlangıç, gelişme ve ilerleme olarak bilinen üç aşamasında da etki göstererek insanda görülebilecek ağız, deri, kolon, böbrek, karaciğer, prostat ve meme kanseri gibi tüm kanser çeşitlerinde azalma sağlamaktadır. Resveratrol, ayrıca güçlü bir anti-enflamatuardır, LDL'nin birikimini engellemekte ve kolesterolü düşürmekte, trombosit çökmesini engellemekte, yaşlanmayı geciktiren genleri aktive etmekte ve damarlardaki nitrik oksit sentezini arttırarak damarların genişlemesine yardımcı olup kan akımının rahatlamasını sağlamaktadır (Yıldız 2007).

Birçok çalışmada üzümün önemli miktarda fenolik bileşik içerdiği, bu bileşiklerin çoğunun kolesterolü düşürdüğü, koroner kalp hastalıklarını azalttığı gözlenmiştir (Weinsetel 2000).

Günümüzde serbest radikallerin zararlı etkilerine karsı çesitli antioksidanların kullanımı yaygınlık kazanmaktadır. Üzüm çekirdegi de, antioksidan etkisi basta olmak üzere, çok yönlü biyolojik etkileri bulunan önemli bir gıda takviyesidir. Yapılan araştırmalar üzüm çekirdeği ekstraktının hem in vivo hem de in vitro modellerde serbest radikallere karşı etkili bir koruma sağladığını ve oksidatif stresin organlarda oluşturduğu zararlı etkileri azalttığını ortaya çıkarmıştır (Karabacak 2008).

Üzüm çekirdeği ekstraktının gıdalarla alımı veya besin takviyesi olarak günlük rutin tüketiminin katarakt başlangıcı ve gelişimine karşı tavsiye edilmektedir (Durukan vd 2006). Üzüm çekirdeği ile ilgili yapılan tüm çalısmaların sonucu, üzüm çekirdeği

ekstraktının yüksek antioksidan özelliği ile çesitli dejeneratif hastalıklara karşı koruyucu özelliğinin olduğunu; üzüm çekirdeği ekstraktının güvenli, yüksek potansiyelli biyoyararlığı olan serbest radikal temizleyicisi ve antioksidan olduğunu ortaya koymaktadır (Karabacak 2008).

Üzüm çekirdeğinin fenolik bilesiklerce zengin olması, dolayısıyla gıdalarda bozulmaları önleyip onların raf ömrünü arttırabilecegi ve gıda endüstrisinde kullanılabilecegi düşünülmektedir. Mikroorganizmalar gıda kalitesini, raf ömrünü ve gıda güvenligini olumsuz yönde etkilemekte, bu etkilerden sakınmak için gıdalara sentetik katkı maddeleri katılmaktadır. Ancak sentetik koruyucu maddelerin tavsiye edilen miktarlardan fazla alınması kanserojen etkilere yol açabilmektedir. Bu nedenle son zamanlarda gıdalarda mikrobiyolojik bozulmaların önlenmesi için çesitli bitki, baharat ve meyvelerden elde edilen ekstraktların kullanılması üzerinde durulmaktadır (Sagdic ve Ekici 2005).

Değişik sınıflandırılma şekilleri olmakla birlikte polifenoller; hidroksibenzoik asitler, hidroksisinamik asitler, antosiyanidinler, proantosiyanidinler, flavonollar, flavonlar, flavanol, flavanonlar, izoflavonoidler, stilbenler ve lignanlar olarak sınıflandırılmaktadırlar (Manach 2004). Proantosiyanidinler meyvelerde, sebzelerde, sert kabuklu meyvelerde, çeşitli meyvelerin çekirdeklerinde, çiçeklerinde ve kabuklarında bulunan doğal antioksidanlardır. Siyah üzüm çekirdeginde prosiyanidin dimerleri B1-B4, B5-B8 ve prosiyanidin trimerleri bulunmaktadır. Bu tanımlanmış proantosiyanidin bileşikleri içerisinde farklı polifenolik bilesikler olan fenoldienonlar, epikateşin, epigallokateşin, ferulik asit, kafeik asit, *p*-kumarik asit, kamferol, kuarsetin ve mirisetin de bulunmaktadır (Jimenez-Ramsey *et al*. 1994). Proantosiyanidinlerin serbest oksijen radikallerine ve oksidatif strese karsı biyolojik, farmakolojik ve teröpatik etkilerinin olduğu çesitli araştırmalarla ortaya çıkarılmıştır. Proantosiyanidinlerin antioksidan aktivitelerinin yanı sıra vazodilatör, antikarsinojenik, antiallerjik, antiinflamatuar, antibakteriyal, kardiyovasküler sistemi koruyucu, immün sistemi uyarıcı, antiviral ve östrojenik aktivitesinin olduğu da gösterilmiştir (Jovanovic *et al*. 1994; Salah *et al*. 1995).

Üzüm çekirdeğinin özellikle LDL kolesterolün oksidasyonunu önlemede ve koroner kalp hastalıkları riski taşıyan bireylerin kardiyovasküler hastalıklara karşı korunmasında etkili olabileceği üzerinde durulmaktadır. LDL kolesterol oksidasyonunda ve kardiyovasküler hastalıklarda ciddi risk tasıyan sigara tiryakileri üzerinde yapılan bir araştırmaya göre; üzüm çekirdeği ekstraktı sigara bağımlılarında LDL kolesterolü düşürücü etkiye sahiptir (Wren *et al*. 2002).

Üzüm çekirdeğinin kanser üzerine etkileri ile ilgili araştırmalar son yıllarda oldukça artmıştır. Agarwal *et al*. (2002), üzüm çekirdeği ekstratlarının cilt kanserine karsı koruyucu etkileri oldugunu bildirmişlerdir. Üzüm çekirdeği ekstratlarının prostat kanserinde kanserli hücrelerinin büyümesini engellediği de gösterilmiştir (Neuwirt *et al*. 2008).

Son yapılan arastırmalara göre üzüm çekirdeği ekstraktı yara iyileşmesine büyük ölçüde yardımcı olmaktadır. Araştırmacılar yara iyileşmesini, ekstraktın bazı bileşenlerinin hasar gören kan damarlarını iyileştirmeye yardımcı olması ve yara çevresindeki patojen bakterileri temizlemeye aracılık eden serbest radikallerin artması ile açıklamışlardır (Khanna *et al*. 2002).

Üzüm çekirdeği yaklaşık %14-17 oranında yağ içerir (Cao and Ito 2003; Luque-Rodriguez 2005). Bu yağ üzüm çekirdeklerinin preslenmesiyle elde edilmektedir (Özvural 2009). Yapılan çalışmalarda doymamış yağ asidi içeriği zengin olan üzüm çekirdeği yağında temel olarak dört farklı yağ asidi bulunduğu tespit edilmiştir. Bu yağ asitlerinin %80'den fazlasının linoleik ve oleik asitten, %15'lik kısmının ise palmitik ve stearik asitten oluştuğu belirlenmiştir (Akgün 2006). Bilindiği üzere yağlardaki doymamışlık oranın artması kalp-damar sağlığı açısından faydalıdır. Üzüm çekirdeği yağı bitkisel bir yağ olduğundan kolesterol içermemesi, E vitamini ve beta karoten gibi antioksidan etki gösteren maddeleri bulundurması nedeniyle değerli bir ürün olarak nitelendirilmektedir (Özvural 2009). Buna bağlı olarak yapılan bir çalışmada birçok bitkinin çekirdeğinin yağca zengin olduğu ve çekirdeklerin diğer biyoaktif bileşenlerin yanı sıra lipaz inhibitörü bileşenleri de içerdiğini göstermektedir. Üzüm çekirdeği

ekstraktının 1 mg/ml'lik miktarları lipaz ile 5 dakika muamele edildiğinde lipazı %80 oranında inhibe ettiği belirlenmiştir (Moreno *et al*. 2003).

Yapılan literatür taramasında Karaerik çeşidi ile ilgili sınırlı sayıda çalışma olduğu, Hacıtesbihi, Kabuğuyufka, Sarıgolot ve Kamik çeşitleri ile ilgili ampelografik çalışma olduğu ancak bu çeşitlerin fiziksel, kimyasal özellikleri ve antioksidan aktiviteleri ile ilgili çalışma olmadığı tespit edilmiştir. Bu yüzden bu araştırmada Erzincan'da yetiştirilen Hacıtesbihi, Kabuğuyufka, Karaerik, Sarıgolot ve Kamik çeşidi üzümlerinin bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri ile antioksidan aktivitesi, toplam fenolik madde miktarı ve antosiyanin profilleri araştırılmıştır. Aynı zamanda üzümlerin dokularında (kabuk, meyve eti, bütün çekirdek ve öğütülmüş çekirdek) toplam fenolik madde miktarı, antioksidan aktivitesi, toplam antosiyanin miktarı ve antosiyanin profilleri araştırılmıştır.

2.KAYNAK ÖZETLERİ

Şanlıurfa koşullarında yetiştirilen Merlot, Chardonnay, *C. sauvignon* ve Şiraz üzüm çeşitlerinin kalite ve fitokimyasal özellikleri üzerine yapılan bir araştırmada kül miktarı %0,81-0,85 arasında bulunmuştur. Yine aynı çalışma da toplam şeker miktarı %21,65-26,00 arasında, toplam asitlik 4,40-6,73 (g tartarik /L) arasında ve pH değerleri 3,17-3,82 arasında tespit edilmiştir (Özden ve Vardin 2009).

King's Ruby sofralık üzüm çeşidinde toplam asitlik %0,31-0,39 arasında, pH değeri 3,36-3,46 arasında tespit edilmiştir (Ağar 2010).

Özdemir vd (2006), 15 farklı üzüm çeşidinde yaptıkları bir çalışmada titrasyon asitliğini 2002 yılında %0,23-0,64; 2003 yılında 0,36-0,69 olarak bulmuşlardır.

Kazova da 2008 yılında yetiştirilen Gewürztraminer, Pinot Noir, Sirah ve Narince üzüm çeşitlerinde toplam asitlik değeri %5,90-7,43 arasında bulunmuştur (Uluocak 2010).

Striegler and Morris (1984), iki yıl süre ile yürüttükleri bir çalışmada son hasat tarihinde toplam asitlik ve pH nın Pinot Noir çeşidinde yıllara göre %0,99-0,62 ve 3,61-4,06; Gewürztraminer çeşidinde ise %0,53-0,56 ve 3,74-3,98 arasında değiştiğini tespit etmişlerdir.

Karaerik üzüm çeşidiyle ilgili yapılan bir çalışmada indirgen şeker içeriğinin ortalama 13,71 g/100ml olduğunu tespit edilmiş, ayrıca seçilen 22 üzüm klonunun indirgen şeker içeriğininin 11,62-15,24 g/100ml değerleri arasında değiştiği tespit edilmiştir (Köse 2002).

Orak (2007), 16 çeşit kırmızı üzümde yaptığı bir çalışmada toplam şeker miktarını %13,29-24,46 olarak, L değerini 7,89-34,78; a değerini 6,31-13,29; b değerini 0,61-15,12, h değerini 0,43-13,84 ve C değerini 7,74-16,38; toplam fenolik madde miktarını

817-3062 µg/ml GAE, toplam antosiyanin miktarını 40,3-990,8 mg/L; antioksidan aktivitesini %88,53-93,78 olarak bulmuştur.

Başka bir çalışmada Kalecik Karası üzüm tanesinin kabuğunda antosiyanin içeriği 905 ve 740 mg/kg arasında tespit edilmiştir (Tahmaz 2009).

Yapılan bir çalışmada Flame seedless üzüm çeşidinde 73 mg/L antosiyanin mevcutken, Petit Syrah'da 1708 mg/L antosiyanin olduğu tespit edilmiştir (Meyer *et al*. 1997).

Mazza (1995), bazı üzüm çeşitlerinde tanede toplam antosiyanin içeriğinin yaklaşık 30-750 mg/100g olduğunu, toplam fenolik madde içeriğinin ise 260-900 mg/100g arasında değiştiğini belirlemiştir.

Mazza'nın 1995'te yaptığı bir çalışmada bazı üzüm çeşitlerinde toplam antosiyanin miktarılarını Cabernet-Sauvignon'da 90 mg/100g, Gamay'da 39 mg/100g, Baco Noir 163 mg/100g, Pinot Noir 33 mg/100g, Chelois 130 mg/100g, De Chaunac 198 mg/100g, Marechal Foch 154 mg/100g, Festivee 300 mg/100g, Vincent 439 mg/100g ve Colobel 528 mg/100g olarak bulmuştur.

Kazova'da yetiştirilen farklı çeşit üzümlerde bütün halde yapılan analizlerde toplam antosiyanin kapasitesi TEAC 28,41-235,53 µmol TE/g, toplam fenolik madde miktarı 1081,94-2886,89 µg GAE/g, antioksidan kapasitesi TEAC 5,67-13,56 µmol TE/g olarak tespit edilmiştir. Bu üzümlerin aynı zamanda dokularında da toplam fenolik madde miktarı, toplam antosiyanin miktarı ve antioksidan aktivitesi belirlenmiştir. Pinot Noir üzüm çeşidinde toplam fenolik madde miktarı µg GAE/g olarak kabukta 8444,00; meyve etinde 175,46; çekirdekte 38873,08 ve bu dokuların toplamı 47492,53 olarak bulunmuştur. Aynı çeşitte toplam antosiyanin miktarı sadece kabukta 1291,23 µmol TE/g olarak tespit edilmiş ve diğer kısımlarda tespit edilememiştir. Gene aynı çeşitte toplam antioksidan aktivitesi µmol TE/g olarak kabukta 4,35; meyve etinde 0,69; çekirdekte 35,77 ve dokularda toplamda 40,80 olarak bulunmuştur. Gewürztraminer üzüm çeşidinde toplam fenolik madde miktarı µg GAE/g olarak kabukta 7725,29;

meyve etinde 166,00; çekirdekte 38192,31 ve dokuların toplamda 46083,60 olarak bulunmuştur. Bu çeşitte dokularda toplam antosiyanin miktarı bulunamazken, toplam antioksidan aktivitesi µmol TE/g olarak kabukta 2,73; meyve etinde 0,62; çekirdekte 26,44 ve dokularda toplamda 29,79 olarak bulunmuştur. Sirah üzüm çeşidinde ise toplam fenolik madde miktarı µg GAE/g olarak kabukta 17835,24; meyve etinde 355,24; çekirdekte 36473,08 ve dokularda toplamda 54663,56 olarak bulunmuştur. Aynı çeşitte toplam antosiyanin miktarı sadece kabukta 6241,06 µmol TE/g, diğer dokularda bulunamamıştır. Toplam antioksidan kapasitesi ise µmol TE/g olarak kabukta 8,85; meyve etinde 1,64; çekirdekte 24,90 ve dokularda toplamda 35,39 olarak tespit edilmiştir. Bu çalışmada aynı üzümlerde bütün halde yapılan analizlerin sonuçlarını, dokular bazında yapılan analizlerin toplamından daha az bulmuşlardır (Uluocak 2010).

Üzüm meyvesi ve çekirdeğinde proantosiyanidin miktarını belirlemeye yönelik yapılan çalışmada, üzüm çekirdeği ekstresinin üzüm meyvesine göre yaklaşık 15 kat daha fazla antioksidatif etki gösterdiği belirtilmiştir (Payan 2007).

Kabuktaki 3-glikozitlerin içeriği Syrah üzümde toplam antosiyaninlerin %57'sini, Cabernet Sauvignon'da %65,3'ünü ve Grenache'de %1,9'dan Syrah'ta %14,3'e ve Cabernet Sauvignon'da %26,2'ye kadar değişim göstermiştir. Araştırma koşullarında çeşitlerdeki malvidin türevleri, açillenmemiş monoglikozitler olarak %54,5-74,2, monoglikozit asetatlar olarak %65,7-78,9 ve monoglikozit-kafeoatlar ile *p*-kumaratlar %75,6-80,7 olarak belirlenmiştir. Tempranillo üzümlerinde benzer özellikle antosiyanin pigmentlerine rastlanmıştır (Mazza 1995).

Beauty Seedless üzüm çeşidinde yapılan bir araştırmada, 100g üzümde 62mg antosiyanin bulunduğu, antosiyaninlerin monoglikozitlerden oluştuğu, toplam antosiyaninlerin %73'ünü malvidin türevlerinin oluşturduğu belirlenmiştir. Beauty seedless çeşidinin oldukça yüksek miktarda antosiyanin içeren bir çeşit olduğu bildirilmiştir (Philip 1974).

Yapılan bir başka çalışmada Kalecik Karası üzüm çeşidinde azalan konsantrasyon sırasına göre malvidin-3-monoglikozit, malvidin-3-(*p*-kumaril)-glikozit, petunidin-3-monoglikozit, siyanidin-3-monoglikozit, delfinidin-3-monoglikozit ve peonidin-3-monoglikozit yer almıştır. Antosiyaninlerin yaklaşık %70'ini malvidin türevleri oluşturmaktadır (Köseoğlu ve Gümüş 1987).

Cabernet-Sauvignon, Merlot, Syrah ve Tempranillo adlı üzümlerde yapılan bir çalışmada antosiyanin çeşitleri ve % miktarları sırasıyla şöyle bulunmuştur: Delfinidin-3-monoglikozit 9,99; 9,38; 5,2; 16,64 siyanidin-3-monoglikozit 1,33; 2,29; 1,0; 6,53 petunidin-3-monoglikozit 6,07; 7,94; 6,1; 12,33 peonidin-3-monoglikozit 5,27; 6,98; 8,3; 12,53 malvidin-3-monoglikozit 42,57; 40,69; 36,4; 36,68 delfinidin-3-monoglikozit asetat 2,51; 1,62; 0,7; 0,42 siyanidin-3-monoglikozit asetat 0,13; 0,42; 0,2; 0,11 petunidin-3-monoglikozit asetat 2,20; 1,84; 1,3; 0,30 peonidin-3-monoglikozit asetat 0,93; 1,62; 2,7; 0,15 malvinidin-3-monoglikozit asetat 20,46; 11,53; 9,4; 1,21 delfinidin-3-monoglikozit *p*-kumarat 0,49; (-); 1,00; 2,21 petunidin-3-monoglikozit p-kumarat 0,44; (-); 0,6; 1,70 peonidin-3-monoglikozit *p*-kumarat 0,59; 1,96; 2,0; 1,47 malvidin-3-monoglikozit p-kumarat 6,38; 8,90; 21,9; 6,47 siyanidin-3-monoglikozit p-kumarat 0,08; (-); 2,4; 0,97 malvidin-3-monoglikozit kaffeat 0,14; (-); 2,4; 0,15 olarak bulunmuştur (Mazza 1995).

Boğazkere üzümlerinde, 5 adet monoglikozit (delfinidin, siyanidin, petunidin, peonidin ve malvidin-3-glikozit), 2 adet diglikozit (malvidin-3.5-diglikozit ve malvidin-3.5-diglikozit-kumaril), 5 adet asetil (delfinidin, siyanidin, petunidin, peonidin ve malvidin-3-glikozit-asetat) ve 4 adet kumaril (delfinidin, petunidin, peonidin ve malvidin-3-glikozit-p-kumarat) formda olmak üzere, toplam 16 adet antosiyanin bileşiği belirlenmiştir (Kelebek 2009).

Çoğu üzüm çeşidinde temel antosiyanin malvidin-3-monoglikozit olmasına rağmen bazı çeşitlerde diğer antosiyaninlerin baskın olduğu belirlenmiştir. Örneğin Tokay ve Malaga üzüm çeşitlerinde siyanidin-3-monoglikozit baskın olan antosiyanin olarak bulunmuştur (Winkler *et al.* 1974).

Yapılan bir araştırma sonucuna göre Merlot, Chardonnay, Cabernet Sauvignon ve Şiraz çeşidi üzüm ekstraktlarının IC_{50} değerleri sırasıyla 0.16-0.22 mg/ml arasında belirlenmiştir (Özden ve Vardin 2009).

3.MATERYAL ve METOT

3.1. Materyal

Bu araştırmada Erzincan İli Üzümlü (Cimin) İlçesi'nde yetiştirilen Kabuğuyufka, Karaerik, Sarıgolot ve Kamik çeşidi ile Bayırbağ (Biteriç) Belde'sinde yetiştirilen Hacıtesbihi çeşidi üzümler kullanılmıştır. 2010 yılı Eylül ayında tarafımızdan hasadı yapılan üzümler, ahşap kasalara usulünce yerleştirilerek derhal Atatürk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümü Meyve ve Sebze İşleme Laboratuvarı'na getirilmiş, analizler tamamlanıncaya kadar buzdolabında muhafaza edilmiştir. Üzümlerde; toplam kuru madde, toplam kül, titrasyon asitliği, pH, toplam şeker, sakaroz ve indirgen şeker, toplam fenolik madde, antioksidan aktivitesi, toplam antosiyanin miktarı ve antosiyanin profilleri belirlenmiştir. Ayrıca üzüm meyvelerinin dokularında (kabuk, meyve eti, bütün çekirdek ve öğütülmüş çekirdek) toplam fenolik madde miktarı, antioksidan aktivitesi, toplam antosiyanin miktarı ve antosiyanin profilleri belirlenmiştir.

Araştırmada kullanılan üzüm çeşitlerine ilişkin bilgiler İştar (1967)'den yararlanılarak aşağıda kısaca sunulmuştur.

Hacıtesbihi

Genellikle Erzincan'ın Bayırbağ Beldesi'nde yetiştirilmekte olup diğer ilçelerinde de mevcuttur. Koyu siyah renkte pusludur. Salkım ağırlığı 350-410 gr arasında olup muntazam tanelidir. Tanelerin bir kısmı küresel bir kısmı basık küresel şekildedir. Kabuğu incedir ve ağızda kolayca eriyebilmektedir. Tane içi oldukça sıkı etli, gevrek, sulu ve tatlıdır. Çekirdek sayısı da 1 ya da 2 olmaktadır.

Şekil 3.1. Hacıtesbihi Salkımı (Orijinal)

Karaerik (Söbü)

Genellikle Erzincan'ın Üzümlü ilçesinde yetişmekte olup diğer ilçelerinde de mevcuttur. Rengi morumsu-siyah ve pusludur. Salkım ağırlığı 450-550 arasında olup seyrek ve oldukça homojen şekildedir. Taneler zeytin tanesi şeklinde ovaldir. Kabuğu kalın ve ağızda güç erimektedir. Tane içi sulu, gevşek etli, hafif aromalı ve orta tatlılıktadır. Çekirdek sayısı 1 ya da 2, nadir olarak 3 olmaktadır.

Şekil 3.2. Karaerik (Söbü) Salkımı (Orijinal)

Kamik

Genellikle Erzincan'ın Bayırbağ Beldesi'nde yetişmekte olup diğer ilçelerinde de mevcuttur. Rengi koyu siyah ve pusludur. Salkım ağırlığı 300-375 gr arasında olup homojen ve sık tanelidir. Taneler silindirik şekilde veya hafif elipsoidal şekildedir. Kabuğu oldukça kalın ve ağızda güç erimektedir. Tane içi gevşek etli, sulu ve oldukça tatlıdır. Çekirdek sayısı 3 ya da 4 olmaktadır.

Şekil 3.3. Kamik Salkımı (Orijinal)

Sarıgolot

Genellikle Erzincan'ın Üzümlü (Cimin) ilçesinde yetişmekle birlikte diğer ilçelerinde de mevcuttur. Yeşilimtrak sarı renktedir. Salkım ağırlığı 330-400 gr arasında olup oldukça sık ve homojen taneli yapıdadır. Taneler küre şeklinde ve oldukça sıktır. Kabuğu oldukça kalındır. Tane içi gevşek etli ve tatlıdır. Çekirdek sayısı 1 ya da 2 olmaktadır.

Şekil 3.4. Sarıgolot Salkımı (Orijinal)

Kabuğuyufka

Genellikle Erzincan'ın Bayırbağ (Biteriç) Beldesi'nde yetiştirilmekle birlikte diğer ilçelerinde de yetiştirilmektedir. Rengi sarımtırak yeşildir. Salkım ağırlığı 350-410 gr arasında olup oldukça homojen tanelidir. Tane, uzun elipsoidal şekilde ve tane eti şeffaf olup çekirdek evi dıştan fark edilmektedir. Oldukça kalın kabuklu olup kabuğu ağızda güç erimektedir. Tane içi orta tatlılıkta olup suludur, çekirdek sayısı 1 ya da 2 olmaktadır.

Şekil 3.5. Kabuğuyufka Salkımı (Orijinal)

3.2. Metot

3.2.1. Denemenin düzenlenmesi

Araştırmada 5 çeşit üzümde analizler yapılmıştır. Araştırma, Tam Şansa Bağlı Deneme Planı'na göre 3 paralelli olarak yürütülmüştür.

3.2.2. Örnek alma ve örneklerin analize hazırlanması

Tüm kitleyi temsil edecek şekilde alınan örnekler, metoda göre gerekli ön işlemler yapıldıktan sonra analizlerde kullanılmıştır.

3.2.3. Analiz Metotları

3.2.3.a. Fiziksel analiz metotları

a. Renk tayini

Üzümler beyaz zemine konularak, üç boyutlu renk ölçme esasına dayanan Minolta kolorimetre (Chroma Meter, CR- 400 Osaka, Japan) cihazı ile renk yoğunluğu *L,a,b* olarak belirlenmiştir. Renk okumadan önce cihaza ait standart kalibrasyon skalası ile cihaz kalibre edilmiştir.

Renk yoğunluk değerleri; renkleri üç boyutlu koordinatlarda CIEL* (Commision Internationele de I'E Clairage) L*, a*, b* tanımlanmıştır. L* değeri; parlaklık; a* renk koordinatları yeşil-kırmızı; b* renk koordinatları mavi-sarı renkleri vermektedir. L* değeri; 0-100 arasındaki rakamlarda, 100'e yaklaşması rengin beyazlaştığını, yani parlaklığın arttığını, 0'a yaklaşması ise siyah rengin arttığını göstermektedir. a* değeri; +60 ile -60 arasındadır, + değerlerin artması kırmızı rengin arttığını, - değerin artması ise yeşil rengin arttığı anlamına gelmektedir. b* değeri ise; +60 ile -60 arasındadır, +

değerlerin artması sarı rengin arttığını, - değerin artması ise mavi rengin arttığı anlamına gelmektedir (Anonim 1994).

L; 0=siyah, 100=beyaz koyuluk/açıklık, (Y) ekseninde
a; +a kırmızı, -a yeşil, (X) ekseninde
b; +b sarı, -b mavi, (Z) ekseninde renk yoğunluklarını göstermiştir.

Renk tonu açısı göstergesi olan h (huge angle) ve renk yoğunluğu göstergesi olan C (Chroma) renk parametreleri şu formülerle hesaplanmıştır:

Huge Angle; h= arctan (b/a)

Chroma; $C=(a^2+b^2)^{0,5}$

3.2.3.b. Kimyasal analiz metotları

a. Toplam kuru madde (KM) tayini

Üzüm örneklerinin kuru madde miktarı, darası alınan aliminyum kurutma kaplarına yaklaşık 3-5g örnek tartılarak Cemeroğlu (2010)'a göre yapılmıştır.

b. Kül tayini

Üzüm örneklerinden kül miktarını belirlemek için darası alınan porselen krozelere 3±0,1g örnek tartılıp, bu krozeler 105°C'deki etüve alınarak kurutulmuştur. Kurutulan örnekler kül fırınına konularak sıcaklık kademeli olarak 550°C'ye çıkarılıp açık gri-beyaz renk oluşuncaya kadar yakılma işlemine devam edilmiştir. Daha sonra tartılarak örneklerin kül miktarları belirlenmiştir (Anonymous 1975; Keleş 1983).

c. pH tayini

Örneklerin pH değerleri daha önceden pH 4,00 ve 7,00 tampon çözeltileri ile kalibre edilen Thermo Scientific (Orion 3-Star Plus) marka pH metre ile ölçülmüştür (Cemeroğlu 2010).

d. Titrasyon asitliği tayini

Örneklerde titrasyon asitliği elektrometrik titrasyon yöntemi ile belirlenmiştir (Anonymous 1975; Keleş 1983; Cemeroğlu 2010). Ölçüm yapılmadan önce pH metre 4,00 ve 7,00 pH'lı buffer çözeltileri ile kalibre edilmiştir. Hazırlanan örnekler 0,1N NaOH çözeltisi ile Thermo Scientific (Orion 3-Star Plus) marka pH metre kullanılarak pH 8,1- 8,2'ye ulaşıncaya kadar titre edilmiştir. Harcanan NaOH miktarı esas alınarak sonuçlar tartarik asit cinsinden hesaplanmıştır (Cemeroğlu 2010).

e. Toplam şeker, indirgen şeker ve sakaroz tayini

Şeker miktarının tayininde volumetrik Lane-Eynon metodu kullanılmıştır (Keleş 1983; Cemeroğlu 2010). İndirgen şeker miktarı örneklere inversiyon yapılmadan önce, sakaroz miktarı ise, inversiyondan sonra bulunan değer ile inversiyondan önceki değerin farkının 0,95 ile çarpılmasıyla belirlenmiştir. İndirgen şeker miktarı ve sakaroz miktarları toplanarak toplam şeker miktarları tespit edilmiştir.

f. Toplam fenolik madde ve antioksidan aktivitesi tayini için örneklerin hazırlanması ve ekstraksiyonu

Ekstraksiyon için örnekler 75ml etanol-su (50:50) içerisinde orbital shakerda 250rpm'de 6 saat karıştırılmıştır. Daha sonra Whatman No: 1 filtre kağıdından süzülerek rotary evaporatör yardımıyla evapore edilmiştir. Hazırlanan ekstraktlar -20°C'de muhafaza edilerek toplam fenolik madde ve antioksidan aktivite tayinlerinde kullanılmıştır.

g. Toplam fenolik madde tayini

Toplam fenolik madde miktarı Folin-Ciocalteau kolorimetrik metodu ile belirlenmiştir Örnek ekstraktlarından 1'er ml alınarak üzerine 46ml saf su ve 1ml FCR (Folin-Ciocalteau-Reagent) ilave edilmiştir. 3 dakika bekledikten sonra 3ml % 2'lik Na_2CO_3 (doymuş sodyum karbonat) çözeltisi ilave edilmiş ve 2 saat manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Bu sürenin sonunda 760nm dalga boyunda spektrofotometrede örneğin absorbansı ölçülmüştür. Standart olarak gallik asit kullanılmıştır. Standartlarla hazırlanan grafikten faydalanılarak örneklerin fenolik madde miktarı gallik asit eşdeğeri (µg GAE/mg örnek) olarak hesaplanmıştır (Gulcin *et al*. 2002).

h. Antioksidan aktivitesi tayinleri

h.1. ß-karoten ağartma metodu ile antioksidan aktivite tayini

Antioksidan aktivitesi β-karoten ağartma metodu ile yöntemde bazı modifikasyonlar yapılarak belirlenmiştir. Öncelikle 4ml β-karoten çözeltisi (0,1mg β-karoten/10ml kloroform), 40mg linoleik asit ve 400mg Tween 40 bir balona aktarılmıştır. Karışımdaki kloroform uzaklaştırılıncaya kadar balon içeriği rotary vakum evaporatör de 50°C'de evapore edilmiştir. Sonra bu balona 100ml oksijenlenmiş distile su eklenerek ve stabil bir emülsiyon sağlanıncaya kadar karıştırılmıştır. Deney tüpüne 800µl örnek ekstraktı 200µl saf su konulmuştur. Üzerine 3ml β-karoten/linoleik asit çözeltisi ilave edilerek derhal spektrofotometrede 470nm'de absorbans ölçülmüştür. İlk absorbans ölçümü yapılan örnekler 50°C'de 100 dakika inkübe edilmiştir. Bu sürede her 10 dakikada bir ölçüm tekrarlanmıştır. Kör olarak yukarıda anlatıldığı şekilde fakat β-karoten içermeyen çözelti hazırlanmıştır. Kontrol olarak örnek ekstraktları yerine su kullanılmıştır. Standart madde olarak bütillenmiş hidroksianisol (BHA) kullanılmıştır. Degradasyon oranı (DR) aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır (Kaur and Kapoor 2002).

$DR_{örnek\ kontrol,\ standart} = \ln (a/b) \times 1/t$

Formülde a; 470nm'deki ilk absorbans değerini, b; 470nm'de 100 dakika sonundaki absorbans değerini ve t ise zamanı ifade etmektedir. Antioksidan aktivitesi (AA) ise

asağıdaki formül kullanılarak hesaplanmıştır.

$AA = [(DR_{kontrol} - DR_{örnek}) / (DR_{kontrol})] \times 100$

h.2. DPPH (2,2-difenil-1-pikrilhidrazil) metodu ile antioksidan aktivite tayini

Örneklerin DPPH serbest radikal giderme aktivitesi Gulcin (2005)'e göre yapılmıştır. Farklı konsantrasyonlarda örnek ekstraktları (10-40µg/ml) hazırlanmış ve etanol ile 3 ml'ye seyreltilmiştir. Sonra etanol ile hazırlanan DPPH çözeltisinden (1mM) 1ml örneklere ilave edilmiştir. Daha sonra vorteks yardımıyla iyice karıştırılan örnekler karanlıkta 30°C'de 30dk inkübe edilmiştir. Absorbans spektrofotometrede 517nm'de köre karşı ölçülmüştür. Absorbansdaki azalma DPPH serbest radikal giderici aktiviteyi göstermiştir. Elde edilen absorbans değerleri kullanılarak % inhibisyon değerleri hesaplanmıştır.

$\%\ İnhibisyon = [(A_{DPPH} - A_{ekstrakt}) / A_{DPPH}] \times 100$

Burada;

A_{DPPH} =DPPH şahit örneğinin absorbans değeri
$A_{ekstrakt}$ =Örnek ekstraktının absorbans değeri

İnhibisyon değerleri örnek hacimlerine karşı grafiğe aktarılıp linear regrasyon analizi uygulanarak örneğe ilişkin eğri ve eşitliğe ulaşılmıştır. Bu eşitlikten yararlanılarak IC_{50} değeri (radikalin %50'sinin inhibisyonunu sağlayan konsantrasyon) hesaplanmıştır.

ı. Toplam antosiyanin miktarı ve antosiyanin profili için örneklerin hazırlanması ve ekstraksiyonu

Antosiyaninlerin ekstraksiyonu Chandra *et al*. (2001), Tural ve Koca (2008)'nın önerdikleri yönteme göre yapılmıştır. Santrifüj tüpüne aktarılan örnekler üzerine deiyonize su ilave edilmiştir. Kapağı kapatılan tüpler 15dk ultrasonik banyoda sonike edildikten sonra 3000rpm'de 10dk santrifüj edilmiştir. Buradan alınan 5ml süpernatan balonlara aktarılarak % 2 HCI/MeOH ile 10 ml'ye tamamlanmıştır. Örnekler iyice karıştırılıp 0,45mm delik çaplı filtre (Biocrom MN 718020, Phonex nylon filtre 25ml) yardımıyla filtre edilmiştir. Bu ekstraktlar hem toplam antosiyanin miktarının hemde antosiyanin profilinin belirlenmesinde kullanılmıştır.

i. Toplam antosiyanin miktarı tayini

Örneklerde toplam antosiyanin miktarı, pH diferansiyel metodu kullanılarak belirlenmiştir. Örnek ekstraktları potasyum klorür tamponu (pH 1,0) ve sodyum asetat tamponu (pH 4,5) ile ayrı ayrı seyreltilmiştir. Seyreltiklerin absorbans ölçümleri 515 ve 700nm'de yapılmıştır. Sonuçlar mg/100g olarak ifade edilmiştir. Bu okumalardan faydalanılarak aşağıdaki eşitlik yardımıyla monomerik antosiyanidinlerden kaynaklanan absorbans hesaplanmıştır.

$$A=[(A_{515} - A_{700})_{\text{pH 1.0}} - (A_{515} - A_{700})_{\text{pH 4.5}}]$$

Daha sonra monomerik antosiyaninlerin miktarı aşağıda verilen eşitlik yardımı ile tespit edilmiştir (Sun *et al.* 2009; Chandra *et al*. 2001).

Monomerik Antosiyaninler (mg/100g) = A (MA) (Sf) 1000/(ε)ℓ
MA= 493,5 (malvidin-3-glikozit, molekül ağırlığı)
Sf = Seyreltme faktörü
ε = Molar absorbtivite; (malvidin-3-glikozit için 28,000)
ℓ = Spektrofotometrede kullanılan küvetin katman kalınlığı, ℓ=1

A_{515}= 515 nm'deki absorbans değeri
A_{700}=700 nm'deki absorbans değeri

j. HPLC ile antosiyanin profili tespiti

Örneklerde bulunan antosiyaninlerin HPLC ile analizi Zhang *et al*. (2004) ve Tural and Koca (2008)'ya göre yapılmıştır. Analizde Hewlett Packard® 1100 gradiyent pompaya sahip diode array dedektörlü (DAD) HPLC sistemi (HP- Agilent 1100 modüler sistem) kullanılmıştır. Analizde 4,6mm×250mm Luna 5µ C18 kolon kullanılmıştır. Mobil faz çözeltileri olarak (A) %0,5 trifluoroasetik asit (TFA)/su [(v/v), (0-6dk %85, 6-12dk %80, 12-15dk %78, 15-20dk %70, 20-35dk %65 gradiyent akışla)] ve (B) su/asetonitril/glasiyel asetik asit/TFA, 50:48,5:1,0:0,5 [(v/v/v/v), (0-6dk %15, 6-12dk %20, 12-15dk %22, 15-20dk %30, 20-35dk %35 gradiyen akışla)] kullanılmıştır. Bu çözeltiler ultrasonik banyoda 10dk tutularak gazları uzaklaştırılmıştır. Analiz DAD 520nm (ilk 20dk)/525nm (20dk sonra) dalga boyunda, 1ml/dk solvent akış hızında, 20µl enjeksiyon hacminde, 35dk akış süresinde gerçekleşmiştir. Analiz süresince kolon basıncı 75±10bar, kolon sıcaklığı 35°C olmuştur. Kromatografik pikler, saf standartların (Malvidin-3,5-diglikozit; siyanidin-3-O-glikozit klorit; siyanidin-3,5-di-O-glikozit; pelargonidin-3,5-di-O-glikozit; delfinidin klorit; pelargonidin-3-O-glikozit klorit) alıkonma zamanları ve UV-vis spektrumlarıyla kıyaslanarak örneklerde bulunan antosiyaninler belirlenmiştir. Değerler µg/L cinsinden hesaplanmıştır.
HPLC analizlerinde HPLC grade kimyasallar kullanılmıştır.

k. İstatistiki analizler

Araştırmada 5 farklı üzüm örneği (Hacıtesbihi, Sarıgolot, Kabuğuyufka, Kamik, Karaerik) kullanılıp, Tam Şansa Bağlı Deneme Planına göre kurulmuş ve yürütülmüştür. Analizler 3 paralelli olarak yürütülmüştür. Verilere Varyans analizi, Korelasyon, Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi gibi istatistiksel analizler yapılarak şekiller ve tablolar hazırlanmıştır.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

4.1. Üzüm meyvelerinin bileşimi

4.1.1. Üzüm meyvelerinin bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri

Yapılan çalışmada materyal olarak kullanılan üzüm meyvelerinin fiziksel ve kimyasal özelliklerine ait varyans analiz sonuçları Çizelge 4.1'de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Üzüm meyvelerinin bazı fiziksel ve kimyasal özelliklerina ait varyans analiz sonuçları

Varyans Kaynakları	**SD**	**F**
Kuru Madde (%)	4	84,59**
Kül (%)	4	4,48**
pH	4	542,36**
Titrasyon Asitliği (tartarik asit cinsinden, %)	4	445,39**
İndirgen şeker (g/100g)	4	38,34**
Sakaroz (g/100g)	4	1,94
Toplam şeker (g/100g)	4	32,20**
L	4	23,03**
a	4	52,71**
b	4	67,62**
h	4	268,72**
C	4	32,42**

*P<0,05 düzeyinde önemli **P<0,01 düzeyinde çok önemli

Araştırmada örneklerin KM miktarlarının üzüm çeşidine göre istatistiki olarak p<0,01 seviyesinde önemli düzeyde farklı olduğu görülmektedir (Çizelge 4.1). Üzümlerin KM miktarları %16,33-20,15 arasında değişmekte olup, en düşük Hacıtesbihi en yüksek Kamik çeşitlerinde tespit edilmiştir. Duncan Çoklu Karşılaştırma Test sonuçlarına göre

Hacıtesbihi ve Kabuğuyufka çeşitlerinin KM değerleri birbirine benzer olup diğer çeşitlerden daha düşüktür (Çizelge 4.2). Yapılan literatür taramasında üzümlerin kuru madde miktarı ile ilgili bir araştırmaya rastlanmamıştır. Ancak Cemeroğlu (2007), taze meyve ve sebzelerde kuru madde miktarının %10-25 arasında olduğunu belirtmiştir. Araştırmada bulduğumuz sonuçlar verilen değerler ile uyum içerisindedir.

Mineral maddeler, insan vücudunda kemik, diş gibi sert dokuların yapı taşlarının oluşumunda, hücre içi ve dışı sıvılarının, ozmotik basıncın dengede tutulmasında ve hücre faaliyetlerinin devamı için gereklidirler. Mineral maddeler; vitamin, enzim ve hormonların aktiviteleri ile ilişkilidir. Mineral madde ihtiyacının büyük bir kısmı meyve, sebze ve ürünlerinden karşılanmaktadır (Cemeroğlu vd 2001). Gıdalar yakılınca geride kül adı verilen inorganik bir kalıntı bırakmaktadırlar. Kül miktarı ve bileşimi, her gıdada farklılık arzetmektedir. Taze meyvelerde kül oranı %0,2-0,9, kurutulmuş meyvelerde %3,5 kuru baklagillerde ise %4 civarındadır (Cemeroğlu 2007). Araştırmada üzüm örneklerinin kül miktarlarının çeşitler arasında istatistiki olarak $p<0,01$ seviyesinde önemli düzeyde farklı olduğu görülmektedir (Çizelge 4.1). Üzümlerin kül miktarları %0,25-0,50 arasında olup, en düşük Sarıgolot en yüksek Kamik çeşidinde tespit edilmiştir. Hacıtesbihi ve Karaerik çeşitlerinin kül miktarları birbirine benzer bulunmuştur (Çizelge 4.2). Şanlıurfa koşullarında yetiştirilen Merlot, Chardonnay, *C. sauvignon* ve Şiraz üzüm çeşitlerinin kalite ve fitokimyasal özellikleri üzerine yapılan bir araştırmada üzümlerin kül miktarının %0,76-0,85 arasında değiştiği tespit edilmiştir (Özden ve Vardin 2009). Cemeroğlu (2007) taze meyvelerde kül miktarının %0,2-0,9 arasında olduğunu belirtmiştir. Buna göre yaptığımız çalışmada materyal olarak kullanılan üzüm çeşitlerinin kül miktarlarının Cemeroğlu (2007)'nun sonuçlarıyla benzerlik gösterdiği, ancak Özden ve Vardin (2009)'in tespit ettiği değerlerden daha düşük olduğu anlaşılmaktadır. Bu farklılıkların incelenen çeşit farklılığı, iklim, toprak, uygulanan kültürel işlemler gibi farklılıklardan ileri gelebileceği düşünülmektedir.

Çizelge 4.2'de üzüm meyvelerinin bazı fiziksel ve kimyasal özelliklerine ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Test sonuçları verilmiştir.

Çizelge 4.2. Üzüm meyvelerinin bazı fiziksel ve kimyasal özelliklerine ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları

Özellikler	**Örnekler**				
	1	**2**	**3**	**4**	**5**
N	3	3	3	3	3
Kuru Madde, %	16,33^{a}	18,01^{c}	20,48^{d}	17,41^{b}	16,42^{a}
Kül, %	0,34^{ab}	0,33^{ab}	0,50^{c}	0,25^{a}	0,45^{bc}
pH	3,34^{a}	3,46^{b}	3,93^{e}	3,66^{d}	3,61^{c}
Titrasyon Asitliği, %	0,62^{e}	0,55^{c}	0,41^{a}	0,59^{d}	0,43^{b}
İndirgen Şeker, %	13,56^{b}	15,00^{c}	15,70^{c}	12,02^{a}	11,72^{a}
Sakaroz, %	0,15^{a}	0,48^{a}	0,43^{a}	0,11^{a}	0,24^{a}
Toplam Şeker, %	13,71^{b}	15,48^{c}	16,13^{c}	12,13^{a}	11,96^{a}
L	27,69^{a}	27,78^{a}	28,32^{a}	40,07^{b}	41,51^{b}
a	2,04^{c}	0,95^{c}	2,25^{c}	-7,40^{a}	-3,33^{b}
b	-1,67^{a}	-3,21^{a}	-2,55^{a}	15,56^{c}	8,49^{b}
h	319,97^{c}	286,95^{b}	309,81^{c}	115,44^{a}	111,80^{a}
C	2,73^{a}	3,36^{a}	3,47^{a}	17,23^{c}	9,15^{b}

1: Hacıtesbihi, **2**: Karaerik, **3:** Kamik, **4:** Sarıgolot, **5:** Kabuğuyufka
* Aynı harfle gösterilen ortalamalar istatistiki olarak birbirinden farksızdır

pH değerinin üzüm çeşitleri arasında istatistiki olarak $p<0,01$ seviyesinde önemli düzeyde farklı olduğu görülmektedir (Çizelge 4.1). Araştırmada kullanılan üzümlerin pH değerlerinin 3,34-3,93 arasında olduğu ve en düşük pH değerinin Hacıtesbihi çeşidinde en yüksek pH değerinin ise Kamik çeşidinde tespit edildiği görülmektedir (Çizelge 4.2). Kızılet (2006) Merlot, Pinot, Noir, Syrah, Carignan ve *Cabernet sauvignon* üzüm çeşitlerinde yaptığı bir araştırmada pH değerlerini sırasıyla 3,27; 3,10; 2,90; 2,83 ve 2,68 olarak bulmuştur. Karataş vd (2010) yaş üzüm örneklerinin pH değerlerini 3,52-3,79 arasında tespit etmiştir. Ağar (2010) King's Ruby üzüm çeşidinde pH'yı 3,45 olarak saptamıştır. Sincar (2010) Kalecik Karası üzüm çeşidinin şırasında pH'nın 3,78 olduğunu bildirmiş, daha önce Kalecik Karası'nda yapılan bir çalışmada ise pH'nın 3,5-3,6 arasında değiştiği tespit edilmiştir (Kelebek vd 2008; Selli *et al.* 2004).

Araştırmamızda elde ettiğimiz pH değerleri daha önceki çalışmalardaki değerlerle benzerlik arz etmektedir.

Üzümün toplam asitliğinin %90'dan fazlası tartarik asit ve malik asitten oluşmakta (Yavaş ve Fidan, 1986) ve tartarik asit, üzüm asitliğinin %40-80'ini kapsamaktadır (Karaçalı 1990). Araştırmada kullanılan üzüm örneklerinin titrasyon asitliğinin örnekler arasında istatistiki olarak $p<0,01$ seviyesinde önemli düzeyde farklı olduğu görülmektedir (Çizelge 4.1). Üzümlerde titrasyon asitliği değerleri tartarik asit cinsinden %0,41-0,62 arasında bulunmuştur. En düşük titrasyon asitliği miktarı Kamik çeşidinde en yüksek ise Hacıtesbihi çeşidinde tespit edilmiştir. (Çizelge 4.2). Ağar (2010) tarafından yapılan bir çalışmada King's Ruby üzüm çeşidinde titrasyon asitliği %0,39 olarak tespit edilmiştir. Güler ve Candemir (2012) üzümle ilgili yapmış oldukları bir çalışmada titrasyon asitliği miktarını %1,58-2,50 olarak bulmuşlardır. Tahmaz (1999) Kalecik Karası üzümünde titrasyon asitliği değerini %0.54 olarak tespit etmiştir. Özdemir vd (2006) 15 çeşit üzümde yaptıkları çalışmada titrasyon asitliğini 2002 yılında %0,23-0,64 ve 2003 yılında %0,36-0,69 olarak bulmuşlardır. Araştırmada elde ettiğimiz titrasyon asitliği miktarlarının Tahmaz (1999), Özdemir vd (2006) ve Ağar (2010)'la uyum içinde ancak Güler ve Candemir (2012)'den daha düşük değerler olduğu görülmektedir.

Araştırmada kullanılan üzüm örneklerinin indirgen şeker miktarının örnekler arasında istatistiki olarak $p<0,01$ seviyesinde önemli düzeyde farklı olduğu görülmektedir (Çizelge 4.1). Üzüm örneklerinin indirgen şeker miktarı %11,72-15,7 arasında olup, Sarıgolot ile Kabuğuyufka, Karaerik ile Kamik çeşitlerinin indirgen şeker miktarları birbirine benzer bulunmuştur (Çizelge 4.2). Sincar (2010) Kalecik Karası üzüm çeşidinin şırasında indirgen şeker miktarını 265,1 g/l olarak bulmuştur. Köse (2002) Karaerik üzüm çeşidiyle ilgili yaptığı bir çalışmada indirgen şeker içeriğinin ortalama 13,71 g/100ml olduğunu tespit etmiş, ayrıca seçilen 22 üzüm klonunun indirgen şeker içeriğininin 11,62-15,24 g/100ml değerleri arasında olduğunu tespit etmiştir. Araştırmada elde ettiğimiz sonuçlar Köse (2002)'nin sonuçlarıyla yakınlık göstermektedir. Karbonhidratlardan yararlanabilmemiz için tüm karbonhidratların

sindirim sisteminde enzimler tarafından en küçük parçalara yani monosakkaritlere ayrılması gerekmektedir (Taneli 1990). Üzüm ve pekmezin içermiş oldukları %80'e yakın karbonhidratın (şekerin) tümünün monosakkarit olması sebebiyle (Batu 1991) bu şekerler parçalanmadan ve hiçbir enerjiye gerek duymadan hücre dışından içine basit difüzyon ile geçerler (Kavas 1990; Taneli 1990). Bu durum insan vücuduna yaklaşık 30 dakika gibi kısa bir sürede hızlı olarak enerji kazandırır (Kavas 1990). Enerjinin hızlı bir şekilde sağlanması da özellikle yoğun aktiviteye sahip olan çocuklara, sporculara, ağır işlerde çalışan işçiler vb için büyük bir önem arz etmektedir.

Üzüm örneklerinin sakaroz miktarları arasında istatistiki olarak önemli bir fark bulunamamıştır (Çizelge 4.1). Sakaroz miktarının %0,11-0,48 arasında değiştiği tespit edilmiştir (Çizelge 4.2). Cemeroğlu (2007) üzümün hiç sakaroz içermediğini bildirmiştir. Araştırmada elde ettiğimiz sonuçlar Cemeroğlu (2007)'nun bildirdiği değerden daha fazla çıkmıştır.

Üzüm, yüksek şeker içeriği dolayısıyla kalori değeri fazla olan bir gıda maddesidir (Erte 2007). Araştırmada üzüm örneklerinin toplam şeker miktarı örnekler arasında istatistiki olarak $p<0,01$ seviyesinde önemli düzeyde farklı bulunmuştur (Çizelge 4.1). Örneklerin toplam şeker miktarı %11,96-16,13 arasında olup Sarıgolot ile Kabuğuyufka, Karaerik ile Kamik çeşitlerinin toplam şeker miktarları birbirine benzer bulunmuştur (Çizelge 4.2). Çizelge 4.3 incelendiğinde toplam şeker miktarı ile indirgen şeker miktarı arasında $p<0,01$ düzeyinde pozitif korelasyon ($r=0,993$) olduğu görülmektedir. Daha önce yapılan bir araştırmada Merlot, Chardonnay, *C. sauvignon* ve Şiraz üzüm çeşitlerinin toplam şeker miktarının %21,65-26,00 arasında değiştiği belirlenmiştir (Özden ve Vardin, 2009). Cemeroğlu (2001) üzümde toplam şeker miktarını %16,3 olarak belirtmiştir. Nelson (1985) üzümlerde toplam şeker miktarının %14-18 arasında olduğunu bildirmiştir. 16 çeşit kırmızı üzümde yapılan bir çalışmada toplam şeker miktarı %13,29-24,46 olarak tespit edilmiştir (Orak 2007). Yaptığımız çalışmada elde ettiğimiz toplam şeker miktarının Cemeroğlu (2001) ve Nelson (1985)'in verdikleri değerler ile uyumlu olup, Orak (2007)'ın sonuçlarıyla yakınlık göstermekte, ancak Özden ve Vardin (2009)'nin bulduğu sonuçlarla uyumlu olmadığı anlaşılmaktadır. Bu

duruma çeşitli faktörler etki etmiş olabilir. Çünkü meyve ve sebzelerin fiziksel ve kimyasal özellikleri tür, çeşit, yetişme yılı, ekolojik şartlar, yetiştirme pratikleri, hasat zamanı ve hasat sonrası uygulanan işlemlere göre değişmektedir.

Üzüm örneklerinin *L*, *a* ve *b* değerlerinin örnekler arasında istatistiki olarak $p<0,01$ seviyesinde önemli düzeyde farklı olduğu görülmektedir (Çizelge 4.1). Araştırmada kullanılan üzümlerin *L*, *a* ve *b* değerleri Çizelge 4.2'de verilmiştir. Araştırmada kullanılan üzümlerden Hacıtesbihi, Karaerik ve Kamik çeşitleri mor-siyah renkli olup, bu sırayla *L* değerleri 27,69; 27,78 ve 28,32; *a* değerleri 2,04; 0,95 ve 2,25; *b* değerleri (-1,67), (-3,21) ve (-2,55) olarak tespit edilmiştir. Sarıgolot ve Kabuğuyufka örnekleri ise sarı-yeşil renkli üzüm çeşitler olup sırasıyla *L* değeri 40,07 ve 41,51; *a* değerleri (-7,4) ve (-3,33); *b* değeri 15,56 ve 8,49 olarak belirlenmiştir (Çizelge 4.2). *L* değerinin 0'a yaklaşması rengin koyulaştığını, 100'e yaklaşması rengin açıldığını; *a* değerinin (+) olması kırmızı rengin, (-) olması yeşil rengin baskın olduğunu; *b* değerinin (+) olması artması sarı rengin, (-) olması mavi rengin baskın olduğunu göstermektedir. 16 çeşit kırmızı üzümde yapılan bir araştırmada kullanılan üzümlerde *L* değeri 7,89-34,78; *a* değeri 6,31-13,29; *b* değeri 0,61-15,12 arasında değerler tespit etmişlerdir (Orak 2007). Güler ve Candemir (2012) yaptıkları çalışmada üzümlerde *L* değeri 23,57-42,90; *a* değeri 2,33-4,59 ve *b* değeri 1,35-13,71 olarak bulunmuştur.

Araştırmada ayrıca diğer bir renk parametresi olan Huge Angle (h=arctan (b/a)) değeri de hesaplanmıştır. Renk tonu açısının göstergesi olan Huge angle değeri (h) istatistiki olarak $p<0,01$ seviyesinde önemli düzeyde farklı bulunmuş olup (Çizelge 4.1) 111,80-319,97 arasında değişmiştir. h değeri sarı-yeşil renkli Sarıgolot ile Kabuğuyufka ve mor-siyah renkli Hacıtesbihi ile Kamik üzüm çeşitlerinde birbirine benzer bulunmuştur (Çizelge 4.2). h değeri ile *L* ve *b* değeri arasında $p<0,01$ seviyesinde önemli düzeyde negatif korelasyon ($r= -0,937$), ($r= -0,913$), a değeri ile pozitif korelasyon ($r= 0,917$) görülmektedir (Çizelge 4.3). Üzümlerde ilgili yapılan bir çalışmada h değeri 0,43-13,84 arasında tespit edilmiş olup, h değeri ile *L* ve *b* değeri arasında önemli derecede negatif korelasyon ($r= -0,743$), ($r= -0,705$) görülmüştür (Orak 2007). Güler ve Candemir (2012), üzümlerde h değerini 21,90-75,43 olarak tespit etmişlerdir.

Diğer renk parametresi de renk yoğunluğunun göstergesi olan Chroma ($C=(a^2+b^2)^{0,5}$) değeridir. C değeri 2,73-17,23 değerleri arasında hesaplanmıştır. Varyans analiz sonuçlarına göre C değerinin örnekler arasında istatistiki olarak $p<0,01$ seviyesinde önemli düzeyde farklı olduğu tespit edilmiştir (Çizelge 4.1). Mor-siyah renkli Hacıtesbihi, Karaerik ve Kamik üzüm çeşitlerinin C değerleri birbirine benzer olup, Sarıgolot ve Kabuğuyufka üzüm çeşitlerinden daha düşüktür (Çizelge 4.2). C değeri ile L ve b değeri arasında $p<0,01$ seviyesinde önemli düzeyde pozitif korelasyon ($r=0,831$), ($r=0,975$), a ve h değeri arasında negatif korelasyon ($r= -0,962$), ($r= -0,841$) görülmektedir (Çizelge 4.3). 16 çeşit kırmızı üzümün kullanıldığı bir araştırmada C değeri 7,74-16,38 arasında bulunmuştur (Orak 2007). Üzümlerle ilgili yapılan bir çalışmada C değeri 4,05-21,48 olarak tespit edilmiştir (Güler ve Candemir 2012). Yaptığımız araştırmada elde edilen sonuçlar Güler ve Candemir (2012) ve Orak (2007)'nin sonuçlarıyla benzerlik göstermektedir.

Çizelge 4.3. Üzüm meyvelerinin bazı özelliklerine ait korelasyon değerleri

	KM	Kül	pH	Titrasyon Asitliği	İndirgen Şeker	Sakaroz	Toplam Şeker
KM	-						
Kül	0,452						
pH	0,776**	0,422					
Titrasyon Asitliği	-0,535*	-0,685**	-0,758**				
İndirgen Şeker	0,733**	0,335	0,235	-0,191			
Sakaroz	0,447	0,173	0,208	-0,347	0,415		
Toplam Şeker	0,753**	0,367	0,281	-0243	0,993**	0,440	
L	-0,419	-0,216	0,167	-0,169	-0,834**	-0,287	-0,793**
a	0,355	0,460	-0,1133	-0,119	0,790**	0,371	0,781**
b	-0,386	-0,380	0,144	0,092	-0,828**	-0,464	-0,820**
h	0,410	0,186	-0,141	0,123	0,843**	0,323	0,822**
C	-0,268	-0,462	0,192	0,133	-0,717**	-0,414	-0,713**
Toplam Fenolik Madde	0,193	-0,537*	-0,236	0,528*	0,376	0,232	0,325
DPPH (IC_{50} değeri)	-0,361	0,407	0,127	-0,567*	-0,554*	-0,118	-0,511
β-karoten ağartma inhibisyonu	0,784**	0,056	0,322	-0,117	0,868**	0,492	0,855**
Toplam antosiyanin	0,183	-0,18	-0,439	0,321	0,739**	0,347	0,702**
Malvidin-3-5-diglokozit	0,836**	0,678**	0,661**	-0,754**	0,749**	0,507	0,780**
Siyanidin-3-O-glikozit klorit	-0,392	-0,626*	-0,800**	0,850**	0,075	-0,032	0,016
Siyanidin-3,5-di-O-glikozit	0,177	0,283	-0,315	-0,099	0,680**	0,484	0,663**
Pelargonidin-3-O-glikozit klorit	-0,541*	-0,301	-0,176	0,016	-0,729**	-0,171	-0,730**
Delfinidin klorit	0,847**	0,131	0,753**	-0,226	0,510	0,155	0,525*
Pelargonidin3,5-di-O-glikozit	0,013	0,521*	0,495	-0,823**	-0,360	0,039	-0,308

*P<0,05 düzeyinde önemli **P<0,01 düzeyinde çok önemli

Çizelge 4.3. (devam)

	L	a	b	h	C	Toplam fenolik madde	DPPH (IC_{50} değeri)	β-karoten ağartma inhibisyonu	Toplam antosiyanin
KM									
Kül									
pH									
Titrasyon Asitliği									
İndirgen Şeker									
Sakaroz									
Toplam Şeker									
L									
a	-0,865**								
b	0,896**	-0,967**							
h	-0,937**	0,917**	-0,913**						
C	0,831**	-0,962**	0,975**	-0,841**					
Toplam fenolik madde	-0,382	0,018	-0,162	0,282	0,009				
DPPH (IC_{50} değeri)	0,607*	-0,236	0,319	-0,561*	-0,141	-0,861**			
β-karoten ağartma inhibisyonu	-0,626*	0,461	-0,554*	0,612*	-0,386	0,672**	-0,710**		
Toplam antosiyanin	-0,893**	0,812**	-0,876**	0,900**	-0,798**	0,519*	-0,616*	0,593*	
Malvidin-3-5-diglokozit	-0,466	0,633*	-0,615*	0,527*	-0,574*	-0,170	0,00	0,588*	0,275
Siyanidin-3-O-glikozit klorit	-0,348	0,077	-0,185	0,273	-0,111	0,767**	-0,634*	0,196	0,603*
Siyanidin-3,5-di-O-glikozit	-0,734**	0,849**	-0,908**	0,752**	-0,893**	0,207	-0,177	0,465	0,858**
Pelargonidin-3-O-glikozit klorit	0,777**	-0,768**	0,706**	-0,868**	0,647**	-0,008	0,459	-0,469	-0,589*
Delfinidin klorit	-0,256	0,082	-0,069	0,272	0,070	0,231	-0,513	0,622*	-0,013
Pelargonidin3,5-di-O-glikozit	0,596*	-0,261	0,321	-0,564*	0,196	-0,760**	0,909**	-0,425	-0,677**

*P<0,05 düzeyinde önemli **P<0,01 düzeyinde çok önemli

4.1.2. Üzüm meyvelerinin toplam fenolik madde içeriği ve antioksidan kapasitesi

Yaş üzümlerin toplam fenolik madde miktarı ve farklı yöntemlerle belirlenen antioksidan kapasitelerine ait varyans analiz sonuçları Çizelge 4.4'de, Duncan Çoklu Karşılaştırma Test sonuçları Çizelge 4.6'da verilmiştir.

Çizelge 4.4. Üzüm meyvelerinin toplam fenolik madde ve antioksidan aktivitesine ait varyans analiz sonuçları

Varyans Kaynakları	SD	F
Toplam fenolik madde (µg GAE/mg örnek)	4	2830,75**
β - Karoten ağartma (%)	4	26,48**
DPPH (IC_{50}, µg/ml)	4	441,78**

*P<0,05 düzeyinde önemli **P<0,01 düzeyinde çok önemli

Araştırmada toplam fenolik madde miktarı Folin-Ciocalteau kolorimetrik metodu ile belirlenmiştir. Folin-Ciocalteu kolorimetrik yöntemi ile gıdalarda bulunan fenolik maddelerin toplam miktarı belirlenmektedir. Folin-Ciocalteu reaktanı spesifik değildir, analiz edilen materyaldeki ekstre edilen proteinler de dahil olmak üzere tüm fenolik grupları belirlemektedir (Kahköhen *et al.* 1999; Shahidi and Naczk 2003). Varyans analiz sonuçlarına göre fenolik madde miktarı örnekler arasında istatistiki olarak çok önemli seviyede ($p<0,01$) farklı bulunmuştur (Çizelge 4.4). Üzüm örneklerinin fenolik madde miktarı oldukça yüksek olup 249,96-584,78 µg GAE/mg arasında değişmektedir. Duncan Çoklu Karşılaştırma Test sonuçlarına göre toplam fenolik madde miktarları farklı olarak bulunmuş, en düşük Kabuğuyufka (sarı-yeşil renkli) en yüksek Karaerik (mor-siyah renkli) çeşidinde tespit edilmiştir (Çizelge 4.5). Üzümlerin fenolik madde miktarı üzerine antosiyaninlerin önemli etkisi olmuştur. Fenolik madde miktarı ile antosiyanin miktarı arasında $p<0,05$ seviyesinde pozitif korelasyon ($r=0,519$) bulunmuştur (Çizelge 4.3). Aras (2006) yaptığı bir çalışmada yaş Emir, Kalecik Karası, Narince ve Öküzgözü üzüm çeşitlerinde toplam fenolik madde miktarını sırasıyla 187, 342, 222 ve 312 mg/100g olarak bulmuştur. Uluocak (2010) Gewürztraminer, Pinot

Noir, Sirah, Narince üzüm çeşitlerinde toplam fenolik madde miktarını (µg GAE/ mg) cinsinden 1081,94-2886,89 değerleri arasında bulmuştur. Galet (1993) üzümlerde toplam fenolik madde miktarını 1610-10850 mg/kg olarak tespit etmiştir. Özden ve Mardin (2009) 4 çeşit üzümde yaptığı çalışmada toplam fenolik madde miktarını 1805-3170 mg/kg olarak bulmuşlardır. *Vitis vinifera* türüne ait 19 çeşitte fenolik bileşik miktarını belirlemek üzere araştırmalar yapan Lee and Jaworski (1987), fenolik bileşikler yönüyle çeşitler arasında büyük farklılıklar bulunduğunu tespit etmişlerdir. Roggero *et al.* (1986) ise, Syrah üzüm çeşidinin klonları arasında yaptığı incelemeler sonucunda, fenolik bileşiklerin miktarlarının aynı çeşidin farklı klonlarında bile farklılıklar gösterdiğini belirlemişlerdir. Göktürk Baydar vd. (2005) Italia, Hafızali, Çavuş, Kozak Beyazı, Alphonse Lavallee, Trakya İlkeren ve Siyah Gemre üzüm çeşitlerine ait olgun taneleri kullandıkları araştırmalarında, çeşitlerin toplam fenolik madde, toplam flavanoller ve antosiyanin miktarları bakımından farklılık gösterdiklerini belirlemişlerdir. Kaya (2008), üzümlerin fenolik madde miktarının varyete, yetiştirilme zamanı, üretim bölgesi ve meyve olgunluğuna bağlı olarak değiştiğini, aynı şekilde Canbaş (2007), üzümlerde fenolik bileşiklerin üzüm çeşidine, üzümlerin olgunluklarına, yetiştirildiği yöre ve iklim koşullarına bağlı olarak değiştiğini ve üzümlerde tane iriliği, kabuk kalınlığı ve çekirdek sayısının da fenol bileşiklerinin miktarı üzerinde etkili olduğunu belirtmişlerdir.

Üzüm meyvelerinin toplam fenolik madde miktarı ve farklı yöntemlerle tespit edilen antioksidan aktivitelerine **(**β-karoten ağartma metodu ve DPPH radikali giderme aktivitesi yöntemi) ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Test sonuçları Çizelge 4.5'te verilmiştir.

Çizelge 4.5. Üzüm meyvelerinin toplam fenolik madde miktarı ve antioksidan miktarına ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Test sonuçları

Örnekler	n	Toplam fenolik madde (µg GAE/mg örnek)	β-karoten ağartma %	DPPH (IC_{50}, µg/ml)
1	2	383,20±4,53^{c}	28,95±11,17^{ab}	59,69±0,44^{bc}
2	2	584,78±0,31^{e}	67,90±4,46^{c}	40,56±0,79^{a}
3	2	373,67±4,40^{b}	65,79±7,44^{c}	63,69±3,80^{c}
4	2	484,41±4,03^{d}	36,84±0,00^{b}	53,00±4,24^{b}
5	2	249,96±0,06^{a}	13,16±3,72^{a}	140,22±1,39^{d}
BHA	2	-	98,76	-
Troloks	2	-	-	28,2

1: Hacıtesbihi, **2**: Karaerik, **3:** Kamik, **4:** Sarıgolot, **5:** Kabuğuyufka
***** Aynı harfle gösterilen ortalamalar istatistiki olarak birbirinden farksızdır

Üzümün diğer meyveler içerisinde özel bir yere sahip olmasının nedeni içermiş olduğu karbonhidrat, protein ve mineral maddelerin yanı sıra, üzümün kabuğunda, meyve etinde ve çekirdeklerinde fazla miktarlarda bulunan fenolik bileşiklerdir (Singleton 1992; Bartolome *et al.* 1996; Matito *et al.* 2003; Mattoo and Kovacevic 2003; Negro *et al.* 2003). Karmaşık kimyasal yapılar olan fenolik bileşikler üzümün etli kısmında az bulunmakta, fakat üzüm kabuğu ve çekirdeği önemli miktarda fenolik bileşik içermektedir. Üzüm kabuğu ve çekirdeğiyle birlikte tüketilen nadir meyvelerdendir. Bu açıdan üzüm insan beslenmesinde çok önemli fenolik madde kaynağıdır (Singleton and Esau 1969).

Daha önce yapılan çalışmalarda üzüm meyvesinde tanımlanmış fenolik bileşikler Çizelge 4.6'da verilmiştir.

Çizelge 4.6. Üzüm meyvesinde tanımlanmış başlıca fenolik bileşikler (Shahidi and Naczk 2003)

Fenolik Asitler	*p*-hidroksibenzoik, *o*-hidroksibenzoik, salisilik, gallik, sinamik, *p*-kumarolartarik, kafeoltartarik, ferulolartarik, *p*-kumarol glukoz, ferulolglukoz, koutarik asitin glukoz esteri
Antosiyaninler	siyanidin 3-glikozit; siyanidin 3-asetilglikozit; siyanidin -3-*p*-kumaril-glikozit; peonidin 3-glikozit; peonidin 3-asetilglikozit; peonidin 3-*p*-kumarilglikozit; peonidin 3-kafeilglikozit; delfinidin 3-glikozit; delfinidin-asetilglikozit; delfinidin 3-*p*-kumarilglikozit; petunidin 3-glikozit; petunidin 3-*p*- kumarilglikozit; malvidin 3-glikozit; malvidin 3-asetilglikozit; malvidin 3-*p*-kumarilglikozit; malvidin 3-kafeglukozit; malvidin 3-glukozit; malvidin 3-asetilglikozit; malvidin 3-*p*-kumarilglikozit; malvidin 3-kafeilglikozit
Flavonoller	kamferol 3-glikozit, kuersetin 3-glikozit
Flavan-3-oller ve tanenler	(+) kateşin; (-) epikateşin; (+) epigallokateşin; epikateşin–3–O–gallat; prosiyanidin B1, B2, B3, B4, C1, C2, kondanse tanenlerin polimerik formları
Flavanoller	Dihidrokuersetin 3-ramnozit; dihidrokamferol 3-ramnozit

Meyve ve sebzelerin antioksidan aktivitesi, yapılarındaki fenolik maddelerden, A, C, E vitaminlerinden, karotenoidlerden ve bazı mineral maddelerden kaynaklanmaktadır (Kaur and Kapoor 2002). Frederiksen *et al.* (2007) üzümlerde en fazla antioksidan miktarının sırası ile çekirdek, kabuk ve meyve etinde bulunduğu belirtmişlerdir. Kırmızı renkli, kalın kabuklu ve çekirdekli çeşitlerde fenolik ve antioksidan kapasitesi yüksek bulunmuştur. Ancak bunun çevre ve genetik faktörlerle önemli miktarda değiştiği de vurgulanmıştır (Cantos *et al.* 2002; Kedage *et al.* 2007).

Üzüm çeşitlerinin antioksidan aktiviteleri iki farklı yöntemle belirlenmiş olup bunlardan birisi β-karoten ağartma yöntemidir. β-karoten ağartma metodunda linoleik asidin oksidasyon ürünü olan peroksil serbest radikallerin varlığında, β-karoten ağarmaktadır. Bu proses eğer ortamda peroksil radikalleri ile rekabet etme kabiliyetine sahip antioksidanlar varsa değiştirilebilir. Böylece β-karotenin ağarması azaltılabilir veya önlenebilir (O'Sullivan *et al*. 2011). Yaptığımız araştırmada standart madde olarak BHA kullanılmış ve BHA'nın 100 mg/L'lik çözeltisi β-karotenin ağarmasını % 98,76 oranında inhibe etmiştir. Yaş üzüm örnekleri, β-karotenin ağarmasını % 13,16- 67,90 oranında inhibe etmişlerdir. Karaerik (% 67,90) ve Kamik (% 65,79) çeşitleri, diğer çeşitlere göre β-karotenin ağarmasını daha yüksek oranda inhibe etmişlerdir (Çizelge 4.5). Karaerik ve Kamik çeşitleri mor-siyah renkli üzümlerdir. Bu çeşitlerin antosiyanin içerikleri yüksek olduğu için antioksidan aktiviteleri de yüksek bulunmuş olabilir. Yüksek miktarda antosiyanin içeren meyvelerin önemli düzeyde antioksidan kapasiteye sahip olduğu belirlenmiştir (Velioglu *et al*. 1998; Wang *et al*. 1999; Moyer *et al*. 2002; Tulio *et al*. 2005; Ozgen *et al*. 2006; Duan *et al*. 2007). Çizelge 4.3 incelendiğinde β-karoten ağartma inhibisyonu ile toplam antosiyanin miktarı arasında $p<0,05$ seviyesinde pozitif korelasyon ($r=0,593$) olduğu tespit edilmiştir. Orak (2007), üzümlerle ilgili yaptığı bir çalışmada antioksidan aktivitesi ile antosiyanin miktarı arasında önemli derecede pozitif korelasyon ($r=0,455$) olduğunu tespit etmiştir. Bu sonuçların aksine Damar (2010) antioksidan aktivitesi ile monomerik antosiyanin miktarı arasındaki korelasyonun ($p>0,05$) önemli olmadığını belirtmiştir.

Ayrıca β-karoten ağartma inhibisyonu ile toplam fenolik madde miktarı arasında $p<0,01$ seviyesinde pozitif korelasyon ($r=0,672$) görülmüştür (Çizelge 4.3). Pakistan'da yetiştirilen kayısılar üzerine yapılan bir araştırmada toplam fenolik madde miktarı ile antioksidan aktivitesi arasında pozitif korelasyon ($r= 0,9916$) görülmüştür (Sartaj *et al.* 2011). Yapılan bir çalışmada toplam fenolik madde ile antioksidan aktivitesi arasında $p<0,01$ seviyesinde önemli düzeyde pozitif korelasyon ($r=0,830$) tespit edilmiştir (Kalt *et al.* 1999). Vişne suyunun antioksidan kapasitesi ve antosiyanin profili üzerine yapılan bir çalışmada toplam fenolik madde miktarı ile antioksidan kapasitesi arasında istatistiki

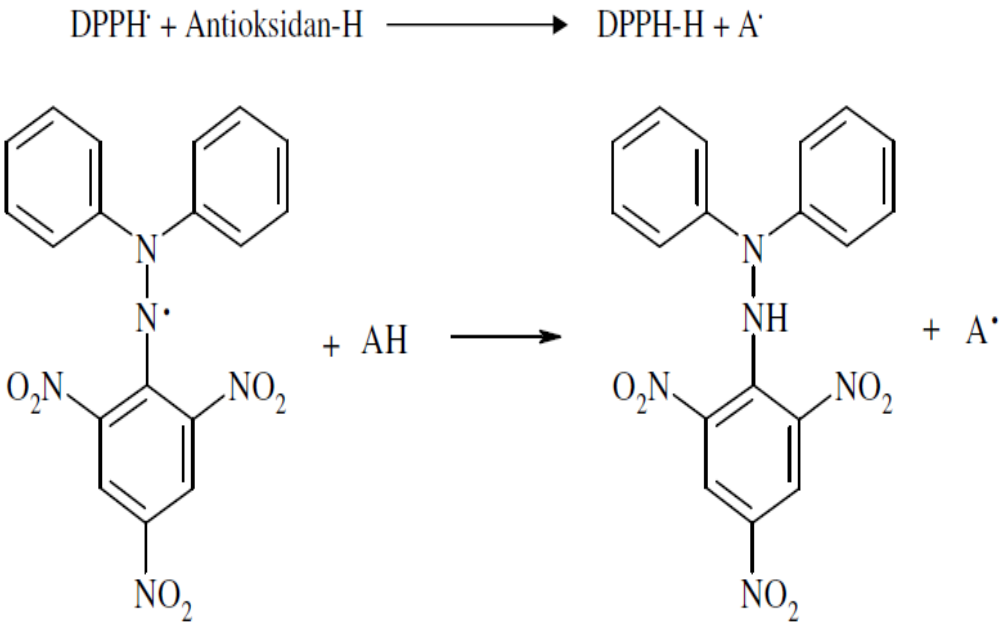
olarak $p<0,01$ seviyesinde önemli pozitif korelasyon ($r=0,738$) bulunmuştur (Damar 2010).

β-karoten ağartma inhibisyonu ile DPPH radikal giderme aktivitesi arasında $p<0,01$ seviyesinde negatif korelasyon ($r= -0,710$) olduğu görülmektedir (Çizelge 4.3). Yapılan bir çalışmada toplam antioksidan aktivite ile IC_{50} değeri arasında $p<0,01$ seviyesinde önemli düzeyde negatif korelasyon ($r= -0,956$) olduğu tespit edilmiştir (Sagdic vd. 2010).

Bütillenmiş Hidroksi Anisol (BHA) ve Bütillenmiş Hidroksi Toluen (BHT) gıdalarda oksidasyonu önlemek amacıyla kullanılan en yaygın sentetik antioksidanlardır (Pratt 1992). Ancak sentetik antioksidanların kanserojenik olabileceği düşüncesinden dolayı BHA, BHT gibi antioksidanların kullanımı sınırlandırılmıştır (Madhavi and Salunkhe 1995; Jayaprakasha *et al*. 2003). Yapılan bazı çalışmalarda birçok bitki ve baharatın antioksidan kapasitesinin sentetik antioksidanlardan daha yüksek olduğu belirlenmiştir (Schwarz *et al*. 1996; Ruberto and Baratta 2000; Kulisic *et al*. 2004). Araştırmamız da kullandığımız farklı üzüm çeşitlerinin antioksidan değerinin sentetik antioksidanlardan daha düşük, fakat bu üzüm çeşitlerinden Karaerik (%67,90) ve Kamik (%65,79) çeşitlerinin sentetik antioksidan değerlerine daha yakın seviyede antioksidan kapasitesine sahip olduğu görülmektedir. Bu yüzden üzüm meyvesinin özellikle de siyah renkli üzümlerin doğal antioksidan olarak tüketilebileceği söylenebilir. Karadeniz vd (2004), meyveler arasında narın en yüksek antioksidan aktiviteye sahip olduğunu, bunu ayva, üzüm, elma ve armut'un izlediğini belirtmişlerdir.

Kararlı bir organik azot bileşiği olan 2,2-difenil-1-pikrilhidrazil radikali (DPPH), tekli bileşenler, bitki ekstraktları ve gıda maddelerinin antioksidan aktivitelerinin belirlenmesinde kullanılmaktadır. Yöntem, DPPH'in metanol ya da etanol'de hazırlanan çözeltilerinin bir hidrojen verici antioksidan madde varlığında radikal olmayan DPPH-H'a dönüşümünün spektrofotometrik olarak ölçülmesi esasına dayanır (Kartal 2003). DPPH, 517 nm dalga boyunda karakteristik absorbsiyon verir. Ortamda bulunan

antioksidanlar bu radikale proton verdikleri zaman absorbsiyon azalır (Kubula and Siriamornpun 2008). DPPH radikalinin tepkime mekanizması aşağıdaki şekildedir:



Şekil 4.1. DPPH serbest radikalinin kimyasal yapısı (Yıldız 2007)

DPPH metodu β-karoten ağartma metodundan daha hızlıdır ve alışılmışın dışında (yeni) antioksidanların hızlı belirlenmesi ve radikal giderici kabiliyetlerinin tespit edilmesi için uygundur. Bu metod ayrıca hassastır ve daha küçük miktarda örneğe ihtiyaç duymaktadır (Kulisic *et al*. 2004). DPPH (2,2-difenil-1-pikrilhidrazil) ticari olarak elde edilen stabil mor renkli nitrojen radikalidir. 515-517nm dalga boyunda kuvvetli absorbans göstermektedir (Huang *et al*. 2005). Esas olarak metanol veya etanolde hazırlanan DPPH radikal çözeltisi üzerine antioksidan bileşiğin eklenmesi ile radikal çözeltinin renginde değişmenin meydana gelmesine dayanmaktadır (Cemeroğlu 2010). Bu yöntem bitkiler veya gıdalardan elde edilen ekstraktlar veya bileşiklerdeki serbest radikal giderici aktiviteyi belirlemek için araştırmacılar tarafından yaygın olarak kullanılmaktadır (Scalzo 2008). IC_{50} değeri ortamda bulunan DPPH radikalinin %50'sini inhibe eden antioksidan maddenin konsantrasyonunu ifade etmektedir. Bu

değerin küçük olması, antioksidan aktivitenin yüksek olması anlamına gelmektedir. Yani bu değer ne kadar küçük olursa, antioksidan aktivite o kadar yüksek demektir (Cemeroğlu 2010). Yapılan çalışmada DPPH radikali giderme aktivitesi IC_{50} cinsinden hesaplanmış olup bu değerin üzüm çeşitleri arasında istatistiki olarak $p<0,01$ seviyesinde önemli düzeyde farklı olduğu görülmektedir (Çizelge 4.4). IC_{50} değeri 40,56-140,22 olarak belirlenmiştir. Duncan Çoklu Karşılaştırma Test sonuçları incelendiğinde, IC_{50} değerinin en düşük Karaerik (mor-siyah) ve en yüksek Kabuğuyufka (sarı-yeşil) çeşidinde tespit edildiği görülmektedir (Çizelge 4.5). Bu sonuca göre antioksidan aktivitesi Karaerik çeşidinde en yüksek, Kabuğuyufka çeşidinde en düşüktür. Buna bağlı olarak Karaerik üzüm çeşidininin yüksek derecede antioksidan içerdiği ve antioksidanların insan yaşamındaki katkıları düşünüldüğünde tüketiminin yaygınlaştırılmasının faydalı olacağını söyleyebiliriz. Daha önce yapılan bir araştırmada kırmızı ve beyaz üzüm çeşitlerinde IC_{50} değeri ortalama 105,2 µg/g olarak bulunmuş, bunlardan beyaz üzüm olan Emir ve Narince çeşitlerinde IC_{50} değeri 428,1 µg/g ve 245,6 µg/g olarak tespit edilmiştir (Sagdic vd 2010). Kelebek vd (2010) yaptıkları bir çalışmada Hicaz narı şırasının IC_{50} değeri 11 ml/mg olarak tespit etmiştir.

Çizelge 4.3 incelendiğinde toplam fenolik madde miktarı ile IC_{50} değeri arasında $p<0,01$ düzeyinde negatif korelasyon ($r= -0,861$) olduğu görülmektedir. Yani fenolik madde miktarı arttıkça IC_{50} değeri düşmektedir. IC_{50} değerinin düşük olması antioksidan aktivitenin yüksek olduğunu göstermektedir. Buna göre üzümde bulunan fenolik maddelerin antioksidan aktivite üzerine önemli etkilerinin olduğu söylenebilir. Üzüm, portakal ve elmada toplam fenolik madde ve antioksidan kapasitesi ile ilgili yapılan bir çalışmada, toplam fenolik madde ile IC_{50} değeri arasında $p<0,01$ seviyesinde önemli düzeyde negatif korelasyon ($r= -0,957$) bulunmuştur (Sagdic vd 2010). Rumbaoa *et al.* (2009) tatlı patateslerle ilgili yapılan bir çalışmada toplam fenolik madde miktarı ile IC_{50} değeri arasında istatistiki olarak $p<0,05$ düzeyinde negatif korelasyon ($r= -0,826$) olduğunu bildirmiştir. Siriwardhana *et al.* (2003), ekstraktların toplam fenolik madde içeriği ile DPPH radikali giderme aktivitesi arasında yüksek korelasyon olduğunu söylemişlerdir. Son yıllarda yapılan araştırmalar fenolik bileşiklerin, antioksidan aktiviteye önemli düzeyde katkıda bulunduğunu göstermiştir (Ekşi 2006; O'Sullivan *et*

al. 2011). Fenolik bilesikler arasında antioksidan aktivite gösterenler; fenolik asitler, flavonoidleri ve fenolik diterpenlerdir. Fenolik asitlerden, kafeik asit esterlerinin (örnegin klorojenik asit) yüksek düzeyde antioksidan aktivite gösterdigi bildirilmektedir (Koca ve Karadeniz 2005).

4.1.3. Üzüm meyvelerinin toplam antosiyanin miktarı ve antosiyanin profili

Üzüm örneklerinin toplam antosiyanin miktarının belirlenmesinde kullanılan basit ve duyarlı bir yöntem olan pH diferansiyel metodunun esası monomerik antosiyaninlerin pH 1,0'de renkli oksonium formunun, pH 4,5'da ise renksiz hemiketal formunun egemen olmasına dayanmaktadır. Ortam pH'sı 1,0 ve 4,5 olduğu zaman ölçülen absorbans değerleri farkı, doğrudan antosiyanin konsantrasyonu ile orantılı bulunmaktadır. Ortamda antosiyanin parçalanma ürünlerinin, renkli polimerlerinin veya diğer interferanz yapan bileşiklerin bulunması durumunda dahi çok duyarlı sonuç vermektedir (Giusti and Wrolstad 2001; Cemeroğlu 2010).

Üzüm örneklerinin toplam antosiyanin içeriği ve antosiyaninlerin konsantrasyonlarına ait varyans analiz sonuçları Çizelge 4.7, Duncan Çoklu Karşılaştırma Test sonuçları Çizelge 4.8'de verilmiştir.

Çizelge 4.7. Üzüm meyvelerinin toplam antosiyanin içeriği ve antosiyaninlerin konsantrasyonlarına ait varyans analiz sonuçları

Özellikler	SD	F
Toplam Antosiyanin (mg/100 g)	4	20518,34**
Malvidin-3,5-diglikozit (µg/l)	4	13,84**
Siyanidin-3-O-glikozit klorit (µg/l)	4	117,32**
Siyanidin-3,5-di-O-glikozit (µg/l)	4	243,05**
Pelargonidin-3,5-di-O-glikozit (µg/l)	4	50,92**
Delfinidin klorit (µg/l)	4	1312,08**
Pelargonidin-3-O-glikozit klorit (µg/l)	4	92,67**

*P<0,05 düzeyinde önemli **P<0,01 düzeyinde çok önemli

Toplam antosiyanin miktarının örnekler arasında istatistiki olarak $p<0,01$ seviyesinde önemli düzeyde farklı olduğu görülmektedir (Çizelge 4.7). Toplam antosiyanin miktarı mor-siyah üzüm çeşitlerinde (Hacıtesbihi, Karaerik ve Kamik) 299,63; 358,670 ve 192,560 mg/100g; sarı-yeşil üzüm çeşitlerinde (Sarıgolot ve Kabuğuyufka) 1,76 ve 3,97 mg/100g olarak bulunmuştur (Çizelge 4.8). Beklenildiği üzere mor-siyah üzümlerde toplam antosiyanin miktarı yüksek bulunmuştur. Söylemezoğlu (2003), kırmızı üzüm çeşitlerinde antosiyanin miktarının, çeşide, olgunluğa mevsim şartlarına ve üretim alanı ile üretim şartlarına göre değişiklik gösterebildiğini belirtmiştir. Araştırmamızda sarı-yeşil üzüm çeşitlerinde toplam antosiyanin miktarı oldukça düşük bulunmuştur. Araştırmada kullandığımız Sarıgolot ve Kabuğuyufka üzümlerinde tespit edilen toplam antosiyanin miktarının çekirdeklerden kaynaklandığını söyleyebiliriz. Macheix *et al*. (1991), beyaz renkli üzüm çeşitlerinde antosiyanin bulunmazken, kırmızı ve siyah renkli üzüm çeşitlerinde değişik miktarlarda antosiyanin bulunduğunu belirtmiştir. Yapılan bir çalışmada yeşil üzümde antosiyanin bulunamamış yani 0 olarak tespit edilmiştir (Akın 2009). Mazza (1995), 20 çeşit üzümle yaptığı çalışmada tanede toplam antosiyanin içeriğini 13,7 (*Blue Lake* üzüm çeşidi)-528 (Colobel üzüm çeşidi) mg/100g arasında bulmuştur. Lauro ve Francis (2000), toplam antosiyanin miktarını kırmızı üzümde 30-750 mg/100g; frenk üzümünde 80-420 mg/100g; Aras (2006) toplam antosiyanin miktarını Kalecik karası üzüm çeşidinde 25 mg/100g, Öküzgözü üzüm çeşidinde 91 mg/100g olarak bulmuşlardır. Munoz-Espada *et al.* (2004), toplam antosiyanin miktarını Foch üzümlerinde 258 mg/100g, Norton üzümlerinde 888 mg/100g ve Concord üzümlerinde 326 mg/100g olarak bulmuşlardır. Araştırmada kullandığımız üzüm çeşitlerinden elde ettiğimiz toplam antosiyanin sonuçları Mazza (1995)'in, Lauro ve Francis (2000)'in ve Munoz-Espada *et al.* (2004)'nın çalışmalarındaki sonuçlarla benzerlik göstermektedir. Ancak Aras (2006)'nın yaptığı çalışmayla benzerlik göstermemektedir. Antosiyanin miktarı üzerinde üzümlerin yetişme koşullarının, güneşlenme süresinin, toprak, çeşit ve uygulanan kültürel işlemlerin değişken etkide olabileceği belirtilmiştir (Mazza 1995; Freitas *et al.* 1998; Deryaoğlu 1997; Yokotsuka *et al.* 1999; Mateus *et al.* 2002). Ayrıca Kelebek (2009) Öküzgözü üzüm çeşidinde, Denizli ve Elazığ olmak üzere iki farklı iklim bölgesinde ve farklı yıllarda (2005 ve 2006) yaptığı çalışmada toplam antosiyanin miktarının yıllara ve

iklim bölgesine göre farklılık gösterdiğini tespit etmiştir. Buda sonuçlardaki farklılığın sebebini ortaya koymaktadır.

Çizelge 4.8. Üzüm meyvelerinin toplam antosiyanin miktarı ve antosiyanin monomerik konsantrasyonuna ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Test sonuçları

Özellikler	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**
Toplam Antosiyanin (mg/100 g)	299.63±2,50^{c}	358.67±0,00^{d}	192.56±1,87^{b}	3.97±1,87^{a}	1.76±0,00^{a}
Malvidin-3,5-diglikozit (µg/l)	8,75±0,01^{ab}	9,97±1,37^{b}	13,22±0,33^{c}	7,65±0,83^{a}	9,51±0,70^{ab}
Siyanidin-3-O-glikozit klorit (µg/l)	20,00±1,41^{c}	23,78±1,11^{d}	6,64±0,73^{a}	16,64±0,91^{b}	8,61±0,01^{a}
Siyanidin-3,5-di-O-glikozit (µg/l)	13,25±0,07^{c}	16,05±0,14^{b}	12,77±0,59^{c}	6,565±0,09^{a}	11,25±0,35^{b}
Pelargonidin-3,5-di-O-glikozit (µg/l)	2,55±0,78^{a}	2,96±0,08^{ab}	4,78±0,03^{c}	3,56±0,06^{b}	6,96±0,06^{d}
Delfinidin klorit (µg/l)	6,86±0,20^{b}	7,65±0,33^{c}	19,25±0,31^{e}	13,68±0,11^{d}	2,87±0,25^{a}
Pelargonidin-3-O- glikozit klorit (µg/l)	11,26±0,36^{a}	14,36±0,52^{b}	10,32±0,01^{a}	15,53±0,04^{c}	16,53±0,61^{c}

1: Hacıtesbihi, **2**: Karaerik, **3:** Kamik, **4:** Sarıgolot, **5:** Kabuğuyufka
* Aynı harfle gösterilen ortalamalar istatistiki olarak birbirinden farksızdır

Araştırmamızda toplam antosiyanin miktarı ile toplam şeker ve indirgen şeker miktarları arasında $p<0,01$ seviyesinde önemli pozitif korelasyon ($r=0,702$), ($r=0,739$) olduğu görülmektedir (Çizelge 4.3). Buna göre toplam şeker ve indirgen şeker miktarındaki artışa paralel olarak antosiyanin miktarınında arttığı anlaşılmaktadır. Daha önce yapılan bir çalışmada Kelebek (2009), şeker miktarının artmasına sebep olan sıcaklık, ışık ve bitkinin zayıf olması gibi faktörlerin renk maddesi miktarını artırdığını bildirmiştir. Buda araştırmamızdaki toplam antosiyanin miktarı ile toplam şeker ve indirgen şeker miktarı arasındaki pozitif korelasyonu destekler niteliktedir. Francis (1978), şekerler ve açil gruplarının antosiyanin moleküllerinin renklerine azda olsa etkide bulunduklarını, ayrıca antosiyaninlerde bulunan flavilyum katyonunun temel yapıyı oluşturduğunu ve çeşitli pigmentlerdeki farklılıkların flavilyum katyonunda 3',

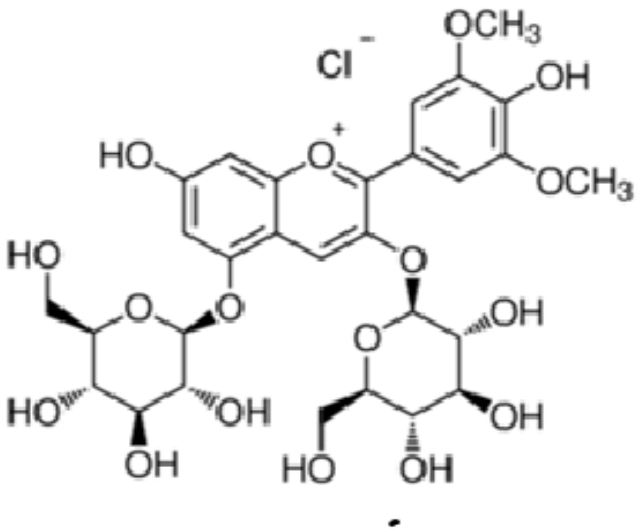
4', 5', 3, 5, 7 karbonlarına bağlı hidroksi ve metoksi gruplarının yer değişiminden meydana geldiğini bildirmiştir.

Antosiyaninler siyah üzümlerdeki renk pigmentleri olup bu bileşikler üzüm ve şarapların kendilerine has kırmızı, mavi ve mor tondaki renklerini veren doğal renk maddeleridir (Mazza 1995; Darné and Glories 1998; Ho *et al.* 2001). Üzümde renk dönüşümü yani ben düşme aşamasında oluşmaya başlayan antosiyaninler bu aşamada basit monomer ve serbest antosiyaninler halindedirler. Olgunlaşma süresince birikerek kısmen polimerize olurlar (Kelebek 2009). Toplam antosiyanin miktarı ile L ve b değeri arasında istatistiki olarak $p<0,01$ seviyesinde önemli derecede negatif korelasyon ($r= -0,893$), ($r= -0,876$), a değeri ile istatistiki olarak $p<0,01$ seviyesinde önemli derecede pozitif korelasyon ($r=0,812$) olduğu görülmektedir (Çizelge 4.3). *L* değeri arttıkça renk açılır, azaldıkça renk koyulaşır. b değeri arttıkça sarı rengi, azaldıkça mavi rengin yani koyu rengin artığı görülür. *L* ve *b* değeri ile antosiyanin arasındaki negatif korelasyon ters orantıyı göstermektedir. *L* ve *b* değeri azaldıkça (renk koyulaşmakta) ve buna paralel olarak antosiyanin miktarı artmaktadır. *a* değeri arttıkça kırmızı renk artar azaldıkça yeşil renk artar. *a* değeri ile antosiyanin arasındaki pozitif korelasyon kırmızı rengin artmasına bağlı olarak antosiyaninlerin arttığını göstermektedir.

Araştırmada toplam antosiyanin miktarı ile toplam fenolik madde miktarı ve β-karoten ağartma yöntemi ile tespit edilen antioksidan aktivitesi düzeyi arasında istatistiki olarak $p<0,05$ seviyesinde önemli düzeyde pozitif korelasyon ($r=0,519$), ($r=0,593$) görülmektedir (Çizelge 4.3). Bazı flavonoid bileşiklerin önemli düzeyde antioksidan aktivite gösterdiği saptanmıstır (Gorinstein *et al.* 2004). Bu grupta flavonoller, flavonlar, flavanonlar, kateşinler ve antosiyaninler bulunmaktadır. Bu bileşiklerin, yapılarındaki hidroksil gruplarının sayısına ve pozisyonuna bağlı olarak antioksidan aktivite gösterdikleri tespit edilmişir (Miller and Rice-Evans 1997). Özellikle yüksek miktarda antosiyanin içeren meyvelerin önemli düzeyde antioksidan kapasiteye sahip olduğu belirlenmiştir (Velioglu *et al*. 1998; Wang *et al*. 1999; Moyer *et al*. 2002; Tulio *et al*. 2005; Ozgen *et al*. 2006; Duan *et al*. 2007).

Fenolik bileşikler içerisinde yer alan antosiyaninlerin hemen hemen tüm yüksek yapılı bitkilerde bulunduğu ve bilinen en önemli antosiyaninlerin siyanidin, peonidin, delfinidin, petunidin, malvidin ve pelargonidin olduğu bildirilmektedir. Bu çeşitlilik, hidroksil gruplarının sayısı, bağlı bulunan şekerin çeşit ve sayısı, molekül içindeki şekere bağlanan alifatik ya da aromatik karboksiller ve bu bağlanmaların durumu ile alakalıdır (Middleton *et al*. 2000). Antosiyaninler turuncudan maviye kadar geniş renk spektrumuna sahip olup tüketicilerin arzu ettikleri renkleri oluşturlar. Bu bileşikler farmakolojik özellik göstermekte ve terapötik amaçla kullanılmaktadırlar (Yang and Zhai 2010).

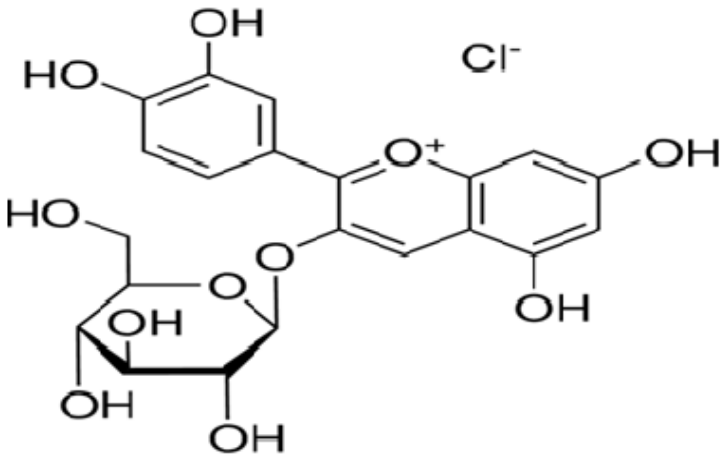
Meyve ve sebzelerdeki 6 tane çok yaygın antosiyanin ayrımı; % 50 Cy, %12 Dp, % 12 Pn, %12 Pg, %7 Pt ve %7 Mv olarak belirlenmiştir (Castañeda-Ovando *et al.* 2009). Araştırmamızda standart olarak malvidin-3-5-diglokozit, siyaninidin-3-5-diglikozit, delfinidin klorit, pelargonidin-3-O-glikozit klorit, siyanidin-3-O-glikozit klorit ve pelargonidin-3,5-di-O-glikozit bileşikleri kullanılmıştır. Araştırmada standart olarak kullanılan antosiyanin bileşiklerinin yapısı Şekil 4.2'de gösterilmiştir.



Malvidin-3-5-diglikozit

Molekül ağırlığı : 691,03

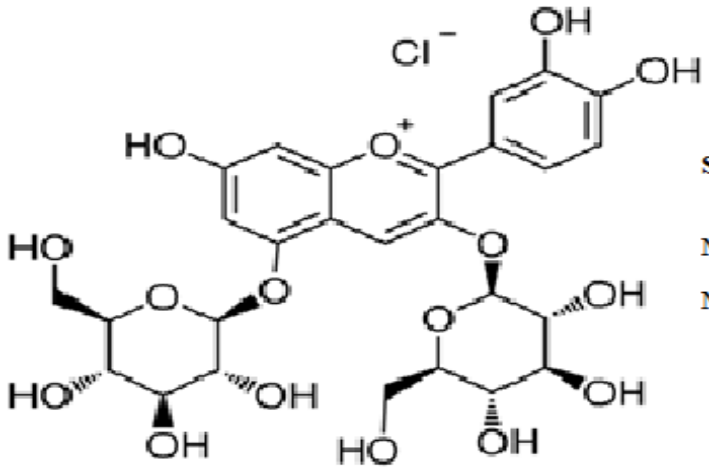
Molekül Formulü: $C_{29}H_{35}ClO_{17}$



Siyanidin-3-O-glikozit klorit

Molekül ağırlığı: 484,84

Molekül formulü: $C_{21}H_{21}ClO_{11}$

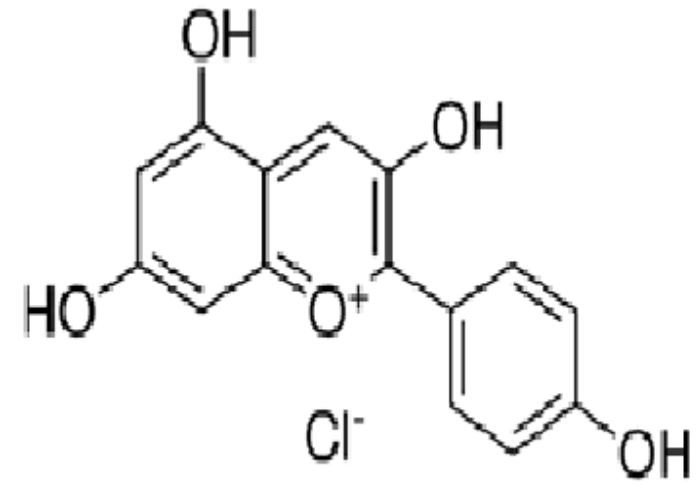


Siyaninidin-3-5-diglikozit

Molekül ağırlığı: 646,98

Molekül formulü: $C_{27}H_{31}ClO_{16}$

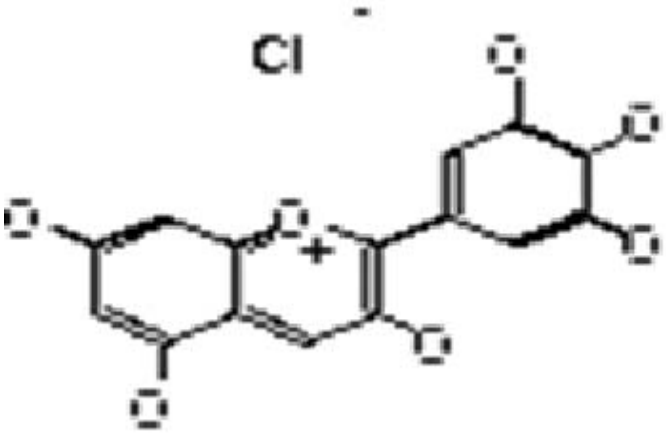
Şekil 4.2. Araştırmada kullanılan antosiyanin bileşiklerinin yapısı



Pelargonidin-3,5-di-O-glikozit

Molekül ağırlığı: 498,86

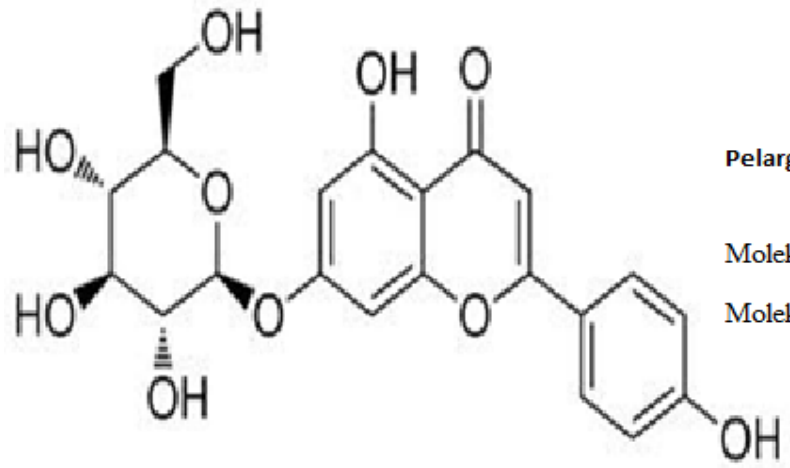
Molekül formülü: $C_{22}H_{23}ClO_{11}$



Delfinidin Klorit

Molekül ağırlığı: 338,70

Molekül formülü: $C_{15}H_{11}ClO_7$



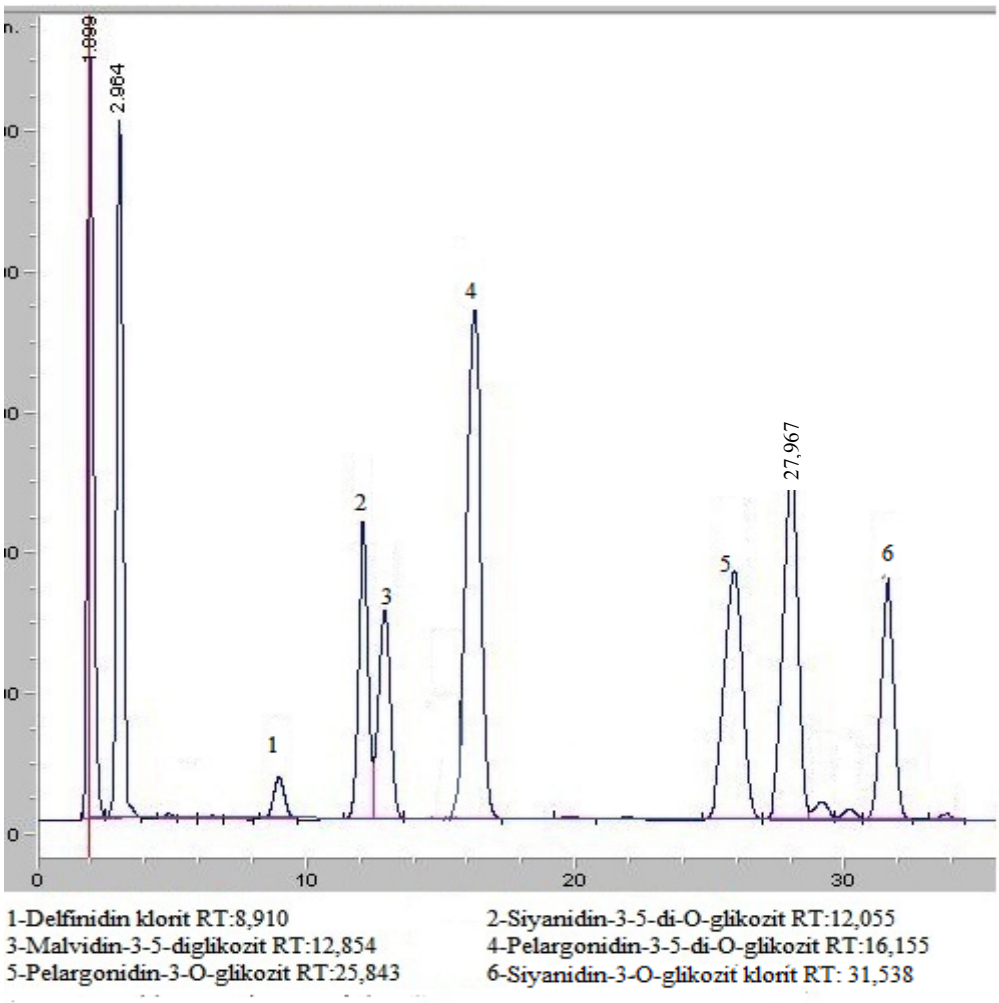
Pelargonidin-3-O-glikozit klorit

Molekül ağırlığı: 468,84

Molekül formülü: $C_{21}H_{21}ClO_{10}$

Şekil 4.2 (devam)

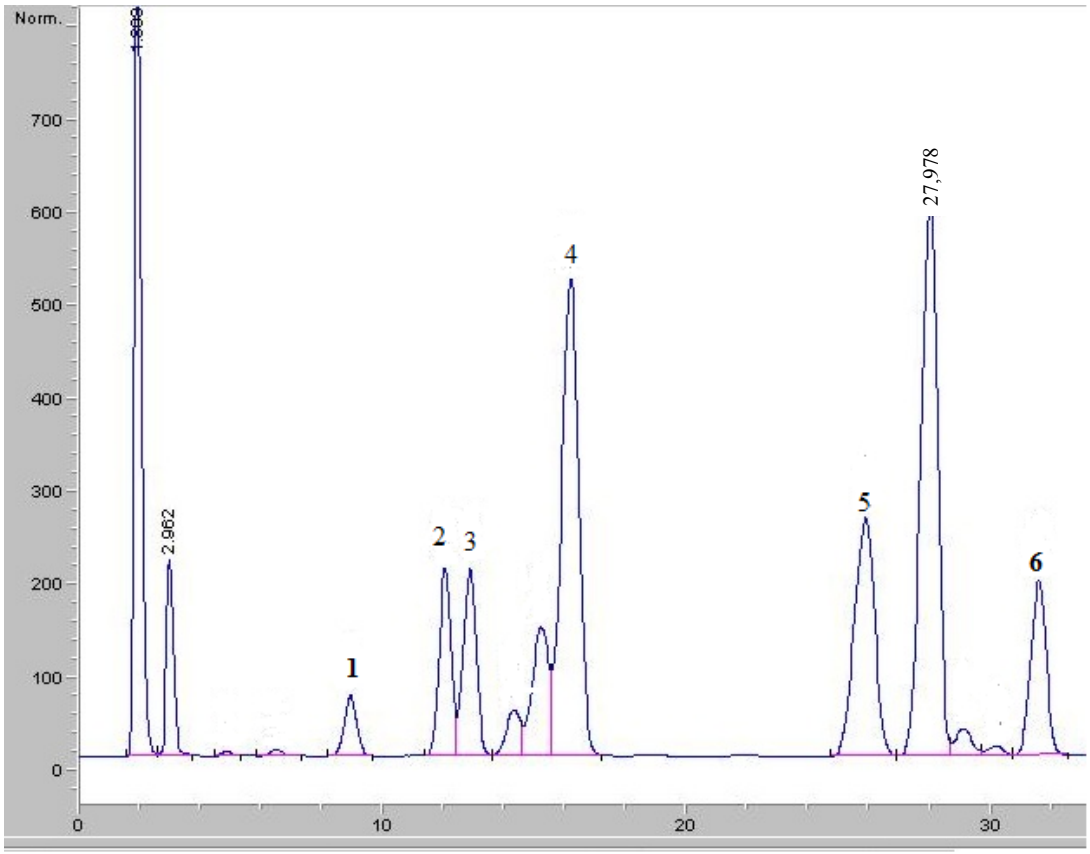
Şekil 4.3'de araştırmada kullanılan standart antosiyanin bileşiklerinin HPLC kromotogramı, Şekil 4.4'te ise Hacıtesbihi üzüm çeşidinde bulunan antosiyanin bileşiklerin HPLC kromotogramı verilmiştir.



Şekil 4.3. Standart antosiyanin bileşiklerin HPLC kromotogramı

Yaptığımız araştırmada yaş üzümlerde bulunan antosiyaninlerin monomerik konsantrasyonları (µg/l) örnekler arasında istatistiki olarak $p<0,01$ seviyesinde önemli düzeyde farklı bulunmuştur (Çizelge 4.7). Üzüm örneklerinin monomerik konsantrasyonları µg/l olarak; malvidin-3,5-diglikozit (pik no: 3) 7,65-13,22; siyanidin-3-O-glikozit klorit (pik no: 6) 8,61-23,78; siyanidin-3,5-di-O-glikozit (pik no: 2) 6,57-16,05; pelargonidin-3,5-di-O-glikozit (pik no: 4) 2,55-6,96; delfinidin klorit (pik no: 1)

2,87-19,25; ve pelargonidin-3-O-glikozit klorit (pik no: 5) 10,32-16,53 değerleri arasında tespit edilmiştir (Çizelge 4.8 ve Şekil 4.4).



Şekil 4.4. Hacıtesbihi üzümünde bulunan antosiyanin bileşiklerinin HPLC kromotogramı

Munoz-Espada *et al.* (2004), malvidin 3,5-diglikozit miktarını Foch üzümlerinde 15.4 mg/l, Norton üzümlerinde 140 mg/l ve Concord üzümlerinde 45 mg/l olarak bulmuşlardır. 32 tane sofralık üzümle yapılan bir çalışmada üzümlerin antosiyanin konsantrasyonları: delfinidin-3-glikozit %0,2-15,4; siyanidin-3-glikozit %0,6-93,3; petunidin-3-glikozit %0,4-10,5; peonidin-3-glikozit %2,2-76,3 ve malvidin-3-glikozit %0,9-66,2 olarak tespit edilmiştir (Carren˜o *et al.* 1997). 50 tane sofralık üzümle yapılan başka bir çalışmada üzümlerin antosiyanin konsantrasyonları: delfinidin-3-monoglikozit %0,6-27,8; siyanidin-3-monoglikozit %0,3-9,4; petunidin-3-monoglikozit

%1,8-25,2; peonidin-3-monoglikozit %2,6-50,0 ve malvidin-3-monoglikozit %20,5-57,2 olarak bulunmuştur (Pomar *et al.* 2005). Kelebek (2009), yaptığı çalışmada Öküzgözü üzümünde bulunan antosiyaninleri mg/100g cinsinden yıllara ve yetiştirilen iklim koşullarındaki farklılığa bağlı olarak; delfinidin-3-glikozit 1,76-18,1; siyanidin-3-glikozit 0,09-5,96; petunidin-3-glikozit 0,77-27,42; peonidin-3-glikozit 0,26-11,75; malvidin-3-glikozit 3,78-69,0; delfinidin-3-glikozit-asetat 0,07-0,67; siyanidin-3-glikozit-asetat 0-0,46; petunidin-3-glikozit-asetat 0-0,54; peonidin-3-glikozit 0-0,46; malvidin-3-glikozit 0,09-2,71 olarak tespit etmiştir. Boğazkere üzümlerinde, 5 adet monoglikozit (delfinidin, siyanidin, petunidin, peonidin ve malvidin-3-glikozit), 2 adet diglikozit (malvidin-3-5-diglikozit ve malvidin-3-5-diglikozit-kumaril), 5 adet asetil (delfinidin, siyanidin, petunidin, peonidin ve malvidin-3-glikozit-asetat) ve 4 adet kumaril (delfinidin, petunidin, peonidin ve malvidin-3-glikozit-p-kumarat) formda olmak üzere, toplam 16 adet antosiyanin bileşiği belirlenmiştir. Boğazkere üzümlerinde malvidin-3-glikozitin toplam antosiyanin içindeki oranı Denizli bölgesinde, yıllara göre, %42.96-43.39 ve Elazığ bölgesinde %42.60-51.18 olarak tespit edilmiştir. Malvidin-3-glikozit'i, miktar olarak sırasıyla petunidin, delfinidin, peonidin ve siyanidin-3-glikozitler izlemiştir (Kelebek 2009). Cabernet sauvignon ve Merlot üzüm çeşitlerinde ise malvidinden sonra, en fazla delfinidinin bulunduğu ve bunları sırasıyla petunidin, peonidin ve siyanidin-3-glikozitlerin izlediği açıklanmıştır (Mazza 1995; Mazza *et al.* 1999). Meyvelerde farklı miktar ve farklı türde antosiyaninler bulunmaktadır. Ancak her meyvede bir antosiyanin hakim durumdadır (Asafı ve Cemeroğlu 2000). Örneğin; frenk üzümünde (siyah); siyanidin ve delfinidin yaban mersininde; siyanidin, delfinidin, malvinidin, petunidin ve peonidin; üzümde malvidin, peonidin, delfinidin, siyanidin, petunidin ve pelargonidin; portakalda (kan) siyanidin ve delfinidin gibi antosiyaninler bulunmaktadır (Cemeroğlu vd 2001). Tokay ve Red Malaga üzüm çeşitlerinde hakim antosiyanin siyanidin-3-monoglikozit olarak tespit edilmiştir (Winkler et al. 1974). Araştırmamızdaki çeşitlerde fazla olan (hakim olan) antosiyanin ise üzüm çeşidine bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Hakim antosiyanin Hacıtesbihi, Karaerik ve Sarıgolot çeşitlerinde siyanidin-3-O-glikozit klorit, Kamik'te delfinidin klorit ve Kabuğuyufka'da pelargonidin-3-O-glikozit klorit olarak saptanmıştır. Genel olarak bakıldığında bütün çeşitlerde pelargonidin-3,5-di-O-glikozit az miktarda bulunmaktadır (Çizelge 4.8).

4.2. Üzüm meyvelerinin dokular bazında toplam fenolik madde miktarı ve antioksidan kapasitesi

Bu çalışmada ayrıca üzümlerin toplam fenolik madde miktarı, β-karoten ağartma ve DPPH yöntemleri ile belirlenen antioksidan aktivite değerleri dokular bazında (kabuk, meyve eti, bütün çekirdek ve öğütülmüş çekirdek) incelenmiştir. Çizelge 4.9'da üzüm örneklerinin doku bazında toplam fenolik madde miktarı ve antioksidan aktivite değerlerine ait varyans analiz sonuçları verilmiştir.

Çizelge 4.9. Üzüm örneklerinin dokular bazında toplam fenolik madde ve antioksidan aktivite değerlerine ait varyans analiz sonuçları

Varyans Kaynakları		**Toplam Fenolik Madde (µg GAE/ mg)**	**β-karoten ağartma** (%)	**DPPH (IC_{50}, µg/ml)**
	SD	**F**	**F**	**F**
Üzüm Çeşitleri (A)	4	55,95**	7,13**	9360,90**
Dokular (B)	3	702,23**	46,64**	97193,39**
Örnek x Dokular (AxB)	12	63,25**	2,59**	6143,51**
Hata	20			

*P<0,05 düzeyinde önemli **P<0,01 düzeyinde çok önemli

Toplam fenolik madde miktarı üzüm çeşidi ve doku bazında istatistiki olarak p<0,01 seviyesinde önemli derecede farklı tespit edilmiştir (Çizelge 4.9). Araştırmada toplam fenolik madde miktarı kabuklarda 212,56-488,67 µg GAE/mg; meyve etinde 113,11-162,56 µg GAE/mg; bütün çekirdeklerde 140,34-201,45 µg GAE/mg; öğütülmüş çekirdeklerde 369,78-973,11 µg GAE/mg değerleri arasında bulunmuştur. (Çizelge 4.10). Toplam fenolik madde miktarları; öğütülmüş çekirdek > kabuk > bütün çekirdek> meyve eti olarak sıralanmaktadır (Şekil 4.1). Üzüm tanesindeki toplam fenol bileşiklerinin yaklaşık %30'u kabuklarda, %5'i meyve etinde ve %65'i çekirdeklerde bulunmaktadır (Sims and Morris 1985; Ough and Amerine 1988; Sims and Bates 1994; Deryaoğlu 1997). Yapılan bir araştırmada *Vitis Vinifera* üzümlerinin farklı kısımlarındaki fenolik madde miktarı; kabukta gallik asit ve tannik asit cinsinden 1859 mg/kg, posada 41 mg/kg ve çekirdekte 3525 mg/kg olarak tespit edilmiştir (Ünsal

2007). Kelebek (2009), Denizli bölgesindeki Öküzgözü üzümünün çekirdeğinde toplam fenolik madde miktarının 2005 yılında 304,39-697,04 mg/100g ve 2006 yılında ise 355,44-753,66 mg/100g; Elazığ bölgesinde 2005 yılında 241,14-560,58 mg/100g ve 2006 yılında 291,68-663,80 mg/100g arasında değiştiğini tespit etmiştir. Deryaoğlu ve Canbaş (2004) Elazığ bölgesinde Öküzgözü üzüm çekirdeğinde yaptıkları çalışmada toplam fenolik madde miktarının 1992 yılında 93,3-266,1 mg/100g, 1993 yılında 77,2-278,7 mg/100g değerleri arasında olduğunu belirtmişlerdir. Hem daha önce yapılan çalışmalarda hem de araştırmamızda toplam fenolik madde miktarı en yüksek çekirdekte en düşük meyve etinde bulunmuştur.

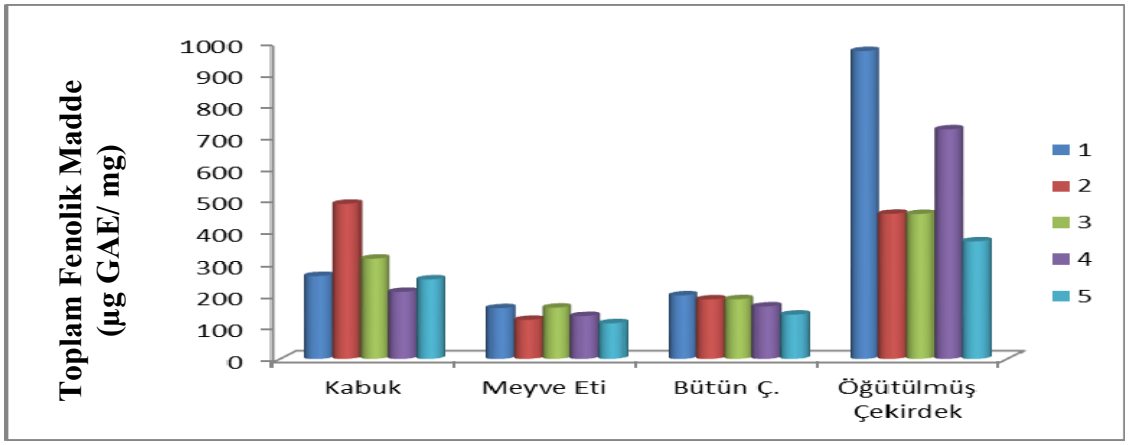
Çizelge 4.10. Üzüm meyvelerinin dokular bazında toplam fenolik madde miktarları ve antioksidan aktivitelerine ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Test sonuçları

	Üzümlerin Kısımları	**Toplam Fenolik Madde (µg GAE/ mg)**	**β-karoten ağartma (%)**	**DPPH (IC_{50}, µg/ml)**
1	**Kabuk**	262,93±4,14^{c}	79,00±16,50^{a}	93,15±1,63^{b}
	Meyve Eti	160,89±5,50^{a}	70,34±19,33^{a}	534,97±1,37^{d}
	Bütün Çekirdek	201,45±22,00^{b}	66,67±3,37^{a}	189,75±1,06^{c}
	Öğütülmüş Çekirdek	973,11±5,50^{d}	87,03±3,87^{a}	19,81±0,00^{a}
2	**Kabuk**	488,67±3,93^{d}	95,84±3,44^{c}	95,50±0,00^{b}
	Meyve Eti	123,67±9,43^{a}	77,00±8,95^{b}	1298,58±0,82^{d}
	Bütün Çekirdek	188,67±7,07^{b}	44,05±5,05^{a}	284,05±6,82^{c}
	Öğütülmüş Çekirdek	456,96±0,00^{c}	78,69±3,54^{b}	38,17±0,24^{a}
3	**Kabuk**	314,78±12,57^{b}	95,84±2,50^{c}	130,81±2,23^{b}
	Meyve Eti	162,56±6,29^{a}	90,67±0,94^{b}	325,96±8,24^{c}
	Bütün Çekirdek	189,22±3,14^{a}	65,48±1,68^{a}	404,59±0,00^{d}
	Öğütülmüş Çekirdek	456,45±74,64^{c}	95,61±0,14^{c}	18,17±1,05^{a}
4	**Kabuk**	212,56±20,43^{a}	91,34±0,94^{c}	210,21±0,30^{b}
	Meyve Eti	135,89±3,14^{a}	73,32±2,81^{b}	1012,03±0,00^{d}
	Bütün Çekirdek	166,45±0,79^{a}	63,10±1,69^{a}	452,87±0,10^{c}
	Öğütülmüş Çekirdek	724,80±69,16^{a}	96,39±2,96^{c}	25,69±0,44^{a}
5	**Kabuk**	252,00±3,93^{b}	86,67±4,72^{c}	237,84±9,04^{b}
	Meyve Eti	113,11±5,50^{a}	76,34±0,47^{b}	1001,12±0,20^{d}
	Bütün Çekirdek	140,34±3,15^{a}	48,81±5,05^{a}	494,93±6,76^{c}
	Öğütülmüş Çekirdek	369,78±21,21^{d}	72,62±1,68^{b}	86,21±0,01^{a}

1: Hacıtesbihi, **2**: Karaerik, **3:** Kamik, **4:** Sarıgolot, **5:** Kabuğuyufka

***** Aynı harfle gösterilen ortalamalar istatistiki olarak birbirinden farksızdır

Üzüm çeşitlerinin toplam fenolik madde miktarları doku bazında da farklılık göstermiş olup bu interaksiyon Şekil 4.5'de verilmiştir.



1: Hacıtesbihi, **2**: Karaerik, **3:** Kamik, **4:** Sarıgolot, **5:** Kabuğuyufka

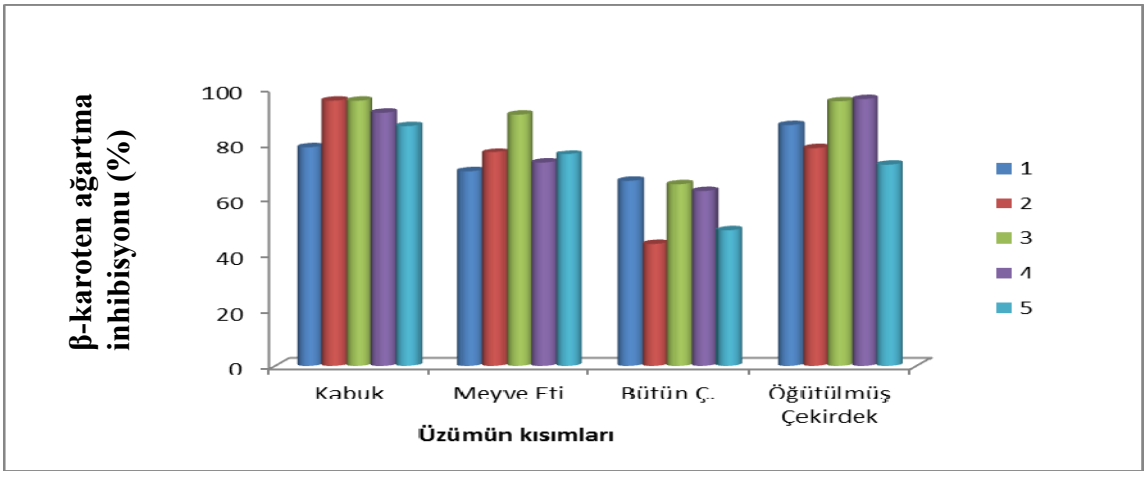
Şekil 4.5. Fenolik madde miktarı üzerine çeşit x doku interaksiyonun etkisi

Şekil 4.5 incelendiğinde toplam fenolik madde miktarının kabukta en fazla Karaerik (mor-siyah) çeşidinde en düşük ise Sarıgolot (sarı-yeşil) çeşidinde olduğu görülmektedir. Buna göre siyah üzüme rengini veren antosiyaninlerin fenolik madde miktarı üzerine önemli katkısının olduğu söylenebilir. Kaur and Kapoor (2001), renkli üzüm çeşitlerindeki fenolik madde miktarının yeşil üzüm çeşidi Narince'ye göre daha yüksek olduğunu, bunun asıl nedenin ise antosiyaninlerin toplam fenolik madde miktarı üzerindeki etkisinden kaynaklandığını belirtmişlerdir. Yapılan çalışmada toplam fenolik madde miktarı meyve etinde en yüksek Kamik (mor-siyah) çeşidinde en düşük Kabuğuyufka (sarı-yeşil) çeşidinde tespit edilmiştir. Toplam fenolik madde miktarı bütün çekirdekte en fazla Hacıtesbihi (mor-siyah) çeşidinde en az Kabuğuyufka (sarı-yeşil) çeşidinde bulunurken, öğütülmüş çekirdeklerde en fazla Hacıtesbihi (mor-siyah) en az Kabuğuyufka (sarı-yeşil) çeşidinde tespit edilmiştir. Bu sonuçlara göre kabuk, meyve eti, bütün çekirdek ve öğütülmüş çekirdek olarak farklı dokulardaki toplam fenolik madde miktarının en fazla mor-siyah renkli üzüm çeşitlerinde, en az sarı-yeşil renkli üzüm çeşitlerinde olduğu görülmektedir. Cantos *et al.* (2002) ve Kedage *et al.* (2007), kırmızı renkli, kalın kabuklu ve çekirdekli çeşitlerde fenolik madde miktarının daha yüksek olduğunu bildirmişlerdir. Ayrıca Payan (2007), üzüm ve çekirdeği ile ilgili yapmış olduğu çalışmada üzüm çekirdeği ektresinin, üzüm meyvesi ekstresinden yaklaşık 22 kat daha fazla fenolik madde içerdiğini tespit etmiştir. Uluocak (2010),

Gewürztraminer, Pinot Noir ve Sirah üzüm çeşitleriyle yaptığı bir çalışmada toplam fenolik madde miktarını üzümlerde bütün halde 1934,85-2886,89 µg GAE/g; kabukta 7725,29-17835,24 µg GAE/g; meyve etinde 166,00-355,24 µg GAE/g ve çekirdekte 36473,08-38873,08 µg GAE/g olarak tespit etmiştir.

Meyve ve sebzelerin antioksidan aktivitesi üzerine yapılarında bulunan fenolik maddeler, A, C, E vitaminleri, karotenoidler ve bazı mineral maddeler etki etmektedir (Kaur and Kapoor 2002). Araştırmada β-karoten ağartma inhibisyonu üzüm çeşidi ve doku bazında istatistiki olarak $p<0,01$ seviyesinde önemli derecede farklı tespit edilmiştir (Çizelge 4.9). Çizelge 4.10 incelendiğinde β-karoten ağartma inhibisyonunun kabuk > öğütülmüş çekirdek >meyve eti>bütün çekirdek sırasında olduğu ve bu inhibisyonun kabukta %79,00- 95,84; meyve etinde %70,34-90,67; bütün çekirdekte %44,05- 66,67 ve öğütülmüş çekirdeklerde %72,62-96,39 arasında bulunduğu tespit edilmiştir. Cantos *et al.* (2002) ve Kedage *et al.* (2007), kırmızı renkli, kalın kabuklu ve çekirdekli çeşitlerde antioksidan kapasitesini yüksek bulmuşlardır. Ancak bu durumun çevresel ve genetik faktörlere bağlı olarak önemli miktarda değiştiğini de vurgulamışlardır. Negro *et al.* (2003), yaptıkları çalışmada β-karoten ağartma inhibisyonunu meyve pulpunda %20,21-89,47; kabukta %11,75-86,33; ve çekirdekte %25,12-89,97 olarak tespit etmişlerdir.

β-karoten ağartma inhibisyonu üzerine çeşit x doku interaksiyonun etkisi Şekil 4.6'da verilmiştir.

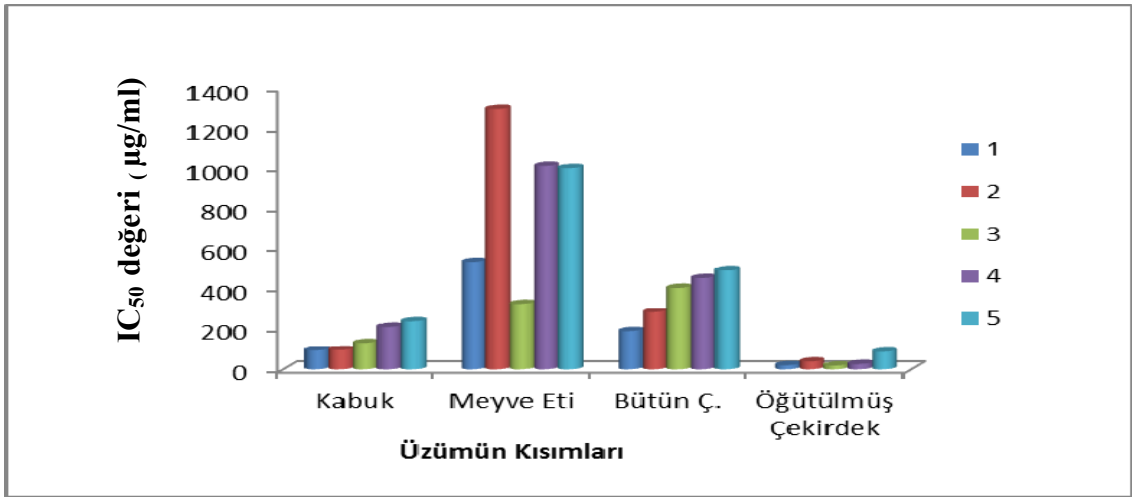


1: Hacıtesbihi, **2**: Karaerik, **3:** Kamik, **4:** Sarıgolot, **5:** Kabuğuyufka

Şekil 4.6. β-karoten ağartma inhibisyonu üzerine çeşit x doku interaksiyonun etkisi

Şekil 4.6'da araştırmada kullanılan üzümlerin dokularının β-karoten ağartma inhibisyonu sonuçları verilmiştir. Dokularda β-karoten ağartma inhibisyonu birbirine yakın değerler göstermektedir. Kabukta β-karoten ağartma inhibisyonu en fazla Karaerik (mor-siyah) ile Kamik (mor-siyah) çeşitlerinde en az Hacıtesbihi (mor-siyah) çeşidinde bulunmuştur. Meyve etinde β-karoten ağartma inhibisyonu en fazla Karaerik (mor-siyah) çeşidinde en az Hacıtesbihi (mor-siyah) çeşidinde tespit edilmiştir. Bütün çekirdekte β-karoten ağartma inhibisyonu en fazla Hacıtesbihi (mor-siyah) çeşidinde en az Karaerik (mor-siyah) çeşidinde görülmektedir. Öğütülmüş çekirdekte β-karoten ağartma inhibisyonu en fazla Sarıgolot (sarı-yeşil) çeşidinde en az Kabuğuyufka (sarı-yeşil) çeşidinde bulunmuştur.

Üzüm çeşitlerinin DPPH radikal giderme yöntemi ile elde edilen IC_{50} değerlerleri de doku bazında farklılık göstermektedir. IC_{50} değeri üzerine çeşit x doku interaksiyonun etkisi Şekil 4.7'de verilmiştir.



1: Hacıtesbihi, **2**: Karaerik, **3:** Kamik, **4:** Sarıgolot, **5:** Kabuğuyufka

Şekil 4.7. IC_{50} değeri üzerine çeşit x doku interaksiyonun etkisi

Şekil 4.7'de araştırmada kullanılan üzümlerin dokularının IC_{50} değerleri verilmiştir. IC_{50} değerlerinin üzüm çeşidi ve doku bazında istatistiki olarak $p<0,01$ seviyesinde önemli derecede farklı olduğu tespit edilmiştir (Çizelge 4.9). Şekil 4.7 incelendiğinde üzümlerin dokularında öğütülmüş çekirdeklerin en düşük IC_{50} değerlerine, meyve etinin ise en yüksek IC_{50} değerine sahip olduğu görülmektedir. Elde edilen sonuçlarına göre IC_{50} değerleri dokular arasında öğütülmüş çekirdek < kabuk < bütün çekirdek < meyve eti olarak bulunmuştur. Ancak antioksidan aktivitesi IC_{50} değeri ile ters orantılı olup yani IC_{50} değeri düşük olan yüksek, yüksek olan düşük antioksidan aktivitesine sahiptir. O halde antioksidan aktivitesi sıralaması IC_{50} değerinin tersi olup dokularda antioksidan aktivitesi öğütülmüş çekirdek > kabuk > bütün çekirdek > meyve eti şeklinde olacaktır. Frederiksen *et al.* (2007) üzümlerde en fazla antioksidan miktarının sırası ile çekirdek, kabuk ve meyve etinde bulunduğu belirtmişlerdir. Payan (2007), üzüm meyvesi ve çekirdeğinde yaptığı çalışmada, üzüm çekirdeğinin üzümün meyve kısmına göre yaklasık 15 kat daha fazla antioksidatif etki gösterdiği bildirmiştir. Yaptığımız çalışmada kabukta antioksidan aktivitesi en fazla Karaerik (mor-siyah) çeşidinde en düşük Kabuğuyufka (sarı-yeşil) çeşidinde tespit edilmiştir. Meyve etinde antioksidan aktivitesi en fazla Kamik (mor-siyah) çeşidinde en düşük Karaerik (mor-siyah) çeşidinde bulunmuştur. Bütün çekirdekte antioksidan aktivitesi en fazla Hacıtesbihi (mor-siyah) çeşidinde en düşük Kabuğuyufka (sarı-yeşil) çeşidinde tespit edilmiştir.

Öğütülmüş çekirdeklerde antioksidan aktivitesi en fazla Kamik (mor-siyah) çeşidinde en düşük Kabuğuyufka (sarı-yeşil) çeşidinde bulunmuştur.

4.3. Üzüm meyvelerinin dokular bazında toplam antosiyanin miktarı ve antosiyanin profili

Çizelge 4.11'de üzüm meyvelerinin dokular bazında (kabuk, meyve eti ve çekirdek) toplam antosiyanin miktarları verilmiştir.

Çizelge 4.11. Üzüm örneklerinin dokular bazında toplam antosiyanin miktarlarına ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Test sonuçları

	Toplam Antosiyanin Miktarı (mg/100g)		
Örnekler	**Kabuk**	**Meyve eti**	**Öğütülmüş çekirdek**
1	$843,36\pm26,17^{b}$	$7,93\pm0,00^{ab}$	$3,10\pm0,14^{c}$
2	$1165,02\pm16,20^{c}$	$48,47\pm6,24^{c}$	$7,10\pm0,28^{d}$
3	$361,32\pm22,44^{a}$	$12,34\pm2,49^{b}$	$9,70\pm0,00^{e}$
4	-	-	$2,10\pm0,14^{b}$
5	-	-	$1,10\pm0,14^{a}$

1: Hacıtesbihi, **2**: Karaerik, **3:** Kamik, **4:** Sarıgolot, **5:** Kabuğuyufka
* Aynı harfle gösterilen ortalamalar istatistiki olarak birbirinden farksızdır
-: tespit edilmemiştir

Araştırmamızda kullanılan Hacıtesbihi, Karaerik ve Kamik, mor-siyah renkli üzüm çeşitleri olup bunların kabuk kısmında yüksek miktarda olmak üzere, meyve eti kısmında da toplam antosiyanin saptanmıştır. Araştırmamızda Sarıgolot ve Kabuğuyufka adlı sarı-yeşil üzüm çeşitlerinde ise kabuk ve meyve eti kısmında toplam antosiyanin miktarı saptanmamıştır. Beyaz renkli üzüm çeşitlerinde antosiyanin bulunmazken, kırmızı ve siyah renkli üzüm çeşitlerinde değişik miktarlarda antosiyanin mevcuttur (Macheix *et al*. 1991). Antosiyaninler, kırmızı üzümlerin renk pigmentleridir. Antosiyaninler üzümlerin yalnız kabuklarında bulunmakla birlikte meyve eti renkli olan bazı çeşitlerde meyve etinde de bulunmaktadırlar (Ribéreau- Gayon 1982; Canbaş 2007; Deryaoğlu vd 1997). Rockenbach *et al.* (2011), farklı üzümlerle yaptıkları çalışmada

kabuklar da toplam antosiyanin miktarını Pinot Noir çeşidinde 385,93 mg/100g, Isabel çeşidinde 456,52 mg/100g, Sanglovese çeşidinde 301,57 mg/100g, Negro Amaro çeşidinde 289,46 mg/100g, Cabernet *sauvignon* çeşidinde 934,67 mg/100g ve Primitivo çeşidinde 831,92 mg/100g olarak tespit etmişlerdir. Öküzgözü ve Boğazkere üzümlerinde yapılan bir çalışmada olgunlaşma sırasında fiziksel ve kimyasal değişmelerin yıllara göre farklı olduğunu, ancak kabuklardaki antosiyanin ve çekirdeklerdeki toplam fenolik madde miktarının aynı düzeylerde bulunduğu tespit edilmiştir (Deryaoğlu 1997).

Üzüm meyvelerinin kabuklarında toplam antosiyanin miktarı ve antosiyaninlerin konsantrasyonları Çizelge 4.12'de verilmiştir.

Çizelge 4.12. Üzüm meyvelerinin kabuklarında toplam antosiyanin içeriği ve antosiyaninlerin konsantrasyonlarına ait varyans analiz sonuçları

Özellikler	SD	F
Toplam Antosiyanin (mg/100 g)	4	49680,87**
Malvidin-3,5-diglikozit (µg/l)	4	3305,87**
Siyanidin-3-O-glikozit klorit (µg/l)	4	663,11**
Siyanidin-3,5-di-O-glikozit (µg/l)	4	1041,08**
Pelargonidin-3,5-di-O-glikozit (µg/l)	4	1424,55**
Delfinidin klorit (µg/l)	4	1132,62**
Pelargonidin-3-O-glikozit klorit (µg/l)	4	427,19**

*P<0,05 düzeyinde önemli **P<0,01 düzeyinde çok önemli

Toplam antosiyanin miktarı kabukta örnekler arasında istatistiki olarak $p<0,01$ seviyesinde önemli düzeyde farklı olarak tespit edilmiştir (Çizelge 4.12). Toplam antosiyanin miktarı mor-siyah renkli (Hacıtesbihi, Karaerik, Kamik) çeşitlerin kabuklarında 361,32-1165,02 mg/100g arasında, meyve etinde 7,93-48,47 mg/100g arasında tespit edilmiştir. Çekirdeklerde de yine mor-siyah çeşitlerin çekirdeklerinde toplam antosiyanin miktarı, sarı-yeşil çeşitlerinkinden fazla olarak bulunmuş olup, kabuk ve meyve etindeki miktarlarına oranla çok az tespit edilmiştir (Çizelge 4.11).

Uluocak (2010), Pinot Noir üzüm çeşidinin bütün halinde toplam antosiyanin miktarı 198,98 µmol TE/g, aynı çeşitte kabukta 1291,23 µmol TE/g olarak bütünden daha fazla olarak bulunmuştur. Sirah üzüm çeşidinde bütün halinde toplam antosiyanin miktarı 235,53 µmol TE/g, aynı çeşitte kabukta 6241,06 µmol TE/g olarak tümden daha yüksek bulmuştur. Buda araştırmamızdaki sonuçları destekler nitelik göstermektedir.

Çizelge 4.13'de üzümlerin kabuk kısmının toplam antosiyanin miktarı ve antosiyaninlerin konsantrasyonu verilmiştir**.**

Çizelge 4.13. Üzümlerin kabuk kısmında toplam antosiyanin miktarı ve antosiyaninlerin konsantrasyonuna ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Test Sonuçları

Özellikler	1	2	3	4	5
Toplam Antosiyanin(mg/100g)	843,36±0,51^{b}	1165,02±7,10	361,32±1,87^{a}	-	-
Malvidin-3,5-diglikozit (µg/l)	8,11±0,00^{b}	11,19±0,27^{c}	6,72±0,03^{a}	-	-
Siyanidin-3-O-glikozit klorit (µg/l)	21,15±0,21^{c}	14,80±1,14^{b}	5,42±0,03^{a}	-	-
Siyanidin-3,5-di-O-glikozit (µg/l)	6,57±0,09^{b}	9,28±0,39^{c}	5,49±0,03^{a}	-	-
Pelargonidin-3,5-di-O-glikozit (µg/l)	20,50±0,00^{a}	38,63±0,89^{b}	19,93±1,03^{a}	-	-
Delfinidin klorit (µg/l)	4,67±0,10^{a}	7,13±0,18^{b}	4,35±0,21^{a}	-	-
Pelargonidin-3-O-glikozit klorit (µg/l)	2,99±0,13^{a}	7,05±0,00^{b}	9,45±0,64^{c}	-	-

1: Hacıtesbihi, **2**: Karaerik, **3:** Kamik, **4:** Sarıgolot, **5:** Kabuğuyufka
* Aynı harfle gösterilen ortalamalar istatistiki olarak birbirinden farksızdır
-: tespit edilmemiştir

Araştırmamızda kullanılan altı tane antosiyanin bileşiğinin konsatrasyonlarının kabukta örnekler arasında istatistiki olarak $p<0,01$ seviyesinde önemli düzeyde farklı olduğu tespit edilmiştir (Çizelge 4.12). Karaerik ve Kamik üzüm çeşitlerinin kabuklarında pelargonidin-3,5-di-O-glikozit bileşiğinin en yüksek, delfinidin klorit bileşiğinin en

düşük olduğu görülmektedir. Hacıtesbihi üzüm çeşidinin kabuğunda ise siyanidin-3-O-glikozit klorit bileşiği en fazla olup, pelargonidin-3-O-glikozit klorit bileşiği en azdır (Çizelge 4.13). Cacho *et al.* (1992), Tempranillo, Moristel ve Grenacha üzüm çeşitlerinde yaptıkları çalışmada, kabuklarda Tempranillo çeşidinde delfinidin-3-glikozit ile petunidin-3-glikozit bileşiklerinin konsantrasyonlarının diğer iki çeşide göre daha fazla olduğunu tespit etmişlerdir. Moristel üzüm çeşidinde malvidin-3-monoglikozit bileşiğinin konsantrasyonu daha yüksek, Grenacha üzüm çeşidinde siyanidin-3-glikozit ile peonidin-3-glikozit bileşiklerinin konsantrasyonun daha yüksek olduğunu bulmuşlardır.

SONUÇ

Bu çalışmada Erzincan'da yetiştirilen farklı üzüm çeşitlerinin (Hacıtesbihi, Karaerik, Kamik, Sarıgolot ve Kabuğuyufka) antioksidan aktivitesi, antosiyanin profili ve bazı fizikokimyasal özellikleri belirlenmiştir. Araştırmada elde edilen sonuçlara göre:

KM miktarlarının üzüm çeşidine göre istatistiki olarak $p<0,01$ seviyesinde önemli düzeyde farklı olduğu, üzümlerin KM miktarlarının %16,33-20,48 arasında değiştiği tespit edilmiştir. Bu verilere göre KM miktarı en düşük Hacıtesbihi en yüksek Kamik çeşitlerinde bulunmuştur.

Üzüm örneklerinin kül miktarlarının çeşitler arasında istatistiki olarak $p<0,01$ seviyesinde önemli düzeyde farklı olduğu tespit edilmiştir. Üzümlerin kül miktarları %0,25-0,50 arasında olup, en düşük Sarıgolot en yüksek Kamik çeşidinde bulunmuştur.

pH değerinin üzüm çeşitleri arasında istatistiki olarak $p<0,01$ seviyesinde önemli düzeyde farklı olduğu ve üzümlerin pH değerlerinin 3,34-3,93 arasında olduğu bulunmuştur.

Araştırmada kullanılan üzüm örneklerinin titrasyon asitliğinin örnekler arasında istatistiki olarak $p<0,01$ seviyesinde önemli düzeyde farklı olduğu tespit edilmiş ve tartarik asit cinsinden %0,41-0,62 arasında bulunmuştur. Örneklerin titrasyon asitlikleri en düşük Kamik en yüksek Hacıtesbihi çeşidinde tespit edilmiştir.

İndirgen şeker miktarının örnekler arasında istatistiki olarak $p<0,01$ seviyesinde önemli düzeyde farklı olduğu bulunmuştur. Üzüm örneklerinin indirgen şeker miktarı %11,72-15,7 arasında olup, Sarıgolot ile Kabuğuyufka, Karaerik ile Kamik çeşitlerinin indirgen şeker miktarları birbirine benzer miktarlarda tespit edilmiştir.

Üzüm örneklerinin sakaroz miktarları arasında istatistiki olarak önemli bir fark bulunamamıştır. Sakaroz miktarının %0,11-0,48 arasında değiştiği tespit edilmiştir

Araştırmada üzüm örneklerinin toplam şeker miktarı örnekler arasında istatistiki olarak $p<0,01$ seviyesinde önemli düzeyde farklı olarak bulunmuştur. Örneklerin toplam şeker miktarı %11,96-16,13 arasında olup Sarıgolot ile Kabuğuyufka, Karaerik ile Kamik çeşitlerinin toplam şeker miktarları birbirine benzer bulunmuştur

Üzüm örneklerinin *L*, *a* ve *b* değerlerinin örnekler arasında istatistiki olarak $p<0,01$ seviyesinde önemli düzeyde farklı olduğu tespit edilmiştir. Araştırmada kullanılan üzümlerden Hacıtesbihi, Karaerik ve Kamik çeşitleri mor-siyah renkli olup, bu sırayla *L* değerleri 27,69; 27,78 ve 28,32; *a* değerleri 2,04; 0,95 ve 2,25; *b* değerleri (-1,67), (-3,21) ve (-2,55) olarak tespit edilmiştir. Sarıgolot ve Kabuğuyufka örnekleri ise sarı-yeşil renkli üzüm çeşitler olup sırasıyla *L* değeri 40,07 ve 41,51; *a* değerleri (-7,4) ve (-3,33); *b* değeri 15,56 ve 8,49 olarak belirlenmiştir

Huge angle değeri (h) renk tonu açısı göstergesi olup araştırmada kullanılan üzümlerin h değeri 111,80-319,97 değerleri arasında bulunmuştur. Örnekler arasında h değeri istatistiki olarak $p<0,01$ seviyesinde önemli düzeyde farklı olarak bulunmuştur. h değeri sarı-yeşil renkli Sarıgolot ile Kabuğuyufka ve mor-siyah renkli Hacıtesbihi ile Kamik üzüm çeşitlerinde birbirine benzer bulunmuştur.

C (Chroma) değeri 2,73-17,23 değerleri arasında hesaplanmıştır. Varyans analiz sonuçlarına göre C değerinin örnekler arasında istatistiki olarak $p<0,01$ seviyesinde önemli düzeyde farklı olduğu tespit edilmiştir. Mor-siyah renkli Hacıtesbihi, Karaerik ve Kamik üzüm çeşitlerinin C değerleri birbirine benzer olup, Sarıgolot ve Kabuğuyufka üzüm çeşitlerinden daha düşüktür.

Fenolik madde miktarı örnekler arasında istatistiki olarak çok önemli seviyede ($p<0,01$) farklı bulunmuştur. Üzüm örneklerinin fenolik madde miktarı oldukça yüksek olup 249,96-584,78 μg GAE/mg arasında değişmektedir. Toplam fenolik madde miktarı en

düşük Kabuğuyufka (sarı-yeşil renkli) en yüksek Karaerik (mor-siyah renkli) çeşidinde tespit edilmiştir.

β-karoten ağartma inhibisyonun örnekler arasında istatistiki olarak $p<0,01$ seviyesinde önemli derecede fark olduğu tespit edilmiştir. Üzümlerde antioksidan kapasitesi β-karoten ağartma yöntemine göre %13,16-67,90 olarak bulunmuştur. Standart madde olan BHA β-karotenin ağarmasını %98,76 oranında inhibe etmiştir. Araştırmamızdaki Karaerik (%67,90) ve Kamik (%65,79) çeşitleri, diğer çeşitlere göre β-karotenin ağarmasını daha yüksek oranda inhibe etmişlerdir.

DPPH radikali giderme aktivitesi ile antioksidan kapasitesi üzüm örneklerinde 40,56-140,22 µg/ml olarak bulunmuş olup, örnekler arasında istatistiki olarak $p<0,01$ seviyesinde önemli derecede fark olduğu tespit edilmiştir. Elde edilen bu sonuçlara göre Karaerik çeşidinin en fazla antioksidan aktiviteye sahip olduğunu, en düşük ise Kabuğuyufka çeşidinde olduğunu söyleyebiliriz.

Toplam antosiyanin miktarının örnekler arasında istatistiki olarak $p<0,01$ seviyesinde önemli düzeyde farklı olduğu bulunmuştur. Bu çalışmada toplam antosiyanin miktarı mor-siyah üzüm çeşitlerinde (Hacıtesbihi, Karaerik ve Kamik) 192,560-358,670 mg/100g; sarı-yeşil üzüm çeşitlerinde (Sarıgolot ve Kabuğuyufka) 1,76 ve 3,97 mg/100g olarak bulunmuştur. Mor-siyah üzümlerde toplam antosiyanin miktarı yüksek, sarı-yeşil üzüm çeşitlerinde toplam antosiyanin miktarı oldukça düşük bulunmuştur. Sarı-yeşil üzüm çeşitlerindeki az miktardaki antosiyanin çekirdeklerden kaynaklandığını söyleyebiliriz.

Meyvelerde farklı miktar ve farklı türde antosiyaninler bulunmaktadır. Ancak her meyvede bulunan hakim antosiyanin farklılık göstermektedir. Araştırmamızdaki çeşitlerde fazla olan (hakim olan) antosiyanin ise üzüm çeşidine bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Hakim antosiyanin Hacıtesbihi, Karaerik ve Sarıgolot çeşitlerinde siyanidin-3-O-glikozit klorit, Kamik'te delfinidin klorit ve Kabuğuyufka'da pelargonidin-3-O-glikozit klorit olarak tespit edilmiştir.

Aynı zamanda üzümlerin dokularında (kabuk, meyve eti, bütün çekirdek ve öğütülmüş çekirdek) toplam fenolik madde miktarı, antioksidan aktivitesi, toplam antosiyanin miktarı ve antosiyanin profilleri belirlenmiştir. Bu sonuçlara göre:

Toplam fenolik madde örnek çeşidi ve kısımları bakımından istatistiki olarak $p<0,01$ seviyesinde önemli derecede farklı olarak tespit edilmiştir. Araştırmada toplam fenolik madde miktarı kabuklarda 212,56-488,67 µg GAE/ mg; meyve etinde 113,11-162,56 µg GAE/ mg; bütün çekirdeklerde 140,34-201,45 µg GAE/ mg ve öğütülmüş çekirdeklerde 369,78-973,11 µg GAE/ mg değerleri arasında bulunmuştur. Bu sonuçlara bakıldığında üzüm örneklerinin kısımları arasında toplam fenolik madde miktarı öğütülmüş çekirdek > kabuk > bütün çekirdek > meyve eti şeklinde bulunmuştur.

β-karoten miktarının örnek çeşidi ve kısımları bakımından istatistiki olarak $p<0,01$ seviyesinden önemli düzeyde farklı olduğu bulunmuştur. β-karoten miktarı kabukta %79,00-95,84; meyve etinde %70,34-90,67; bütün çekirdekte %44,05-66,67 ve öğütülmüş çekirdeklerde %72,62-96,39 değerleri arasında tespit edilmiştir. β-karoten miktarları kabuk>öğütülmüş çekirdek>meyve eti>bütün çekirdek şeklinde sıralanmaktadır. Örnek çeşitleri içerisinde de sıralama aynı şekilde olmuştur.

Araştırmada örnek çeşidi ve kısımları arasında DPPH radikali giderme aktivitesi ile IC_{50} değeri örnekler arasında istatistiki olarak $p<0,01$ seviyesinde önemli düzeyde fark tespit edilmiştir. DPPH radikali giderme aktivitesi ile elde edilen sonuçlara göre antioksidan aktivitesi sıralaması öğütülmüş çekirdek > kabuk > bütün çekirdek > meyve eti şeklinde bulunmuştur.

Öğütülmüş üzüm çekirdeklerinin bütün haldeki üzüm çekirdeklerinden daha fazla fenolik madde içeriği ve daha fazla antioksidan aktivitesine sahip olduğu tespit edilmiş olup, bu sonuca bağlı olarak çekirdeklerin bütün olarak tüketilmek yerine parçalanarak tüketilmesi tavsiye edilebilir.

Son yıllarda sentetik antioksidanların kendilerinin ya da bulundurdukları ortamda oluşturdukları yan ürünlerin sağlığı olumsuz yönde etkilediği hatta kanserojen etkiye sahip olduğu pek çok araştırmacı tarafından rapor edilmiştir. Yoğun olarak yapılan bu gibi çalışmalar, doğal antioksidanların genel yaşam süresini uzattığını, kanser, kalp-damar hastalıkları, Alzheimer, Parkinson, katarakt, diyabet, obezite gibi dejenaratif hastalıklara yakalanma riskini azalttığını ve yaşlanmanın etkilerini geciktirdiğini göstermektedir. Doğal antioksidanların bu olumlu etkileri medyanın da etkisiyle insanların birçoğu tarafından bilinmekte ve bu doğal antioksidan kaynağı olan gıda maddelerine olan talebi artırmaktadır. Antioksidan gıdalar arasında meyve ve sebzeler, baharatlar, çeşitli bitkiler çok önemli yere sahiptir. Üzüm ve ürünleride bu bağlamda sağlıklı ve kaliteli yaşamda önemli bir yer teşkil etmektedirler. Araştırmamızda elde edilen sonuçlara bakıldığında da üzüm ve çekirdeğinin yüksek miktarda antosiyanin dolayısıyla fenolik madde içerdiği buna bağlı olarak yüksek antioksidan aktivitesine sahip olduğu görülmektedir. Ülkemizde üretilen üzüm başlıca sofralık, kurutmalık ve şaraplık olarak değerlendirilmesinin yanısıra önemli miktarda pekmez, köme, pestil, üzüm sucuğu vb. ürünlere de işlenmektedir. Bu yüzden sofralık üzümlerin dışında, üzümden üretilen çeşitli ürünlerin de antioksidan aktivitesi yönünden araştırılması gerekmektedir.

Üzüm meyvesinin yanısıra üzüm çekirdeğinin de son yıllarda yapılan bilimsel çalışmalar doğrultusunda değeri anlaşılmış olup hatta piyasaya üzüm çekirdeği, çekirdek yağı, çekirdek tozu ve çekirdek ekstraktı gibi farklı formları sunulmuştur. Yaptığımız çalışmada da çekirdek bütün ve öğütülmüş halde incelenmiş olup, daha önceki çalışmalara paralel olarak üzüm çekirdeğinin yüksek antioksidan aktivitesine sahip olduğu tespit edilmiştir. Aynı şekilde üzüm çekirdeğinden elde edilen ürünlerle ilgili daha ayrıntılı çalışmalara da ihtiyaç vardır.

Araştırmada kullanılan Hacıtesbihi, Karaerik, Kamik, Sarıgolot ve Kabuğuyufka çeşitlerinin antioksidan aktiviteleri ve antosiyanin içerikleri ile ilgili literatürde herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bu yüzden yapılan çalışma, bu çeşitler ile ilgili ilk çalışma olması sebebiyle önem arz etmektedir. Araştırma sonuçlarına göre bu çeşitlerin

yüksek seviyede antioksidan kapasitesine sahip olduğu, Hacıtesbihi, Karaerik, Kamik çeşitlerinin çok önemli düzeyde antosiyanin içerdiği tespit edilmiştir. Ayrıca yapılan çalışmada kullanılan üzüm çekirdeklerinin de yüksek seviyede antioksidan kaynağı olduğu belirlenmiştir. Bu yüzden Hacıtesbihi, Karaerik, Kamik, Sarıgolot ve Kabuğuyufka çeşidi üzüm meyvelerinin ve çekirdeklerinin doğal antioksidan kaynağı olarak kullanılabileceği söylenilebilir.

KAYNAK

Agarwal C, Singh RP, Agarwal R. Grape seed extract induces apoptotic death of human prostate carcinoma DU145 cells via caspases activation accompanied by dissipation of mitochondrial membrane potential and cytochrome c release. Carcinogenesis. 2002; 23(11): 1869-1876

Ağar, S., 2010. Çukurova Koşullarında Kısmi Kök Kuruluğu (PRD) ve Kısıntılı Damla Sulama Programlarının King's Ruby sofralık üzüm çeşidinin verimi, kalite ve su kullanım randımanına etkileri. Yüksek Lisans Tezi. Ç.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Tarımsal Yapılar ve Sulama Anabilim Dalı. Adana, 85 sayfa.

Akgün, N. ve Akgün, M. (2006), "Extraction of grape seed by supercritical carbondioxide ," Journal of Engineering and Natural Sciences, 4, 49–58.

Altınay, Ç., 2008. Üzüm çekirdeğinden fenolik bileşiklerin basınçlı sıvı Ekstraksiyonu ve optimizasyonu. Anadolu Üniversitesi. Fen Bil. Ens. Kimya Mühendisliği A.B .D., Yük. Lisans Tezi.

Amerine, M. A., Berg, H. W., Cruess. W.V.,1972. The Technology of wine making. 802 p.

Anonymous, 1975. Official Methods of Analysis Association of Offical Analytical Chemists. Washington, DC.

Anonim, 1994. Minolta Precise color communication. Color control from feeling to instrumentation. Minolta, Co. Ltd., Osaka (Japan).

Anonymous, 2004. http://www.taris.com.tr/

Anonymous, 2005. Food and Agricultural Organization. www.fao.org

Anonim, 2007. 2006 Yılı Arastırma Projeleri Gelisme Raporları. Manisa Bağcılık Araş-tırma Enstitüsü Müdürlüğü, 90.s.

Anonim,2011. TÜİK, Bölgelere Göre Türkiye' deki Bağ Alanları ve Üzüm yetiştirilme İstatistikleri Yayınları, Ankara

Aras, Ö., 2006. Üzüm ve üzüm ürünlerinin toplam karbonhidrat, protein, mineral madde ve fenolik bileşik içeriklerinin belirlenmesi. Süleyman Demirel Üniversitesi. Fen Bil. Ens. Bahçe Bitkileri A.B.D., Yük. Lisans Tezi.

Artık, N., 2006. Türkiye'de Yetiştirilen Başlıca Üzüm Çeşitlerinden Elde Edilen Çekirdeklerin Flavan-3-ol Bileşimi. Ankara Üniversitesi. Bilimsel Araştırma Projesi Kesin Raporu.

Asafı, N. ve Cemeroğlu, B., 2000. Vişne ve nar suyu ve konsantratlarında antosiyanin-lerin degradasyonu. Gıda, 25 (6): 407-411.

Bagchi D., Bagchi M., Stohs S.J., Das D.K., Ray S.D., Kuszynski C.A., Joshi S.S., Prue ss H.G. 2000 "Free radicals and grape seed proanthocyanidin extract: importance in human health and disease prevention" Toxicology 148, 187-197.

Bartolome B., Garcia-Conesa M., Williamson G., 1996. Release of bioactive compound ferulic acid from malt extracts. Biochem. Soc. Trans. 24, 379.

Batu, A., 1991. Farklı iki yönteme göre üretilen kuru üzüm pekmezlerinde oluşan Kimyasal değişmeler üzerine bir araştırma. C. Ü. Tokat Ziraat Fak. Dergisi.1991 17(2): 143-150.

Batu, A.,1993. Kuru Üzüm ve Pekmezin Insan Sağlığı ve Beslenmesi Açısından Önemi. Gıda. 18(5): 303-307

Cacho, J., Fernandez. P. Ferreıra. V., Castells, J. E., 1992. Evolution of Five Anthocyanidin - 3- Glucoside in the skin of the Tempranillo, Moristel and Garnacha Grape.
Varieties and ınfluence of climatological variables. Am. J.Enol.Vitie., 43(3):2 24-248.

Canbaş, A., 2007. Şarap Teknolojisi Ders Notları, Çukurova Üniversitesi, Ziraat Fakülte si, Gıda Mühendisliği Bölümü, ADANA.

Cantos, E., Espin, J.C. ve Tomas- Barberan, F.A., 2002. Varietal Differences Among The Polyphenol Profiles of Seven Table Grape Cultivars Studied by LC-DAD-MSMS. Journal of Agricultural and Food Chemistry 50 (20), 5691–5696.

Cao, X. and Ito, Y., 2003, Supercritical fluid extraction of grape seed oil and subsequent seperation of free fatty acids by high-speed counter-current chromatography, Journal of Chromatography A, 1021, 117-124.

Carren˜o, J., Almela, L., Martinez, A., Fernandez-Lopez,J. S., 1997. Chemotaxonomical Classification of Red Table Grapes based on Anthocyanin Profile and External Colour. Lebensm.-Wiss. U. – Technol., 30, 259-265 (1997).

Castañeda-Ovando, A., Pacheco-Hernàndez, M. L., Pàez- Hernàndez, M. E., Rodriguez, J. A. and Galàn-Vidal, C. A. 2009. Chemical studies of anthocyanins: A review. Food Chemistry, 113, 859–871.

Cemeroğlu, B., Yemenicioğlu, A., Özkan, M., 2001. Meyve ve Sebzelerin Bileşimi. Soğukta Depolanmaları (1). Gıda, 24 (3): 21-25.

Cemeroğlu, B., 2007. Gıda Analizleri. Gıda Teknolojisi Derneği Yayınları No: 34. Ankara Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümü.

Cemeroğlu, B., 2010. Gıda Analizleri. Gıda Teknolojisi Derneği Yayınları, No:34, 634, Ankara.

Chandra, A., Rana, J. and Li, Y., 2001. Separation, Identification, Quantification, and Method Validation of Anthocyanins in Botanical Supplement Raw Materials by HPLC and HPLC-MS. J. Agric. Food Chem**,** 49, 3515-3521.

Çelik, H., Ağaoğlu, Y.S., Fidan, Y., Marasalı, B., Söylemezoğlu, G. 1998. Bağcılık, Sun fidan A.Ş. Mesleki Kitaplar Serisi:1, 23s., Ankara.

Damar, İ., 2010.Vişne Suyunun Antosiyanin Profili ve Antioksidan Kapasitesi. Ankara Üniv. Fen Bil. Ens. Gıda Müh. A.B.D. Yüksek Lisans Tezi.

Darné G. and Glories Y., 1988. Les anthocyanes des feuilles de differentes varietés de *Vitis vinifera* L. entre la véraison des raisins et la chute des feuilles. *Vitis*, 27, ,71-78.

Deryaoğlu, A., 1997. Elazığ yöresinde yetişen siyah şaraplık Boğazkere ve Öküzgözü üzümlerinin olgunlaşması sırasında meydana gelen fiziksel ve kimyasal değişmeler. Ç.Ü. Fen Bilimleri Ens. Gıda Müh. Anabilim Dalı Doktora Tezi, Adana, (148)s.

Deryaoğlu, A., Canbaş, A., 2004. Elazığ Yöresi Öküzgözü Üzümlerinde Olgunlaşma Sırasında Meydana Gelen Fiziksel ve Kimyasal Değişmeler. Gıda, 28 (2): 131-140.

Doshi, P., Adsule, P. ve Banerjee, K. 2006, "Phenolic composition and antioxidant act ivity in grapevine parts and berries (vitis vinifera L.) cv. kishmish chornyi (shared seedless) during maturation," *Internal Journal of Food Science and Technology*, 41, 1-9.

Duan, X., Jiang, Y., Su, Y., Zhang, Z., Shi, J., 2007. Antioxidant properties of anthocyanins extracted from litchi (Litchi chinenesis Sonn.) fruit pericarp tissues in relation to their role in the pericarp browning. Food Chemistry, 101, 1365-1371.

Durukan AH, Evereklioglu C, Hürmeriç V, Kerimoglu H, Erdurman C, Bayraktar MZ, Mumcu oglu T. Ingestion of IH636 grape seed proanthocyanidin extract to prevent seleniteinduced oxidative stress in experimental cataract. J Cataract Refract Surg 2006; 32(6): 1041-1045.

Ekşi, A. 2006, Antioksidan Kaynağı Olarak Meyve Suyu ve Meyve Nektarı. Dünya Gıda 11 (6).

Evren, M., Koca, İ., 2008. Resveratrol ve Sağlık Üzerine Etkisi. Ondokuz Mayıs Üniv. Mühendislik Fak. Gıda Müh. Böl.Samsun. Türkiye 10. Gıda Kongresi; 21-23 Mayıs 2008, Erzurum.

Francis, F. J., 1978. Natural Food Colorants. In Agricultural and Food Chemistry: Past, Present, Future. (Teranishi, R., Editör). Avi Publishing Co., 260-279.

Frederiksen, H., Mortensen, A., Schroder, M., Frandsen, H., Bysted, A. ve Knuthsen, P., 2007. Effects of Red Grape Skin and Seed Extract Supplementation on Atherosc lerosis in Watanabe Heritable Hyperlipidemic Rabbits, Molecular Nutrition ve Food Research 51 (5), 564–571.

Freitas, V., Cruz, H., Silvia, C., Machado, J.M., 1998.Compositional Changes of Conda nsed Tannins and Anthocyanidins in Grapes of Red *Vitis Vinifera* Varieties from Douro Vineyard. Polyphénols Communications 98, XIXémes Journess Internationales d'Etude des Polyphénols, Lille, France, 379-380.

Galet, 1993. Précis de viticulture. Emprimerie Déhan, Montpellier, 216-228.

Gao, I. and Mazza, G., 1995. Characterization Quantitation and Distribution of Anthoci yannins and Colorless Phenolics in Sweet Cherries. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 43, 2, 343–346.

Gorinstein, S., Cvikrova, M., Machackova,I., Haruenkit, R, Park, Y.S., Jung, S.T, Yama moto, K., Ayala, A.L.M., Katrich, E. and Trakhtenberg, S. 2004.Characterization of antiozidant compound in Jaffa sweeties and white grapefruits.Food Chemistry 84, 503-504.

Göktürk Baydar, N., Çetin, S., Hallaç, F., Babalık, Z., 2005. Üzümlerde Fenolik Madde İçeriklerinin Spektrofotometrik Yöntemlerle Belirlenmesi. VI. Bağcılık Sempozyumu, 329–324 s, 9-23 Eylül 2005, Tekirdağ.

Gulcin, İ., Oktay, M., Kufrevioglu, Ö. İ. and Aslan, A., 2002. Determination of antioxidant activity of lichen *Cetraria islandica* (L) ach. J. Ethnopharmacology. 79, 325-329.

Gulcin, İ., 2005. The Antioxidant and Radical Scavenging Activities of black pepper (Piper nigrum) seeds. International Journal of Food Science and Nutrition, 56, 491-499.

Gusti, M. M. and Wrolstad, R.E., 2001. Anthocyanins. Characterization and measurement with UV-Visible spectroscopy. In Current Protocols in Food Analytical Chemistry, R.E. Wrolstad, and S.J. Schwartz, (eds.), F1.2.:1-13, John Wiley & Sons, New York, NY, U.S.A.

Güler, A., ve Candemir, A., 2012. Determination of Some Physical and Chemical Properties of Grape Pomace That is Wine Industry By - Product, Grape Pomace Powder Production and Evaluation of Pomace Usability in Foods.

Viticulture Research Station, Manisa, Turkey.
Hao, HD, He, LR., 2004. Mechanisms of Cardiovascular Protection by Resveratrol. J Med Food, 7: 290-298.
Ho, P., Silvia, M. C., Hogg, T.A., 2001. Changes in colour and phenolic composition during the early stages of maturation of port in wood, stainless steel and glass. J. Science of Food and Agric., 81: 1269-1280.
Huang, D., Ou, B., Prior, R. L., 2005. The Chemistry Behind Antioxidant Capacity Assays, J. Agric. Food Chem, 53, 1841-1856.
İştar, A., 1967. Erzincan Merkez İlçesinde Yetiştirilen Üzüm Çeşitlerinin Ampelografiler ile Kuru Madde Asit Analizleri Üzerinde Bir Araştırma. Atatürk Üniv. Ziraat Fak., Bağ-Bahçe Kürsüsü.
Jayaprakasha, G. K., Rao, L. J. and Sakariah, K. K., 2003. Volatile Constituents from Cinnamomum zeylanicum Fruit Stalks andTheirAntioxidantActivities. J.Agric. Food Chem., 51, 4344-4348.
Jimenez-Ramsey LM, Rogler JC, Housley TL, Butler LG, Eklin RG. Absorbsion and di stribution of 14C-labeled condensed tannins and related sorghum phenolics in chickens, J Argic Food Chem 1994: 42; 963–967
Jovanovic SV, Steenken S, Tosic M, Marjanovic B, Simic MG. 1994. Flavonoids as anti oxidants. J Am Chem Soc 1994; 116: 4846–4851
Kağa, E., 2007, Homosisteinin Đndüklediği Oksidatif Stres Üzerine Siyah Üzüm Suyu nun Koruyucu Etkisi, Yüksek Lisans Tezi, Afyon Koca Tepe Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Afyonkarahisar
Kähköhen, M.P., Hpia, A.I., Heikki, J.V., Rauha, J., Pijlaja, K., Kujala, T.S ve Heinone n, M. (1999), "Antioxidant activity of plant extracts containing phenolic compunds," *J. Agric Food Chem.*, 47, 3954-3962.
Kalt, W., Forney, C. F., Martin, A., Prior, R.,1999. Antioxidant capacity, vitamin C, phenolics and anthocyanins after fresh storage of small fruits. J. Agric. Food Chem. 47, 4638–4644.
Karabacak, M., 2008. Etçi Piliçlere Tek Başına ve İyonofor Grubu Antibiyotiklerle Birlikte Verilen Üzüm Çekirdeğinin Bazı Lipid Peroksidasyon, Hematolojik Parametreler ile Yemden Yararlanma Üzerine Etkisi. Erciyes Üniv. Sağlık Bil. Ens. Veteriner Farmokoloji ve Toksikoloji A.B.D. Kayseri. Doktora Tezi.
Karadeniz, F., Burdurlu, H. S., Koca, N., Soyer, Y. 2004. Antioxidant Activity Of Selected Fruits and Vegetables Grown in Turkey. Turk Journal Agriculture for. 29: 297-303.
Kartal, N., 2003. Farklı işlemlerle izole edilen bitki özütlerinin antioksidan özelliği ve Kromatografik analizleri. Yüksek lisans tezi. Sivas.
Kaur, C. and Kapoor, H. C., 2002. Anti-oxidant activity and total phenolic content of so me Asian vegetables. International Journal of Food Sci., 37: 153-161.
Kavas, A., 1990.İncir ve Üzümün Beslenmedeki Yeri ve Önemi.Tariş Yayın no:2. İzmir
Kaya S. Beseri hekimlikte kullanılan tıbbi bitkiler: Üzüm. Tıbbi botanik ve tıbbi bitkiler Medisan Yayınevi. Ankara 2008: 239
Kedage, V.V., J.C. Tilak, G.B. Dixit, T.P. Devasagayam ve M. Mhatre., 2007. A Study of Antioxidant Properties of Some Varieties of Grapes(*Vitis vinifera* L.), Critical Reviews in Food Science and Nutrition 47 (2), 175–185.
Kelebek, H., 2009. Değişik bölgelerde yetiştirilen Öküzgözü, Boğazkere ve Kalecik Kar

ası üzümlerinin ve bu üzümlerden elde edilen şarapların fenol bileşikleri profili üzerine araştırmalar. Çukurova Üniversitesi. Fen Bil. Ens. Gıda Mühendisliği A.B.D., Doktora Tezi.

Keleş, F., 1983. Meyve ve Sebze İşleme Teknolojisi Laboratuvar Notları. Atatürk Üniv. Ziraat Fak., Erzurum.

Khanna S, Venojarvi M, Roy S, Sharma N, Trikha P, Bagchi D, Bagchi M, Sen CK.De rmal wound healing properties of redox-active grape seed proanthocyanidins. Fr ee Radic Biol Med. 2002; 33(8): 1089–1096.

Kızılet, E., 2006. Yabancı Kökenli Üzüm Çeşitlerinden Üretilen Kırmızı Şaraplarda

Koca, N. ve Karadeniz, F. 2005. Gıdalardaki dogal antioksidan bilesikler. Gıda, 30(4), 229-236.

Köse, C., 2002. Karaerik üzüm çeşidinin klon seleksiyonu yoluyla ıslahı üzerinde bir Araştırma. Atatürk Üniv. Fen Bil. Ens. Bahçe Bitkileri A.B.D. Doktora Tezi.

Köseoğlu, F., Gümüş. Ş., 1987. Kalecik Karası Üzümlerinin Antosiyanin Pigmentlerini Kromotografik İncelenmesi. Gazi Üniv. Eğitim Fak. Dergisi. 3(1):223-249

Kubola, J. and Siriamornpun, S., 2008. Phenolic contents and antioxidant activities of bitter gourd (Momordica charantia L.) leaf, stem and fruit fraction extracts in vitro. Food Chemistry, 110, 881-890.

Kulisic, T., Radonic A., Katalinic V., Milos M., 2004. Use of different methods for testing antioxidative activity of oregano essential oil. Food Chemistry, 85, 633-640.

Lauro G.J. ve Francis F.J. 2000. (Eds) Natural Food colours, Science and technology. IF T Basic Symposium Series 14, Marcel Dekker.

Lee,C.Y. ve Jaworski, A., 1987. Major Phenolic Compounds in Ripening White Grapes. American Journal of Enology and Viticulture, 40(1), 43–46.

Luque-Rodriguez, J.M., Luque de Castro, M.D. and Perez-Juan, P., 2005, Extraction of fatty acids from grape seed by superheated hexane, Talanta, 68, 126-130.

Macheıx, J. J., Sapıs, J. C. and Fleurıet, A., 1991. Phenolic Compounds and Polyphenol Oxidase in relation to browing in grapes an wines. Critical Rew.ews in Food Science and Nutrition. 30 (3): 441-486.

Madhavi, D. L. and Salunkhe, D. K., 1995. Toxicological aspects of food antioxidants. In: Madhavi, D.L., Deshpande, S.S., Salunkhe, D.K. (Eds.), Food Antioxidants. Marcel Dekker Inc., 267, New York.

Manach C, Scalbert A, Morand C, Rémésy C, Jiménez L. Polyphenols:food sources and bioavailability. Am J Clin Nutr. 2004;79(5): 727–47. Review

Mateus, N., Pascual-Teresa, S., Rıvas-Gonzalo, C., 2002. Structural Diversity of Anthoc yanin-Derived Pigments in Port Wines. Food Chemistry. 76, 335-342.

Matito, C., Mastorakou, F., Centelles, J. J., Torres, J. L., Cascante, M.,2003. Antiprolife rative effect of antioxidant polyphenols from grape in Murine Hepa-c1c7. Eur J Nutr. 42(1), 9-43.

Mattoo, T.K., Kovacevic, L., 2003. Effect of grape seed extract on puromycinaminonuc leoside-induced nephrosis in rats. Pediatric Nephrology. 18 (9), 872-877.

Mazza, G., 1995. Antocyanins in Grapes and Grape Products. Critical Rewiews in Food Science and Nutrition, 35 (4): 341-371.

Meyer, A.S., Y.I, O.S., Pearson, D.A., Waterhouse, A.L. and Frankel, E.N., 1997. Inhibi tion of human LDL oxidation in relation to composition of phenolic in grape (*Vitis Vinifera*). J.Agric. Food Chem. 45; 1638-1643.

Middleton, E. Jr., Kandaswami, C., Theoharis, C., 2000. The effects of plant flavonoids on mammalian cells: implications for inflammation,heart disease, and cancer. Pharmacol Rev 52, 673–751.

Miller, N.J. and Rice-Evans, C.A. 1997. The relative contributions of ascorbic acid and phenolic antioxidants to the total antioxidant activity of orange and apple fruit juices and blackcurrant drink. Food Chemistry, 60, 331-337

Moreno DA, Ilic N, Poulev A, Brasaemle DL, Fried SK, Raskin I.Inhibitory effects of grape seed extract on lipases. Nutrition 2003;19(10): 876–879

Morris, J.R. ve Cawthon, D.L., 1982. Effect of Irrigation, Fruit Load, and Potassium Fertilization on Yield, Quality, and Petiole Analysis of Concord (*Vitis Vinifera* L.) Grapes. American Journal of Enology and Viticulture. 33: 145-148.

Moyer, R. A., Hummer, K. E., Finn, C. E., Frei, B. and Wrolstad, R. E., 2002. Anthocy anins, phenolics, and antioxidant capacity in diverse small fruits: *Vaccinium, Rubus,* and *Ribes* J. Agric. Food Chem., 50, 519-525

Munoz- Espada A. C., Wood K. V., Bordelon B., Watkıns B. A., 2004. Anthocyanin quantification and radical scavenging capacity of concord, Norton, andmarechal Foch grapes and wines. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 52, 22,6779 -6786.

Negro C., Tommasi L., Miceli A., 2003. Phenolic compounds and antioxidant activity from red grape marc extracts. Bioresource Technology 87 (2003) 41-44.

Nelson, K.E., 1985. Harvesting and Handling California Table Grapes for Market. Bull. 1913, Univ. California, DANR Publications, Oakland, CA.

Neuwirt H, Arias MC, Puhr M, Hobisch A, Culig Z. Oligomeric proanthocyanidin comp lexes (OPC) exert anti-proliferative and pro-apoptotic effects on prostate cancer cells. Prostate. 2008; 68(15): 1647–1654

O'Sullivan, A. M., O'Callaghan Y.C., O'Grady M.N., Queguineur B., Hanniffy D., Troy D.J., Kerry J.P., O'Brien N.M., 2011. In vitro and cellular antioxidant activities of seaweed extracts prepared from five brown seaweeds harvested in spring from the west coast of Ireland. Food Chemistry, 126, 1064-1070.

Orak, H.H., 2007.Total antioxidant activities, phenolics, anthocyanins, polyphenoloxida se activities of selected red grape cultivars and their correlations. Trakya Üniversitesi. Meslek Yüksekokulu. Gıda Teknolojisi Bölümü. Tekirdağ.

Ough, C.S., Amerine, M.A., 1988.Methods for Analysis of Must and Wines,John Wiley and Sons, New York.

Ozgen, M., Tulio, A. Z., Chanon, A. M., Janakiraman, N., Reese, R. N., Miller, A. R. and Scheerens J. C., 2006. Phytonutrient Accumulation and Antioxidant Capacity at Eight Developmental Stages of Black Raspberry Fruit. HortSci. 41(4), 108.

Özcan, D., 2008. Üzüm çekirdeği ekstresinden Flavan – 3 -ol bileşiklerinin adsorpsiyon prosesi ile saflaştırılması ve proses optimizasyonu. Anadolu Üniversitesi. Fen Bil. Ens. Kimya Mühendisliği A.B.D., Yük. Lisans Tezi.

Özdemir, G., Tangolar, S.,Bilir, H., 2006. Bazı sofralık üzüm çeşitlerinin fenolojik döne Mleri ile salkım ve tane özelliklerinin saptanması. Alatarım, 5(2): 37-42.

Özden, M., ve Vardin, H., 2009. Şanlıurfa koşullarında yetiştirilen bazı şaraplık üzüm Çeşitlerinin kalite ve fitokimyasal özellikleri. Araştırma Makalesi. HR. Ü. Z. F. Dergisi, 2009, 13 (2) : 21-27.

Özgen, M., ve Scheerens, J. C., 2006. Bazı Kırmızı Ve Siyah Ahududu Çesitlerinin Antioksidan Kapasitelerinin Modifiye Edilmiş Teac Yöntemi ile Saptanması ve Antikanser Özelliklerinin Tartısılması. II. Üzümsü Meyveler Sempoyumu, Tokat.

Özvural, E.B., 2009. Üzüm Çekirdeği Ekstraktı, Unu ve Yağının Et ürünleri Üretiminde Kullanımını Araştırılması, Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Gıda Mühendisliği A.B.D., Ankara.

Payan, A., 2007. Üzüm meyvesi ve çekirdeğinden antioksidan eldesi. Selçuk Üniversite si. Fen Bil. Ens. Kimya Mühendisliği A.B.D., Yük. Lisans Tezi.

Philip T., Anthocyanins of beauty seedless grape. J. Food Sci., 39: 449-451 (1974).

Pomar, F., Novo, M., Masa, A., 2005. Varietal differences among the anthocyanin profi Les of 50 red table grape cultivars studied by high performance liquid chromato graphy. Journal of Chromotography A, 1094 (2005) 34-41. Spain.

Rıbereau-Gayon,P.,1982. The Anthocyanins of Grapes andWines.Anthocyanins as Food Colors. Academics Pres, Inc., Orlando, FL. 209-243.

Rockenbach, I. I., Gonzaga, V. L., Rizelio, M. V., Goncalves, S. S., Genovese, I. M., Fett, R., 2011. Phenolic compounds and antioxidant activity of seed and skin ext Racts of red grape (Vitis Vinifera & Vitis labrusca) pomace from Brazilian wine Making. Food Research International 44 (2011) 897-901.

Roggero, J. P., Coen, S., Ragonnet, 1986. High Performance Liquid Chromatography Survey on the Changes in Pigment Content in Ripening Grapes of Syrah: An Approach to Anthocyanin Metabolism. American Journal of Enology and Viticulture, 37, 77–83.

Ruberto, G. and Baratta, B., 2000. Antioxidant activity of selected essential oil components in two lipid model systems. Food Chemistry, 69, 167-174.

Rumbaoa, R., G., Cornago, D., F., Geronimo I., M., 2009. Phenolic Content and Antioksidant Capacity of Philippine Sweet Potato (*Ipomoea batatas*) Varieties. Philippines-Diliman University. Quezon City. Food Chemistry 113 (2009) 1133-1138.

Sagdic O, Ekici L. 2005. Phenolic compounds and bioactivities of grape (*Vitis Vinifera)* and its seed. Journal of Hasad Food 21 (244) 30–34

Salah N, Miller NJ, Paganga G, Tijburg L, Bolwell GP, Rice-Evans C. Polyphenolic flavanols as scavengers of aqueous phase radicals and as chain-breaking antioxidants. Arch Biochem Biophys 1995; 322(2): 339–346.

Sartaj, A., Masud, T., Abbasi, K. S., 2011. Physico-chemical characteristics of apricot (*Prunus armeniaca* L.) grown in Northern Areas of Pakistan. Scientia Horticultu rae 130 (2011) 386-392.

Scalzo, R. L., 2008. Organic acids influence on DPPH scavenging by ascorbic acid, Food Chem., 107, 40–43.

Selli, S., 2004. Kalecik Karası, Bornova Misketi ve Narince Üzümlerinin Aroma Maddeleri ve Üzümlerden Elde Edilen Şarapların Aroma Maddeleri Üzerine Kabuk Maserasyonu ve Glikozidaz Enziminin Etkileri. Çukurova Üniv. Fen Bil. Ens., Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, Doktora Tezi, Adana, 179 s.

Shahidi, F., Naczk, M. 2003, *Phenolics in Food and Nutraceuticals*, CRC Press LLC, ABD, 1-14.

Schwarz, K., Ernst, H. and Ternes, W., 1996. Evaluation of Antioxidative Constituents from Thyme, J. Sci. Food Agric., 70, 217-223.

Sims, C.A. and Morris, J.R., 1985. A comparision of the color components and color sta bility of red wine from Noble and Cabernet sauvignon at various pH levels. Am. J. Enol. Vitic. 36 (3), 181-184.

Sims, C. A., Bates, R.P., 1994. Effect of skin fermentation time on the phenols, anthocy anins, ellagic acid sediment, and sensory characteristics of a red *Vitis rotundifolia* wine. Am. J. Enol. Vitic., 45 (1), 56-62.

Sincar, Ö, 2010. Kalecik Karası Üzümlerinden Kırmızı Şarap Üretiminde Soğuk Maser asyön Uygulamasının Aroma ve Antosiyanin Bileşikleri Üzerine Etkileri. Çukur ova Üniv. Fen Bil. Ens. Biyoteknoloji A.B.D. Yüksek Lisans Tezi.

Singleton, V.L. and Esau, P. 1969. Phenolic Substances in Grapes and Their Significan ce. Academic Press Inc., 282, U.S.A.

Singleton, V.L., 1992. In: Hemingway, R.W. (ed.), Plant Polyphenols-Synthesis.

Sovak, M., 2001. Grape extract, Resveratrol, and its analogs: A review. J Med Food, 4: 93-105.

Söylemezoğlu, G., 2003. Üzümde Fenolik Bileşikler. 28 (3): 277-285.

Siriwardhana, N., Lee, K. W., Jeon, Y. J., Kim, S. H., & Haw, J. W. 2003. Antioxidant activity of Hizikia fusiformis on reactive oxygen species scavenging and lipit peroxidation inhibition. Food Science and Technology International, 9, 339–346.

Striegler, R. K. and J. R. Morris. 1984. Yield and quality of wine grape cultivars in Arkansas. Amer. J. Enol. Viticult. 35:216-219.

Sun, J., Yao, J., Huang, S., Long X., Wang J., Garcia-Garcia., E., 2009. Antioxidant activity of polyphenol and anthocyanin extracts from fruit of Kadsura coccinea (Lem) A. C. Smith. Food Chem., 117 (2), 276-281.

Taneli, B. 1990. Bebek Beslenmesinde İncir ve Üzümün Önemi. "Sağlıklı Beslenmede Kuru İncir ve Çekirdeksiz Kuru Üzümün Önemi" semineri. İzmir Ticaret Odası. 8 Mayıs 1990. Tarişbank Genel Müdürlüğü Yayın No: 1990/2 Sayfa: 23-32. İzmir.

Tulio, A.Z., Ozgen, M., Reese, R.N., Schwartz, S.J., Tian, Q., Stoner, G.D., Miller, A.R. and Scheerens, J.C. 2005. Anthocyanins as primary antioxidants in black raspberries. HortScience, 40, 1091 (abstr. 467).

Tural, S. and Koca, I., 2008. Physico-chemical and antioxidant properties of cornelian cherry fruits (Cornus mas L.) grown in Turkey. Scientia Horticulturae (In Press, Corrected Prof).

Uluocak, E.,2010. Kazova(Tokat) Yöresinde Yetiştirilen Bazı Şaraplık Üzüm Çeşitlerin de Olgunlaşma Sırasında Meydana Gelen Fiziksel ve Kimyasal Değişmeler. GOP. Fen Bil. Ens. Bahçe Bitkileri A.B.D., Yük. Lisans Tezi.

Ünsal, T.,2007.Kalecik Karası, Gamay ve Cabernet Sauvignon şaraplarında bazı fenolik bazı fenolik bileşenlerin karşılaştırılması. Ankara Üniversitesi. Fen Bil. Ens. Gıda Mühendisliği A.B.D., Yük. Lisans Tezi.

Velioglu, Y. S., Mazza, G., Gao, L., Oomah, B. D., 1998. Antioxidant Activity and Total Phenolics in Selected Fruits, Vegetables, and Grain Products. J. Agric. Food Chem., 46, 4113-4117.

Wang, H., Cao, G., Prior, R. L., 1999. Total Antioxidant Capacity of Fruits. J. Agric. Food Chem., 44, 701-705.

Weinsetel, N.,2006, Antimicrobial action of selected plant derived compounds against listeria monocytogenes, Doctor of Phlisophy, Iowa State Universty, Ames, Iowa

Winkler A.J., Cook, J.A., Kliewer, W.M., Lider, A., 1974. General Viticulture. Universi

Ty of California Press. Berkeley. California. 710 p.

Wren AF, Cleary M, Frantz C, Melton S, Norris L. 90-day oral toxicity study of a grape seed extract (IH636) in rats. J Agric Food Chem 2002; 50(7): 2180–2192.

Yang, Z., Zhai W., 2010. Identification and antioxidant activity of anthocyanins extracted from the seed and cob of purple corn (Zea mays L.). Innovative Food Science and Emerging Technologies, 11, 169-176.

Yavaş, İ. ve Fidan, Y., 1986. Üzümün İnsan Beslenmesindeki Değeri. "Gıda Sanayinin Sorunları ve Serbest Bölgenin Gıda Sanayine Beklenen Etkis" Sempozyumu 15-17 Ekim 1986. Sayfa: 225-236. Adana.

Yıldız, S.D.D.2007, "Enoant ve Sağlık Üzerine Etkileri," Gıda Teknolojileri Elektronik Dergisi, 1, 65–70.

Yokotsuka, K., Nagao, A., Nakazawa, K., Sato, M., 1999. Changes in Anthocyanins in Berry Skin of Merlot and Cabernet Sauvignon Grapes Grown Two Soil Modifie With Limestone or Oyster Shell Versus a Native Soil Over Two Years.American Journal of Enology and Viticulture, 50, 1-12

Zhang, Z., Xuequn, P., Yang, C., Ji, Z., Jiang, Y., (2004), Purification and structural analysis of anthocyanins from litchi pericarp, *Food Chemistry*, 84, 601-604.

ÖZGEÇMİŞ

1987 yılında Erzincan'da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Erzincan'da tamamladı. 2005'de girdiği Gaziosmanpaşa Üniversitesi Ziraat Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümün'den 2009 yılında mezun oldu. 2009'da Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans öğrenimine başladı.