



**BAZI FRENK ÜZÜMÜ ÇEŞİTLERİNİN KİMYASAL
KOMPOZİSYONUNUN BELİRLENMESİ VE GIDA
SANAYİİNDE KULLANILABİLİRLİĞİNİN
ARAŞTIRILMASI**

Hacer EKŞİ KARAAĞAÇ



T.C.
BURSA ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BAZI FRENK ÜZÜMÜ ÇEŞİTLERİNİN KİMYASAL KOMPOZİSYONUNUN
BELİRLENMESİ VE GIDA SANAYİİNDE KULLANILABİLİRLİĞİNİN
ARAŞTIRILMASI**

Hacer EKŞİ KARAAĞAÇ
0000-0003-0866-2212

Doç. Dr. Yasemin ŞAHAN
(Danışman)

DOKTORA TEZİ
GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

BURSA – 2020

Her Hakkı Saklıdır

TEZ ONAYI

Hacer EKŞİ KARAAĞAÇ tarafından hazırlanan “Bazı Frenk Üzümlü Çeşitlerinin Kimyasal Kompozisyonunun Belirlenmesi ve Gıda Sanayiinde Kullanılabilirliğinin Araştırılması” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından oy birliği/oy-çokluğu ile Bursa Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı’nda **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Doç. Dr. Yasemin ŞAHAN

0000-0003-3457-251X

Başkan : Doç.Dr. Yasemin ŞAHAN

0000-0003-3457-251X

Bursa Uludağ Üniversitesi, Ziraat Fakültesi,
Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

İmza



Üye : Prof. Dr. Ozan GÜRBÜZ

0000-0001-7871-1628

B.U.Ü. Ziraat Fakültesi,
Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

İmza

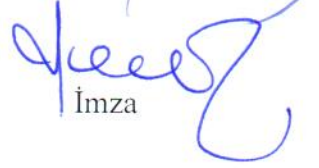


Üye : Doç.Dr. Asuman CANSEV

0000-0002-3353-846X

B.U.Ü. Ziraat Fakültesi,
Bahçe Bitkileri Anabilim Dalı

İmza



Üye : Prof. Dr. Nurcan DEĞİRMENCİOĞLU

0000-0002-1186-3106

Bandırma Onyediy Eylül Üniversitesi, Bandırma
Meslek Yüksekokulu, Gıda İşleme Bölümü

İmza



Üye : Dr. Öğr. Üyesi Aycan CİNAR

0000-0003-2038-725X

Bursa Teknik Üniversitesi, Mühendislik ve Doğa
Bilimleri Fakültesi,
Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

İmza



Yukarıdaki sonucu onaylıyorum

Prof. Dr. Hüseyin Aksel EREN

Enstitü Müdürü

20/07/2020

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

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

beyan ederim.

20/07/2020

Hacer EKŞİ KARAAĞAÇ

ÖZET

Doktora Tezi

BAZI FRENK ÜZÜMÜ ÇEŞİTLERİNİN KİMYASAL KOMPOZİSYONUNUN BELİRLENMESİ VE GIDA SANAYİİNDE KULLANILABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI

Hacer EKŞİ KARAAĞAÇ

Bursa Uludağ Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Yasemin ŞAHAN

Son yıllarda bilimsel araştırmalar insan sağlığı açısından büyük öneme sahip, antioksidan kapasitesi yüksek, fenolik bileşikler bakımından zengin meyveler ve bu meyvelerden üretilen ürünler üzerinde yoğunlaşmıştır. Bu çalışma ile, yüksek oranda fitokimyasal içeriğine sahip frenk üzümü (*Ribes* L.) çeşitlerinin (Rosenthal, Boskoop Giant, Goliath, Red Lake, Jostaberry) fiziko-kimyasal (nem, suda çözünür kuru madde, pH, renk, protein, titre edilebilir asitlik, şeker fraksiyonları, diyet lif, askorbik asit, mineral madde), fonksiyonel (polifenol kompozisyonu, toplam antosiyanin (TA), toplam (TFM) ve biyoalınabilir fenolik madde (BFM), antioksidan kapasite (DPPH ve CUPRAC)), aroma ve duyuşal özellikleri belirlenmiştir. Ardından, en iyi özelliklere sahip olduğu belirlenen ‘Boskoop Giant’ çeşidi frenk üzümünden optimum koşullarda ekstrakt elde edilmiş ve bu ekstraktlardan konsantre frenk üzümü ekstraktı ve farklı oranlarda maltodekstrin (MD) (%70, 80 ve 90) ile kaplanarak püskürtmeli kurutucu yöntemi ile mikroenkapsüle toz ürünler üretilmiştir. Toz ürünlerin verim, nem, su aktivitesi, renk, çözünme, higroskopisite, camsı geçiş sıcaklığı (CGS) ve fonksiyonel özellikleri araştırılmıştır, ardından konsantre ekstrakt ve toz ürünlerin +4 °C’de 12 ay depolama süresince biyoaktif bileşiklerin stabilitesi incelenmiştir. İncelenen meyve örneklerinden duyuşal özellikler açısından ‘Boskoop Giant’ çeşidinin ön plana çıktığı, uçucu aroma bileşikler yönünden temel bileşen analizine göre ‘Goliath’ ve ‘Rosenthal’ çeşitlerinin birbirinden ayrıldığı, K, Ca ve Mg minerallerinin tüm çeşitlerde yüksek oranda bulunduğu, ‘Rosenthal’ çeşidinin en yüksek TFM, antioksidan kapasite (AK), ‘Boskoop Giant’ çeşidinin ise en yüksek TA, polifenol ve BFM içeriğine sahip olduğu tespit edilmiştir. Mikroenkapsüle ürünlerin MD oranı arttıkça kurutma verimi, CGS, çözünürlük ve antosiyanin muhafaza oranlarının arttığı, fonksiyonel özelliklerin ise azaldığı tespit edilmiştir. Araştırma sonucuna göre, yüksek miktarda biyoaktif bileşik içeriğine sahip olan frenk üzümünün gıda sanayinde katma değerli ürünlerin geliştirilmesinde fırsatlar sunabileceği ve ekstraktlarının çeşitli gıda ürünlerinde doğal renklendirici katkı maddesi ve fonksiyonel gıda bileşeni olarak kullanılabileceği düşünülmektedir.

Anahtar kelimeler: *Ribes*, frenk üzümü, katkı maddesi, polifenol, mikroenkapsülasyon

2020, xi + 251 sayfa.

ABSTRACT

PhD Thesis

DETERMINATION OF CHEMICAL COMPOSITION OF SOME CURRANT VARIETIES AND INVESTIGATION OF AVAILABILITY IN FOOD INDUSTRY

Hacer EKŞİ KARAAĞAÇ

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

Supervisor: Doç. Dr. Yasemin ŞAHAN

Scientific interest has been focused on fruits and their derived products with high antioxidant capacity and high content of phenolic compounds that are important for human health. In this study, the physico-chemical (moisture, soluble solids, pH, color, protein, acidity, sugar fractions, dietary fiber, ascorbic acid, minerals), functional (polyphenol, total anthocyanin (TAC), total (TPC) and bioavailable phenolic matter (BPM), antioxidant capacity (DPPH ve CUPRAC)), aroma and sensory properties of currant varieties (*Ribes* L.) (Rosenthal, Boskoop Giant, Goliath, Red Lake, Jostaberry) having high phytochemical content were determined. Then, the extract was obtained at optimum conditions from the 'Boskoop Giant' variety having the best properties. This extracts were used to produce concentrated currant extract and microencapsulated powder product by coating at different concentrations of maltodextrin (MD) (70, 80 and 90%, w/w) by spray dryer. In powder products; drying yield, moisture, water activity, color, solubility, higroscopicity, glass transition temperature and functional properties were evaluated, then the stability of bioactive properties for concentrated extract and powders at +4 °C during 12 months storage period were assessed. According to the results, 'Goliath' was the most liked berry in terms of sensory properties and principal component analysis demonstrated that 'Rosenthal' and 'Goliath' showed big differences in the volatile fraction that they can be differentiated from each other. The minerals K, Ca and Mg presented higher in all currant varieties. 'Rosenthal' variety had the highest amounts of TPC and antioxidant capacity, whereas 'Boskoop Giant' characterised with the best content of TAC, polyphenols and in-vitro BPM. Increased levels of MD caused to decrease in drying yield, glass transition temperature, solubility and anthocyanin recovery, whereas the functional properties were found to increase. According to results, it was considered that currants offer opportunities for development of value-added products because of high content of bioactive compounds, and extracts could be used in various food products as a natural colorant and food additive.

Keywords: *Ribes*, currant, colorant, food ingredient, polyphenol, microencapsulation

2020, xi + 251 pages.

TEŞEKKÜR

Doktora eğitimim boyunca ve tez çalışmalarımın her aşamasında değerli bilgi ve tecrübeleri ile bana yol gösteren, desteğini esirgemeyen, insaniyetinden ve bilim insanı kişiliğinden çok şey öğrendiğim kıymetli danışman hocam Sayın Doç. Dr. Yasemin ŞAHAN'a,

Tez çalışmalarım boyunca değerli bilgilerini paylaşarak tezime katkı sağlayan tez izleme komitesi üyelerim Sayın Prof. Dr. Duygu GÖÇMEN ve Sayın Doç. Dr. Asuman CANSEV hocalarıma,

Yürütücüsü olduğum TAGEM/HSGYAD/17/A03/P06/139 no' lu proje ile mali yönden tezimi destekleyen Tarım ve Orman Bakanlığı, Tarımsal Araştırmalar ve Politikalar Genel Müdürlüğü' ne, altyapı desteği için tez çalışmalarımı yürüttüğüm çalıştığım kurum Bursa Gıda ve Yem Kontrol Merkez Araştırma Enstitüsü Müdürlüğü' ne, tezimin analiz aşamalarındaki katkılarından dolayı sevgili araştırmacı arkadaşlarım Filiz ÇAVUŞ, Burcu KADIĞLU ve Esmâ KORKMAZ' a,

Ekstrakt üretimi altyapı desteği yönünden Bezmialem Fitoterapi Eğitim, Araştırma ve Uygulama Merkezi Müdürü Sayın Prof. Dr. Murat KARTAL ve optimizasyon konusunda çalışmalarına yardımcı olan ve değerli katkılarını sunan Sayın Doç. Dr. Seda ERSUS BİLEK hocalarıma,

Ve sabırla, sevgiyle beni destekleyen, her zaman yanımda olan sevgili eşim Ercan KARAAĞAÇ'a, hayatım boyunca bana her türlü imkanı sunan ve manevi desteklerini her an yanımda hissettiğim canım annem Hayriye EKŞİ, canım babam Salih EKŞİ' ye sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Hacer EKŞİ KARAAĞAÇ

20/07/2020

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	x
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI.....	4
2.1. Frenk Üzümünün Özellikleri ve Kullanım Alanları.....	4
2.2. Frenk Üzümünün Biyoaktif Bileşikler ve Sağlık Üzerine Etkileri	5
2.2.1. Frenk üzümünün fenolik asitleri	11
2.2.2. Frenk üzümünün flavonol bileşikler	14
2.2.3. Frenk üzümünün flavanol (kateşin) bileşikler	17
2.2.4. Frenk üzümünün antosiyanin bileşikler	19
2.3. Fenolik Bileşiklerin Antioksidan Özellikleri	21
2.4. Fenolik Bileşiklerin Ekstraksiyonu	23
2.5. Fenolik Bileşiklerin Biyoyararlanımı.....	25
2.6. Fenolik Bileşiklerin Tat-Koku Özellikleri	28
2.7. Fenolik Bileşiklerin Mikroenkapsülasyonu	29
2.7.1. Püskürtmeli kurutma yöntemi ile mikroenkapsülasyon.....	32
2.7.2. Püskürterek kurutmanın ürün özellikleri üzerine etkileri.....	35
3. MATERYAL VE YÖNTEM	42
3.1. Materyal	42
3.2. Yöntem.....	44
3.2.1. Meyve Analizleri.....	47
3.2.2. Frenk üzümü ekstraktı üretimi	64
3.2.3. Konsantre frenk üzümü ekstraktı üretimi.....	68
3.2.4. Konsantre frenk üzümü ekstraktının biyoaktif özelliklerin belirlenmesi.....	69
3.2.5. Püskürtmeli kurutma yöntemi ile mikroenkapsülasyon.....	69
3.2.6. Mikroenkapsüle toz ürün fiziksel ve biyoaktif özellikleri	75
3.2.7. Konsantre ekstrakt ve mikroenkapsüle toz ürünlerin depolama stabilitesi.....	79
3.2.8. İstatiksel analizler.....	81
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	82
4.1. Meyve Analizleri.....	82
4.1.1. Frenk üzümü meyvelerinin renk değerleri	82
4.1.2. Frenk üzümü meyvelerinin kimyasal içerikleri.....	83
4.1.3. Frenk üzümü meyvelerinin mineral içerikleri.....	88
4.1.4. Frenk üzümü meyvelerinin uçucu aroma profili.....	89
4.1.5. Frenk üzümü meyvelerinin toplam fenolik madde içerikleri ve biyoalınabilirlikleri.....	95
4.1.6. Frenk üzümü meyvelerinin antioksidan kapasiteleri	97
4.1.7. Frenk üzümü meyvelerinin toplam antosiyanin içerikleri	99
4.1.8. Frenk üzümü meyvelerinin fenolik bileşik kompozisyonu.....	100
4.1.9. Frenk üzümü meyvelerinin duyu özellikleri.....	114

4.2. Konsantre Frenk Üzümlü Ekstraktının Biyoaktif Özellikleri ve Fenolik Kompozisyonu	115
4.3. Mikroenkapsüle Ürünlerin Fiziksel ve Biyoaktif Özellikleri.....	119
4.3.1. Mikroenkapsüle ürünlerin fiziksel özellikleri	119
4.3.2. Mikroenkapsüle ürünlerin biyoaktif özellikleri	141
4.4. Konsantre Frenk Üzümlü Ekstraktının Depolama Stabilitesi	157
4.5. Mikroenkapsüle Ürünlerin Depolama Stabiliteleri	163
4.5.1. Depolama süresince mikroenkapsüle ürünlerin toplam antosiyanin miktarları ve antosiyanin muhafaza stabiliteleri.....	165
4.5.2. Depolama süresince mikroenkapsüle ürünlerin toplam fenolik madde ve biyoalınabilirlik stabiliteleri	169
4.5.3. Depolama süresince mikroenkapsüle ürünlerin antioksidan kapasitelerinin stabilitesi	174
4.5.4. Depolama süresince mikroenkapsüle ürünlerin fenolik bileşiklerinin stabilitesi	177
5. SONUÇ	189
KAYNAKLAR	194
EKLER.....	222
EK 1 Mg mineral maddesine ait kalibrasyon grafiği ve bilgileri.....	224
EK 2 K mineral maddesine ait kalibrasyon grafiği ve bilgileri	225
EK 3 Ca mineral maddesine ait kalibrasyon grafiği ve bilgileri.....	226
EK 4 Mn mineral maddesine ait kalibrasyon grafiği ve bilgileri.....	227
EK 5 Fe mineral maddesine ait kalibrasyon grafiği ve bilgileri	228
EK 6 Zn mineral maddesine ait kalibrasyon grafiği ve bilgileri.....	229
EK 7 Se mineral maddesine ait kalibrasyon grafiği ve bilgileri	230
EK 8 Cu mineral maddesine ait kalibrasyon grafiği ve bilgileri.....	231
EK 9 Duyusal değerlendirme profil kağıdı	232
EK 10 Rosenthal çeşidi frenk üzümü şeker bileşenlerine ait kromotgram	233
EK 11 Boskoop Giant çeşidi frenk üzümü şeker bileşenlerine ait kromotgram	234
EK 12 Jostaberry meyvesi şeker bileşenlerine ait kromotgram	235
EK 13 Red lake çeşidi frenk üzümü şeker bileşenlerine ait kromotgram	236
EK 14 Rosenthal çeşidi frenk üzümüne ait askorbik asit kromotogramı.....	237
EK 15 Boskoop Giant çeşidi frenk üzümüne ait askorbik asit kromotogramı.....	238
EK 16 Jostaberry meyvesine ait askorbik asit kromotogramı.....	239
EK 17 Red lake çeşidi frenk üzümüne ait askorbik asit kromotogramı.....	240
EK 18 Rosenthal çeşidi frenk üzümü uçucu aroma bileşiklerine ait kromotgram.....	241
EK 19 Boskoop Giant çeşidi frenk üzümü uçucu aroma bileşiklerine ait kromotgram.....	242
EK 20 Jostaberry meyvesi uçucu aroma bileşiklerine ait kromotgram	242
EK 21 Red lake çeşidi frenk üzümü uçucu aroma bileşiklerine ait kromotgram.....	244
EK 22 Rosenthal çeşidi frenk üzümü fenolik bileşiklerine ait kromotgram.....	245
EK 23 Boskoop Giant çeşidi frenk üzümü fenolik bileşiklerine ait kromotgram.....	246
EK 24 Jostaberry çeşidi frenk üzümü fenolik bileşiklerine ait kromotgram	247
EK 25 Red lake çeşidi frenk üzümü fenolik bileşiklerine ait kromotgram.....	248
ÖZGEÇMİŞ	249

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

%	Yüzde Değer
°C	Santigrat Derece
μ mol	Mikromol
μ g	Mikrogram
μ L	Mikrolitre
g	Gram
mg	Miligram
kg	Kilogram
ml	Mililitre

Açıklama

Kısaltmalar

<i>R. nigrum</i>	<i>Ribes nigrum</i>
<i>R. rubrum</i>	<i>Ribes rubrum</i>
ICP-MS	Inductively Coupled Plasma- Mass Spectrometer
MD	Maltodeskrin
DE	Dekstroz Eşdeğeri
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
PC	Principal Component (Temel Bileşen)
STD	Standart
RT	Retention Time (alıkonma zamanı)
ID	Identification (identifikasyon)
GAE	Gallik Asit Eşdeğeri
TFM	Toplam Fenolik Madde
TE	Tespit Edilemedi
PCA	Principal Component Analysis (Temel Bileşen Analizi)
Tg	Glass Transition Temperature (Camsı Geçiş Sıcaklığı)
dk	Dakika
rpm	Dakikadaki Devir Sayısı
DPPH	1,1-difenil-2-pikrilhidrazil
CUPRAC	Bakır (II) indirgeyici antioksidan aktivite
Cyn-3-glu	Cynidin 3 glucoside
KM	Kuru Madde
TA	Taze Ağırlık
Na	Sodyum
Ca	Kalsiyum
Mg	Magnezyum
Fe	Demir
Cu	Bakır
Zn	Çinko
Mn	Mangan
Se	Selenyum
K	Potasyum

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1. Üzümsü meyvelerin temel fenolik bileşikleri	7
Şekil 2.2. Bazı hidroksibenzoik asitlerin kimyasal yapıları	11
Şekil 2.3. Bazı hidroksisinamik asitlerin kimyasal yapıları	12
Şekil 2.4. Fenolik asitlerin kimyasal yapıları	13
Şekil 2.5. Bazı flavonol bileşiklerinin kimyasal yapısı	15
Şekil 2.6. Rutin ve quercetin bileşiklerinin kimyasal yapıları	15
Şekil 2.7. Bazı önemli kateşin bileşiklerinin kimyasal yapıları	18
Şekil 2.8. Antosiyanidinlerin kimyasal yapıları ve yapıya bağlanan gruplar	20
Şekil 2.9. Siyanidin-3-glukozit yapısı ve siyanidin-3-rutinozit yapısı	20
Şekil 2.10. Püskürtmeli kurutucu şematik diyagramı	35
Şekil 3.1. Ribes L. meyveleri	42
Şekil 3.2. Goliath çeşidi frenk üzümü	43
Şekil 3.3. Boskoop Giant çeşidi frenk üzümü	43
Şekil 3.4. Rosenthal çeşidi frenk üzümü	43
Şekil 3.5. Red lake çeşidi frenk üzümü	44
Şekil 3.6. Jostaberry meyvesi	44
Şekil 3.7. Frenk üzümü çeşitlerine uygulanan analizler	45
Şekil 3.8. Seçilen frenk üzümü çeşidine uygulanan işlemler ve yapılan analizler	46
Şekil 3.9. Şeker fraksiyonlarına ait kalibrasyon eğrisi	49
Şekil 3.10. % 1 konsantrasyonda glukoz, fruktoz ve sakkaroz standartlarına ait kromatogram	49
Şekil 3.11. Askorbik asit tayininde kullanılan HPLC-DAD cihazı	50
Şekil 3.12. Askorbik asit standartına ait kromatogram	51
Şekil 3.13 Standart askorbik asit kalibrasyon eğrisi	52
Şekil 3.14. Na mineraline ait kalibrasyon grafiği	53
Şekil 3.15. Ekstrakte, hidrolize edilebilir ve biyoalınabilir fraksiyonların standart gallik asit kalibrasyon grafiği	56
Şekil 3.16. CUPRAC metoduna göre kalibrasyon grafiği	58
Şekil 3.17. DPPH yöntemine göre kalibrasyon grafiği	58
Şekil 3.18. Ekstrakt üretiminde kullanılan frenk üzümü meyvesi	66
Şekil 3.19. Kombine ekstraksiyon ünitesi	66
Şekil 3.20. Ekstrakt üretim aşaması	68
Şekil 3.21. Endüstriyel ölçekli rotary evaporatör	69
Şekil 3.22. Buchi B- 290 püskürtmeli kurutucu	70
Şekil 3.23. Ön deneme sonuçları olumsuz olan toz ürünler	72
Şekil 3.24. Püskürtmeli kurutma çalışmaları sonucu olumlu özellik gösteren ürünler	73
Şekil 3.25. Püskürtmeli kurutma yöntemi ile üretilen mikroenkapsüle toz ürünler	74
Şekil 3.26. DSC kapsülleme cihazı ve kapsüllenmiş mikroenkapsüle toz ürünler	75
Şekil 3.27. Mikroenkapsüle toz ürünlerin renk ölçümü	76
Şekil 3.28. Mikroenkapsüle toz ürünlerin higroskopisite analizi	77
Şekil 3.29. Mikroenkapsüle toz ürünlerin fenolik madde içeriklerine ait gallik asit kalibrasyon grafiği	78
Şekil 3.30. DPPH yöntemine ait kalibrasyon grafiği	78
Şekil 3.31. CUPRAC yöntemine göre kalibrasyon grafiği	79
Şekil 3.32. Frenk üzümü konsantre ekstraktının depolanması	80

Şekil 3.33. Mikroenkapsüle toz ürünlerin depolanması	80
Şekil 4.1. Goliath çeşidi frenk üzümü şeker bileşenlerine ait kromotogram	85
Şekil 4.2. Goliath çeşidi frenk üzümüne ait askorbik asit kromotogramı	88
Şekil 4.3. Goliath çeşidi frenk üzümüne ait uçucu aroma profili kromotogramı	93
Şekil 4.4. Frenk üzümü çeşitlerinin GC-QTOF ESI-MS sonuçlarına göre 3D Temel Bileşen Analizi	94
Şekil 4.5. Goliath çeşidi frenk üzümü fenolik bileşiklerine ait kromotogram	101
Şekil 4.6. Farklı oranlarda maltodekstrin içeren mikroenkapsüle ürünlere ait su aktivitesi grafiği	134
Şekil 4.7. % 70 maltodekstrin içeren mikroenkapsüle ürüne ait termogram	135
Şekil 4.8. % 80 maltodekstrin içeren mikroenkapsüle ürüne ait termogram	135
Şekil 4.9. % 90 maltodekstrin içeren mikroenkapsüle ürüne ait termogram	136
Şekil 4.10. Farklı oranlarda maltodekstrin içeren mikroenkapsüle ürünlere ait camsı geçiş sıcaklık değerleri	137
Şekil 4.11. Farklı oranlarda maltodekstrin içeren mikroenkapsüle ürünlere ait $L^* a^* b^*$ renk değerleri	139
Şekil 4.12. Farklı oranlarda maltodekstrin içeren mikroenkapsüle ürünlerin toplam antosiyanin içerikleri	142
Şekil 4.13. Farklı oranlarda maltodekstrin içeren mikroenkapsüle ürünlerin antosiyanin muhafaza miktarları	144
Şekil 4.14. Farklı oranlarında maltodekstrin içeren mikroenkapsüle ürünlerin farklı fraksiyonlardaki toplam fenolik madde miktarları	148
Şekil 4.15. Farklı oranlarda maltodekstrin içeren mikroenkapsüle ürünlerin toplam fenol içeriklerinin biyoalınabilirlikleri	148
Şekil 4.16. Farklı oranlarda maltodekstrin içeren mikroenkapsüle ürünlerin antioksidan kapasiteleri	152
Şekil 4.17. Konsantre frenk üzümü ekstraktının depolama süresince toplam antosiyanin miktarı	158
Şekil 4.18. Konsantre frenk üzümü ekstraktının depolama süresince farklı fraksiyonlardaki toplam fenolik madde içerikleri	159
Şekil 4.19. Konsantre frenk üzümü ekstraktın depolama süresince toplam fenolik madde içeriğinin % biyoalınabilirliği	159
Şekil 4.20. Konsantre frenk üzümü ekstraktının depolama süresince antioksidan kapasitesindeki değişiklikler	160
Şekil 4.21. Konsantre frenk üzümü ekstraktında depolama süresince antosiyanin bileşiklerdeki değişiklikler	162
Şekil 4.22. Farklı oranlarda maltodekstrin içeren mikroenkapsüle ürünlerin depolama süresince toplam antosiyanin içeriklerindeki değişim	166
Şekil 4.23. Farklı oranlarda maltodekstrin içeren mikroenkapsüle ürünlerin depolama süresince antosiyanin muhafaza oranlarındaki değişim	166
Şekil 4.24. Farklı oranlarda maltodekstrin içeren mikroenkapsüle ürünlerin toplam fenolik madde miktarlarının depolama süresince değişimi	170
Şekil 4.25. Farklı oranlarda maltodekstrin içeren mikroenkapsüllerin biyoalınabilir fraksiyonundaki fenolik madde miktarının depolama süresince değişimi	173
Şekil 4.26. Farklı oranlarda maltodekstrin içeren mikroenkapsüle ürünlerin toplam fenolik maddenin % biyoalınabilirliğinin depolama süresince değişimi	173
Şekil 4.27. Farklı oranlarda maltodekstrin içeren mikroenkapsüle ürünlerin depolama süresince DPPH yöntemine göre antioksidan kapasitelerindeki değişimler	174

Şekil 4.28. Farklı oranlarda maltodekstrin içeren mikroenkapsüle ürünlerin depolama süresince CUPRAC yöntemine göre antioksidan kapasitelerindeki değişimler	175
Şekil 4.29. Farklı oranlarda maltodekstrin içeren mikroenkapsüle ürünlerin toplam antosiyanin bileşiklerinin depolama süresince değişimi	181
Şekil 4.30. %70 maltodekstrin içeren mikroenkapsüle ürünlerin antosiyanin bileşiklerinin depolama süresince değişimi	181
Şekil 4.31. %80 maltodekstrin içeren mikroenkapsüle ürünlerin antosiyanin bileşiklerinin depolama süresince değişimi	182
Şekil 4.32. %90 maltodekstrin içeren mikroenkapsüle ürünlerin antosiyanin bileşiklerinin depolama süresince değişimi	182
Şekil 4.33. Farklı oranlarda maltodekstrin içeren mikroenkapsüle ürünlerin toplam flavanol bileşiklerinin depolama süresince değişimi	183
Şekil 4.34. Farklı oranlarda maltodekstrin içeren mikroenkapsüle ürünlerin toplam fenolik asit bileşiklerinin depolama süresince değişimi.....	185
Şekil 4.35. Farklı oranlarda maltodekstrin içeren mikroenkapsüle ürünlerin toplam flavonol glikozit bileşiklerinin depolama süresince değişimi.....	186
Şekil 4.36. Farklı oranlarda maltodekstrin içeren mikroenkapsüle ürünlerin toplam fenolik bileşiklerinin depolama süresince değişimi	187
Şekil 4.37. Farklı oranlarda maltodekstrin içeren mikroenkapsüle ürünlerin depolama süresi boyunca fenolik bileşik gruplarında meydana gelen kayıp oranları	187

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 2.1. Frenk üzümlerinde tespit edilen temel fenolik bileşikler.....	8
Çizelge 2.2. Frenk üzümlerinin temel antosiyanin bileşikleri.....	20
Çizelge 2.3. Temel polifenoller, kaynakları ve özellikleri	27
Çizelge 2.4. Bazı şeker ve polisakkarit bileşiklerin camsı geçiş sıcaklık değerleri	40
Çizelge 3.1. Likit kromatografi çalışma şartları	48
Çizelge 3.2 Askorbik Asit HPLC Çalışma Şartları	51
Çizelge 3.3. Mineral madde metotunun performans özellikleri.....	53
Çizelge 3.4. Uçucu aroma bileşikleri için kromatografi koşulları	54
Çizelge 3.5. Antosiyanin bileşikleri için kromatografi koşulları	60
Çizelge 3.6. Antosiyanin bileşikleri için uygulanan elüasyon programı	61
Çizelge 3.7. Antosiyanin olmayan fenolik bileşikler için kromatografi koşulları	61
Çizelge 3.8. Antosiyanin olmayan fenolik bileşikler için elüasyon programı	62
Çizelge 3.9. Fenolik bileşiklerin identifikasyonunda kullanılan parametreler	63
Çizelge 3.10. Box Behnkem Deney Tasarım Yöntemi	65
Çizelge 3.11. Püskürtmeli kurutma ön deneme çalışmalarına ilişkin sonuçlar.....	71
Çizelge 3.12. 20° Briks Besleme Hazırlama Reçetesi.....	74
Çizelge 4.1. Frenk üzümü meyvelerinin L* a* b* renk değerleri.....	82
Çizelge 4.2. Frenk üzümü meyvelerinin kimyasal bileşimi	83
Çizelge 4.3. Frenk üzümü meyvelerinin mineral içerikleri.....	89
Çizelge 4.4. Frenk üzümü meyvelerinin uçucu aroma profili.....	91
Çizelge 4.5. Frenk üzümü meyvelerinin fenolik madde içerikleri ve toplam fenolik maddelerin % biyoalınabilirlik değerleri	95
Çizelge 4.6. Frenk üzümü meyvelerinin antioksidan kapasite ve toplam antosiyanin içerikleri	98
Çizelge 4.7. Frenk üzümü meyvelerinin antosiyanin bileşik içerikleri.....	102
Çizelge 4.8. Frenk üzümü meyvelerinin flavanol bileşik içerikleri	107
Çizelge 4.9. Frenk üzümü meyvelerinin fenolik asit bileşik içerikleri	109
Çizelge 4.10. Frenk üzümü meyvelerinin flavonol glikozit bileşik içerikleri.....	111
Çizelge 4.11. Frenk üzümü meyvelerinin duyu özellikleri.....	114
Çizelge 4.12. Konsantre frenk üzüm ekstraktının biyoaktif özellikleri	116
Çizelge 4.13. Konsantre ekstrakt fenolik bileşik kompozisyonu (mg/kg)	117
Çizelge 4.14. Mikroenkapsüle ürünlerin fiziksel özellikleri.....	120
Çizelge 4.15. Mikroenkapsüle ürünlerin biyoaktif özellikleri	141
Çizelge 4.16. Farklı oranlarda maltodekstrin içeren mikroenkapsüle ürünlerin fenolik bileşik kompozisyonları	155
Çizelge 4.17. Konsantre frenk üzümü ekstraktının biyoaktif özelliklerinin depolama stabiliteleri.....	157
Çizelge 4.18. Konsantre ekstrakt 0. 4. 8. ve 12. ay fenolik bileşik depolama stabilitesi sonuçları	161
Çizelge 4.19. % 70 maltodekstrin içeren mikroenkapsüle ürünün depolama süresince biyoaktif özelliklerindeki değişimler	163
Çizelge 4.20. % 80 maltodekstrin içeren mikroenkapsüle ürünün depolama süresince biyoaktif özelliklerindeki değişimler	164
Çizelge 4.21. % 90 maltodekstrin içeren mikroenkapsüle ürünün depolama süresince biyoaktif özelliklerindeki değişimler	164

Çizelge 4.22. %70 maltodestrin içeren mikroenkapsüle ürünün fenolik bileşiklerinin depolama stabilitesi.....	178
Çizelge 4.23. %80 maltodestrin içeren mikroenkapsüle ürünün fenolik bileşiklerinin depolama stabilitesi.....	179
Çizelge 4.24. %90 maltodestrin içeren mikroenkapsüle ürünün fenolik bileşiklerinin depolama stabilitesi.....	180



1. GİRİŞ

Diyetin bir parçası olarak, bazı meyvelerin tüketimi uzun vadede önemli fizyolojik etkilere sahiptir. Çok sayıda epidemiyolojik çalışma, meyve ve sebzeler açısından zengin bir diyetin, kalp-damar hastalıkları ve kanser gibi birçok kronik hastalık riskini azalttığını (Steinmetz ve Potter 1996; Wattenberg 1992) ve felç (Joshipura ve ark. 1999), kalp krizi (Duthie ve ark. 2003) hatta Alzheimer hastalığı (Dai ve ark. 2006) dahil olmak üzere çeşitli hastalıklara karşı koruyucu etkileri olduğunu göstermiştir. Farklı meyve türleri içinde, üzüksü meyvelere biyoaktif özellikleri nedeniyle büyük önem verilmektedir (Amakura ve ark. 2000). Son yıllarda bilimsel ilgi, antimutagenik, antienflamatuar ve antikarsinojenik aktivitelerinden dolayı insanlarda birçok hastalığa karşı koruyucu etkiler gösterdiği bildirilen üzüksü meyveler üzerine odaklanmıştır (Howell 2002). Üzüksü meyvelerin fitokimyasal içeriğinin ve bununla ilişkili olarak antioksidan aktivitelerinin, onların koruyucu etkilerine katkıda bulunduğu belirtilmiştir (Heinonen ve ark. 1998; Record ve ark. 2001). Bu meyvelerin kuvvetli antioksidan aktivitelerinin, fenolik madde kompozisyonundan özellikle de antosiyanin içeriğinden kaynaklandığı bildirilmektedir. Epidemiyolojik çalışmalarda antosiyanin tüketiminin kardiyovasküler hastalık, oksidatif stres ve diyabet riskini de önlediğini ifade edilmiştir (Zafra-Stone ve ark. 2007). Besleyici gıda bileşenlerine (vitamin, mineral, şeker, organik asit, diyet lif, doymamış yağ) ilave olarak (Belitz ve ark. 2004), üzüksü meyvelerin flavonoidler (antosiyanin, flavonol, flavanol) ve fenolik asitler (hidroksibenzoik asit ve hidrosinamik asit derivatları) gibi farklı fitokimyasal gruplar açısından iyi birer kaynak olduğu bildirilmektedir (Seeram ve ark. 2006). İçerdiği yüksek antosiyanin ve diğer fitokimyasallar açısından frenk üzümü de bu meyveler sınıfına girmektedir (Sojka ve ark. 2009).

Meyvelerin önerilen günlük alım miktarlarına rağmen tüketimi azdır. Bu nedenle, bitkisel kaynaklardan elde edilen fitokimyasallar ile güçlendirilmiş fonksiyonel gıda ürünleri geliştirilerek farklı gıdalar aracılığı ile bu bileşiklerin tüketicilere ulaştırılması ihtiyacı doğmuştur. Ayrıca, fenolik bileşiklerin alt grubu olan antosiyaninler, tüketicilerin doğal ve sağlıklı ürünlere karşı olan eğilimi ve sentetik olmayan katkı maddeleri tercih etmeleri sebebi ile sentetik gıda renklendiricilerinin yerini almaktadır (Fan ve ark. 2008). Genel olarak fitokimyasallar farklı meyvelerden farklı solvent ekstraksiyonu teknikleri kullanarak ekstrakte edilmekte ve fonksiyonel gıda ürünlerin bileşimine katılmaktadır.

Elde edilen bu ekstraktlar direkt olarak gıda formülasyonlarına katılabileceği gibi mikroenkapsüle toz şeklinde de gıda sistemlerine dahil edilebilmektedir. Mikroenkapsülasyon tekniği, endüstrinin ilgilendiği farklı bileşikler stabilize etmek için farklı sistemlerde uygulanmaktadır. Son yıllarda meyvelerden yüksek polifenol içerikli doğal ekstraktların enkapsülasyonu ile ilgili araştırmalara karşı gittikçe artan bir ilgi bulunmaktadır. Bu durum, ürünlerin tadını, kokusunu ve rengini değiştirmeden gıda katkı maddesi olarak antioksidanların kullanılmasına izin veren ve serbest radikallere ve dejeneratif hastalıklara karşı koruyucu etkilerini arttırmaya yönelik yeni beslenme önerilerine ulaşmak amacıyla ortaya çıkmıştır (Vidal Jiménez 2016). Günümüzde püskürterek kurutma gıda endüstrisinde polifenollerin mikroenkapsülasyonunda yaygın olarak kullanılan tekniklerden biridir (Augustin ve Hemar 2009; Desai ve Park 2005). Tolun ve ark. (2016) üzüm polifenollerini püskürtmeli kurutma tekniği ile enkapsüle ettikleri çalışmada optimum koşullarda elde ettikleri mikroenkapsüllerin, polifenoller bir çok gıda maddesine fonksiyonel bileşik olarak ilave edilebilme ve ayrıca endüstri/sağlık sektörü için çok büyük önemi olan depolama stabilitelerini arttırma potansiyeline sahip olduğunu belirtmişlerdir.

Literatürde yurdumuzda yetiştirilen frenk üzümünün kimyasal ve fonksiyonel özelliklerinin belirlenmesine yönelik yapılmış sınırlı sayıda çalışmaya rastlanmıştır olup, özellikle bu meyvelerin polifenol kompozisyonu, aroma bileşenleri ve diyet lif miktarları ile ilgili bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bu nedenle araştırmada öncelikle bu meyvelerin detaylı şekilde kimyasal ve biyoaktif özelliklerinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Böylece çeşit özellikleri belirlenerek üstün özelliklere sahip olan meyvelerin yetiştiriciliğinin teşvik edilmesi hedeflenmiştir. Ayrıca, yetiştirme koşulları açısından gereksinimleri az, kolaylıkla yetişen meyve türleri olmasına rağmen frenk üzümünün gıda sanayiinde kullanımlarının sınırlı olduğu görülmüş ve literatürde bu meyvelerin gıda sanayiinde katkı maddesi olarak kullanılabilme olanakları ile ilgili bir çalışmaya da rastlanmamıştır. Bu amaçla, analiz edilen çeşitler arasından belirlenen biyoaktif özellikler açısından en iyi özelliklere sahip frenk üzümü çeşidinden polifenolik ve antosiyanin bileşiklerin optimum koşullarda ekstrakte edilmesi, elde edilen ekstraktların; konsantre frenk üzümü ekstraktı ve püskürtmeli kurutucu yöntemi kullanılarak optimum çalışma koşullarında farklı maltodekstrin oranları ile kaplanarak 3 grup mikroenkapsüle toz ürün üretilmesi

planlanmıştır. Doğal renklendirici gıda katkı maddesi ve fonksiyonel ürünlerin geliştirilmesinde gıda bileşeni olarak üretilmesi planlanan konsantre ekstrakt ve mikroenkapsüle ürünlerin gıda sanayiinde kullanılması ile ürün çeşitliliğine katkı sağlanması, inovatif ürünlerin geliştirilmesinde üreticilere yol göstermesi ve tüketicilere daha sağlıklı ürünler sunulmasına katkı sağlanması amaçlanmıştır. Ayrıca elde edilen ürünlerin depolama stabilitelerinin araştırılması amacı ile 0, 4, 8 ve 12. aylarda biyoaktif özelliklerin değişiminin incelenmesi hedeflenmiştir.



2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Frenk üzümünün Özellikleri ve Kullanım Alanları

Botanik olarak, Grossulariaceae familyasına ait olan frenk üzümleri *Ribes* L. cinsi altında sınıflandırılmaktadır. *Ribes* cinsleri, ticari olarak en önemlileri siyah frenk üzümlerinin atası *Ribes nigrum* L. ve kırmızı ve beyaz frenk üzümlerinin atası *Ribes rubrum* L. olan 150'den fazla tür içermektedir (Djordjevic ve ark. 2014).

Frenk üzümü, ılıman bölgelerde ticari olarak üretilen meyvelerdir (Brennan 2008) ve üretimi çilekten sonra dünya üretiminde 2. sırada yer almaktadır (Ratundo ve ark. 1998). 2013 yılı verilerine göre, dünyada frenk üzümü üretimi yaklaşık 700 bin tondur. Frenk üzümünde üretimin büyük bölümü, Rusya ve Polanya'da gerçekleşmektedir (FAO, 2015). Frenk üzümü gen kaynağı bölgelerinden birisi de Türkiye'dir. Ancak, yetiştirme koşulları açısından makul gereksinimleri olan, dayanıklı meyveler olmasına rağmen, ülkemizde yetiştiriciliği yaygın olmayan bu meyvelerin üretim miktarının yaklaşık 10 ton olduğu tahmin edilmektedir ve yetiştirilen çeşitler de yurt dışından getirilen çeşitlerden oluşmaktadır.

Frenk üzümünün anavatanı kuzey yarım kürenin ılıman bölgeleridir ve özellikle Kuzey Amerika, Avrasya ve And dağları geniş bir çeşit zenginliğine sahiptir. Kırmızı frenk üzümü ve beyaz frenk üzümlerinin anavatanının Avrupa, Asya ve Kuzey Amerika olduğu belirtilmiştir (Luksaa ve ark. 2018). Türkiye'de ise kuzey bölgelerde Artvin ilinden Çanakkale'ye kadar Bursa ilini de içine alan 1000 metrenin üstündeki alanlarda doğal yayılış göstermekte olup, Orta ve Doğu Anadolu'nun ise 3000 metreye kadarki nemli bölgelerinde görülebilmektedir (Işık ve ark. 2001; Onur 2006). Yetiştigi bölgelerde yeterli yağış ve nem olması durumunda sulama yapmadan yetiştirilebilen bir türdür (Brennan 2008). Diğer meyveler ile karşılaştırıldığında frenk üzümü yetiştirme koşulları açısından gereksinimleri makul, yatırım ve kar açısından hızlı dönüşü olan bir meyvedir (Hayden ve ark. 1987; Erenoğlu ve Öztürk 2002).

Son zamanlarda, gıda, nötrostatik ve eczacılık endüstrisinin ilgi alanında fenolik bileşenlere yönelik araştırmalar bulunmaktadır (Manach ve ark. 2004; Scalbert ve ark. 2005). Antioksidan, antienflamatuar, antibakteriyel ve antiviral fonksiyonlar dahil olmak üzere yüksek biyolojik aktivite spektrumuna sahip olan fenolik bileşikler, çok miktarda ve yaygın olarak bulunan bitki metabolitleridir ve insan beslenmesinin ayrılmaz bir parçasıdır (Bennick 2002; Haslam 1996; Quideau ve Feldman 1996). Literatürde frenk üzümünün yüksek miktarda biyoaktif bileşik ve antioksidan madde içeriği nedeniyle insan sağlığına faydalı etkiye sahip olduğu (Godevac ve ark, 2011) ve bu meyvelerinin yüzyıllardır gıda, içecek aynı zamanda ilaç olarak kullanıldığı, özellikle siyah frenk üzümü meyve ve yapraklarının Asya ve Avrupa geleneksel tıbbında birçok hastalığın tedavisinde kullanıldığı belirtilmiştir (Declume 1989; Suzutani ve ark. 2003). Luksaa ve ark. (2018), kırmızı frenk üzümünün (*Ribes rubrum* L.) genellikle gıda ve içecek üretimleri için yetiştirildiklerini, Kahkonen ve ark. (2003); Szajdek ve Borowska, (2008) frenk üzümünün meyve suyu, şarap, reçel ve gıda renklendiricisi gibi birçok ürün üretiminde kullanıldıklarını ifade etmişlerdir.

Frenk üzümünün diğer üzünsü meyveler ile karşılaştırıldığında C vitamini içeriklerinin de oldukça yüksek (Benvenuti ve ark. 2004; Cioinea ve ark. 2009), özellikle siyah frenk üzümünün 50- 280 mg/100 g arası değişen miktarlarda askorbik asit içeriğine sahip olduğu bildirilmiştir (Hummer ve Barney, 2002; Nour ve ark. 2011). Ayrıca, bu meyvelerin potasyum, organik asitler, polifenollerce zengin olduğu, immün sistemi güçlendirdiği, kalp krizi ve kanser riskini azalttığı belirtilmiştir (Mikulic-Petkovsek ve ark. 2012; Wojdyło ve ark. 2013).

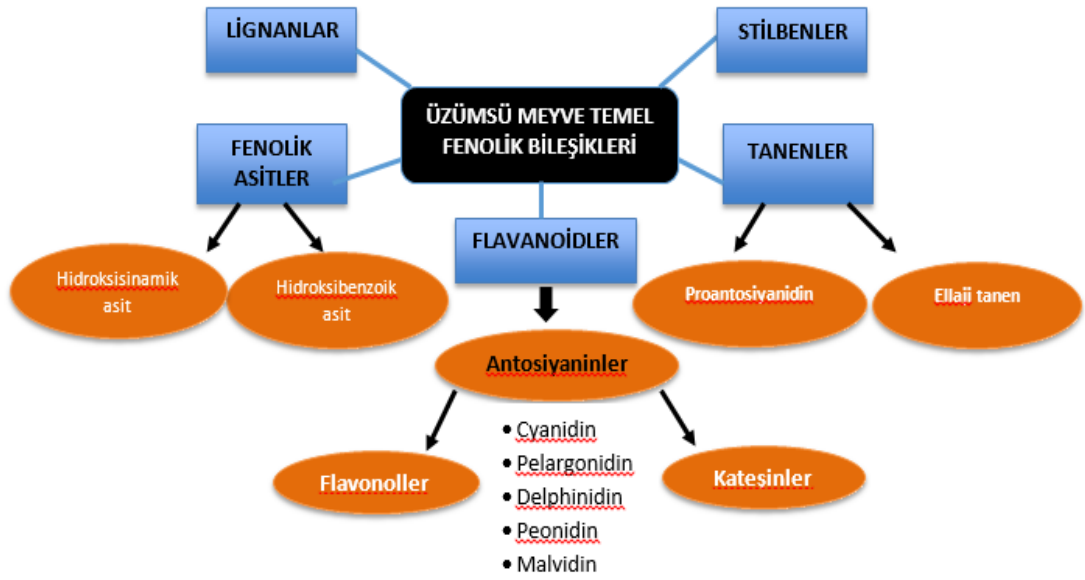
2.2. Frenk Üzümünün Biyoaktif Bileşikleri ve Sağlık Üzerine Etkileri

Polifenoller, bitkilerin büyüme, üreme ve patojenik durumlara, yırtıcı hayvanlara ve ultraviyole radyasyona karşı savunma sağlama gibi farklı fizyolojik fonksiyonlarda görev alan ikincil metabolitlerinin temel sınıfıdır. İkincil metabolitler kuraklık, UV radyasyonu, patojen ve kuraklık gibi farklı stres koşullarına karşı bitki adaptasyonu ve savunmasında önemli rol oynamaktadırlar (Dietrich ve ark. 2004; Szajdek ve Borowska 2008). Fenolik bileşiklerin kimyasal yapısı hidroksil gruplar ile birlikte bir veya daha fazla aromatik halka içermesi ile tanımlanmaktadır (Jimenez-Garcia 2013).

Castrejón ve ark. (2008), üzüksü meyvelerin fenolik bileşik miktarlarının çeşit, tarımsal uygulama, iklim faktörleri, olgunluk durumu, hasat zamanı, depolama koşulları ve hasat sonrası gibi uygulamalara göre değişiklik gösterebileceğini, Ordoñez ve ark. (2006) ve Heinonen (2007), bu bileşiklerin seviyelerinin, aynı bitki türleri içinde ve hatta çimlenmeyi, büyümeyi ve mahsul kalitesini etkileyen genetik ve çevresel faktörler nedeniyle çeşitler arasında bile büyük farklılıklar gösterebileceğini belirtmiştir. Gaysinsky ve ark. (2008), yapılarına bağlı olarak, polifenollerin flavonoidler (flavanonlar, flavonlar, izoflavonlar, flavonoller, flavan-3-oller, proantosiyanidinler, antosiyaninler) ve nonflavonoidler (hidroksisinnamik asit, hidroliz edilebilir tannenler, hidroksibenzoik asitler ve stilbenler) olarak 2 grup olarak sınıflandırılabilceğini ifade etmişlerdir.

Üzüksü meyvelerde yapılan çalışmalar, meyvelerdeki biyoaktif bileşiklerin, antioksidan, antimikrobiyal, antienflamatuar, antikanser ve kardiyoprotektif dahil olmak üzere çok çeşitli biyolojik etkiler gösterdiğini doğrulamıştır (Bomser ve ark. 1996; Heinonen ve ark. 1998). Koyu renkli üzüksü meyvelerinin koruyucu etkilerinin, kabuk kısmında yoğunlaşmış ve meyvelerin mavi, kırmızı ve mor renklerinden sorumlu olan çoğunlukla flavonoidler ve antosiyaninlerden oluşan fenolik bileşiklerden kaynaklandığı belirtilmiştir (Mazza 2000; Katsube ve ark. 2003).

Vittoria ve ark. (2018), üzüksü meyvelerin fenolik bileşiklerinin antosiyaninler, fenolik asitler (hidroksisinnamik asitler, hidroksibenzoik asitler), proantosiyanidinler, flavonoller, lignanlar, stilbenler ve ellajitanenlerden oluştuğunu ifade etmişlerdir (Şekil 2.1).



Şekil 2.1. Üzümsü meyvelerin temel fenolik bileşikleri (Vittoria ve ark. 2018).

Üzümsü meyveler grubuna dahil olan frenk üzümünün de flavonoidler, özellikle antosiyaninler, flavonlar ve diğer polifenolik bileşiklerin önemli kaynaklarından biri olduğu (Tabart ve ark. 2006; Djordjevic ve ark. 2010; Milivojevic ve ark. 2012) ve buna bağlı olarak yüksek miktarda biyoaktif bileşik ve antioksidan içeriğine sahip oldukları belirtilmiştir (Godevac ve ark. 2011). Slimstad ve Solheim (2002); Anttonen ve Karjalainen (2006); Gopalan ve ark. (2012); frenk üzümünün fenolik bileşiklerinin fenolik asitler, flavonoller, proantosiyandınlar ve baskın grup olarak antosiyaninlerden oluştuğunu ifade etmişlerdir. Çizelge 1’ de çeşitli araştırmalarda kırmızı frenk üzümünde, siyah frenk üzümünde ve frenk ve bektaş üzümünün melezlenmesi ile edilen bir çeşit olan ‘Jostaberry’ meyvesinde tespit edilen bazı fenolik bileşik kompozisyonları gösterilmiştir.

Çizelge 2.1. Frenk üzümünde tespit edilen temel fenolik bileşikler

	Fenolik asitler	Flavanoller (kateşinler)	Antosiyaninler	Flavonoller	Referanslar
Kırmızı frenk üzümü	p-Coumaric acid Caffeic acid Ferulic acid p-Hydroxybenzoic a. Gallic acid Ellagic acid	(+)-Catechin Epigallokateşin	Cyanidin-3-O-(2"-xyloside) rutinoside Cyanidin-3-sambubioside Cyanidin-3-rutinoside cyanidin-3-glucosylrutinoside cyanidin-3-sophoroside	Quercetin glucoside Quercetin rutinoside Quercetin rhamnoside Myricetin glucoside Myricetin rutinoside Kaempferol galactoside Kaempferol rutinoside Kaempferol glucoside Rutin Quercetin Kaempferol	Mikulic-Petkovsek ve ark. 2012 Mikulic-Petkovsek ve ark.2015 Hakkinen ve ark. 1999 Ogawa ve ark. 2008 Wu ve ark. 2004 Borges ve ark. 2010 Maatta ve ark. 2003 Gavrilova ve ark. 2011 Mattila ve ark. 2016
Siyah frenk üzümü	p-coumaric acid caffeic acid ellagic acid Ferulic acid p-Hydroxybenzoic a. Gallic acid Neochlorogenic acid Protocatechuic acid Vanillic acid Salicylic acid	Epicatechin (+)-Catechin epigallocatechin epigallocatechin gallate, epicatechin gallate gallocatechin	Cyanidin-3-glucoside, cyanidin- 3-rutinoside, delphinidin-3-glucoside, delphinidin-3-rutinoside, peonidin-3-rutinoside, peonidin 3 glucoside malvidin-3-rutinoside Delphinidin-3-rutinoside Pelargonidin 3 rutinoside Petunidin 3 rutinoside Petunidin 3 glucoside	Quercetin galactoside Quercetin glucoside Quercetin rutinoside Myricetin galactoside Myricetin glucoside Myricetin rutinoside Kaempferol rutinoside Isorhamnetin rutinoside Kaempferol glucoside Kaempferol galactoside Rutin Myricetin Quercetin Kaempferol	Mikulic-Petkovsek ve ark. 2012 Mikulic-Petkovsek ve ark. 2015 Mikulic-Petkovsek ve ark. 2013 Hakkinen ve Törrönen 2000 Jimenez-Garcia ve ark. 2013 Jia ve ark. 2012 Nour ve ark, 2013 Hakkinen ve ark. 1999 Cantos ve ark. 2002 Zeng ve ark. 2015 Gavrilova ve ark. 2011 Bakowska-Barczak ve Kolodziejczyk 2011 Russell ve ark. 2009 Mattila ve ark. 2016
Jostaberry				Quercetin galactoside Quercetin glucoside Quercetin rutinoside Quercetin xyloside Myricetin glucoside Myricetin rutinoside Kaempferol rutinoside Kaempferol glucoside Isorhamnetin rutinoside	Mikulic-Petkovsek ve ark. 2012; Mikulic-Petkovsek ve ark.2015.

Geniş preklinik araştırmalar ve epidemiyolojik veriler, bitki polifenollerinin insanlarda kemopreventif ve anti-kanser ajanları gibi davranarak bazı kanserlerin ilerlemesini yavaşlatabildiğini, kardiyovasküler hastalık, nörodejeneratif hastalıklar, diyabet veya osteoporoz risklerini azaltabileceğini ileri sürmektedir (Arts ve Hollman, 2005; Scalbert, Johnson ve Saltmarsh 2005; Scalbert, Manach ve ark. 2005; Surh 2003).

Amakura ve ark. (2000), siyah frenk üzümü ekstraktlarının 9 üzünsü meyve çeşidi arasında en güçlü ikinci radikal temizleyici olduğunu tespit etmişlerdir.

Pantelidis ve ark. (2007), bazı kırmızı frenk üzümü çeşitlerinin antioksidan kapasite, toplam fenol, toplam antosiyanin ve askorbik asit içeriklerini incelemişler ve en yüksek askorbik asit içeriğini(40.0 mg/100 g) Rovada çeşidi kırmızı frenk üzümünde tespit etmişlerdir.

Denev ve ark. (2010), katı faz ekstraksiyonu ile elde ettikleri antosiyanince zengin siyah Frenk üzümü ekstraktlarının antosiyanin içeriğini 158.0 mg/g, toplam polifenol miktarını 239 mg/g, sitrik asit miktarını 421 mg/g, ORAC 3949 μ mol TE/g, TRAP 2132 μ mol TE/g, HORAC 874 μ mol GAE/g olarak rapor etmişlerdir.

Žegarac ve şamec (2011), Hırvatistan’da yapmış oldukları bir çalışmada kırmızı frenk üzümünün 4 $^{\circ}$ C ve 25 $^{\circ}$ C depolama sıcaklıklarında antioksidan stabilitelerini incelemişlerdir. Kırmızı frenk üzümünün başlangıç toplam fenol içeriğini 322.40 mg GAE/100 g, toplam flavonoid içeriğini 92.11 mg KE/100 g, toplam antosiyanin miktarını 23.62 mg cyn-3-glu/100 g olarak belirlemişlerdir.

Jia ve ark. (2012), hazırladıkları siyah frenk üzümü ekstraktlarının antioksidan aktivitelerine ve ekstraktların gastrik kanser hücreleri üstüne ihhibitör etkilerini araştırmışlardır. Ekstraktların fenolik bileşik miktarının(12.2 mg/ml) oldukça yüksek olduğu tespit edilmiştir. Bulgular siyah frenk üzümünün gastrik kanser riskinde azalmaya neden olabileceğini göstermiştir.

Tabart ve ark. (2012), siyah frenk üzümü ekstraktlarının antioksidan ve antienflamatuar etkilerini araştırdıkları çalışmada toplam fenol miktarını 21.25 mg KAE/ g, TEAC

değerini 21.9 mg TE/g, DPPH değerini 25.0 mg TE/g, ORAC değerini 34.5 mg TE/g olarak rapor etmişlerdir.

Organik olarak yetiştirilen frenk üzümü çeşitlerinin, toplam fenolik madde içeriğinin 3048.58-5435.01 µg GAE/g; toplam antosiyanin miktarının 110.63-686.50 µg siy-3-gl/g ta; askorbik asit içeriğinin 15.50- 37.36 mg/100ml; antioksidan kapasitelerinin ise, FRAP 9.35-13.72 µmol TE/g ta ve TEAC 10.58-20.13 µmol TE/g olduğu ifade edilmiştir (Çelik 2012).

Contessa ve ark. (2013), İtalya’da siyah frenk üzümü, beyaz frenk üzümü ve beктаşi üzümünde yapmış oldukları bir çalışmada meyvelerin toplam antioksidan kapasite, toplam fenolik ve toplam antosiyanin içeriğini incelemişlerdir. En yüksek toplam fenol (493.39 mg GAE/100g) ve toplam antosiyanin (224.79 mg cyn-3 glu/100g) içeriğine siyah frenk üzümünde rastlanırken, toplam antioksidan kapasite (FRAP) 85.97 mmol Fe⁺² /kg olarak beyaz frenk üzümünde tespit edilmiştir.

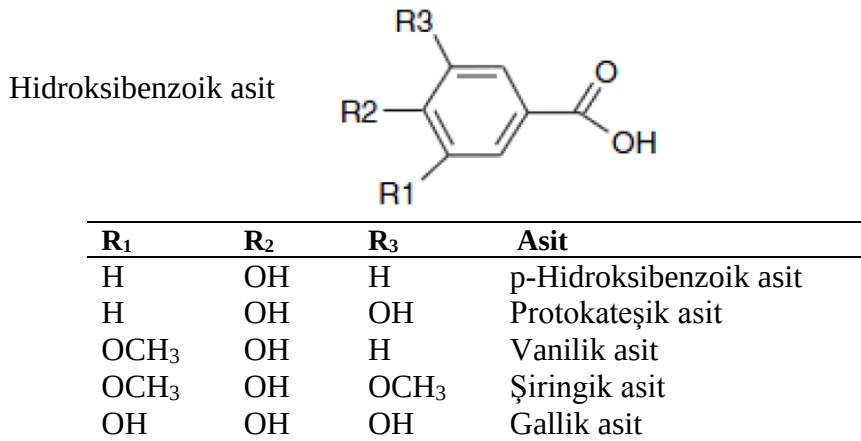
Djordjevic ve ark. (2014), Sırbistan’ da yetiştirilen 13 siyah, 11 kırmızı, 5 beyaz Avrupa frenk üzümü çeşitlerinin biyokimyasal karakterizasyonunu yaptıkları çalışmada siyah frenk üzümleri arasında en yüksek toplam fenol içeriği (251.9 mg GAE/100 g) ve toplam antosiyanin (100.3 mg/ 100 g) ile en iyi özellikleri Ben Lomond, Malling Juel, Ometa ve Tsema çeşitlerinin gösterdiğini tespit etmişlerdir.

Mikulic-Petkovsek ve ark. (2015), kırmızı, beyaz ve siyah frenk üzümünün 3 farklı olgunluk döneminde fenolik bileşik içeriklerinde meydana gelen değişimleri incelemişlerdir. Meyve olgunlaşma süreci boyunca siyah frenk üzümünün önemli miktarda hidroksisinamik asit, ellajik asit ve flavonollerini biriktirme eğiliminde olduğu, diğer yandan kırmızı ve beyaz frenk üzümünde hidroksisinamik asit miktarında olgunlaşma dönemi boyunca azaldığı fakat flavonol içeriğinin oldukça stabil kaldığı görülmüştür. Tüm meyvelerin antosiyanin miktarlarında olgunlaşma dönemi boyunca artış olduğu tespit edilmiştir. Bulgular doğrultusunda tamamen olgunlaşmış meyvelerin fonksiyonel gıda ürünleri için potansiyel kaynak olarak kullanılabileceği öngörülmüştür.

2.2.1. Frenk üzümünün fenolik asitleri

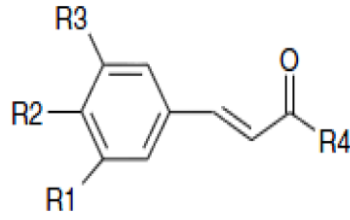
Yapılan araştırmalarda fenolik asitlerin insan sağlığı üzerine antioksidan (Frankel ve ark. 1993; Rice-Evans ve ark. 1996) ve antikanserojen (Strube ve ark. 1993) etkileri olduğu ileri sürülmüştür. Slimestad ve ark. (2005), üzüksü meyvelerin temel fenolik asitlerinin sinnamik asit ve benzoik asit derivatları olduğunu belirtmiştir. Zadernowski ve ark. (2005), bu bileşiklerin çoğunlukla esterlere veya glikozitlere bağılı olarak bulunduğunu ve p- hidroksibenzoik asit, salisilik asit, gallik asit ve ellajik asit gibi benzoik asit derivatlarının üzüksü meyvelerde tespit edildiğini ifade etmişlerdir. Hidroksisinnamik ve hidroksibenzoik asitler olarak gruplandırılan (Vittoria ve ark. 2018) üzüksü meyvelere ait bazı fenolik asitlerin kimyasal yapıları Şekil 2.2, Şekil 2.3 ve Şekil 2.4'te verilmiştir (Howard ve Hager 2007; Russell ve ark. 2009; Sethiya ve ark. 2014).

Törrönen ve ark. (1997), Finlandiya'da yetiştirilen yabani ve kültüre alınmış dondurarak kurutulmuş siyah, yeşil, kırmızı ve beyaz frenk üzümünün fenolik asit içeriğini inceledikleri çalışmada siyah ve kırmızı frenk üzümünün hemen hemen eşit düzeyde hidrosinamik asit içerdiklerini, beyaz ve yeşil frenk üzümünün fenolik asit içeriklerinin daha yüksek olduğunu rapor etmişlerdir.



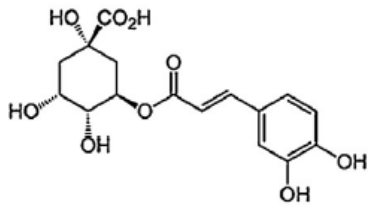
Şekil 2.2. Bazı hidroksibenzoik asitlerin kimyasal yapıları (Howard ve Hager 2007)

Hidroksisinamik asit

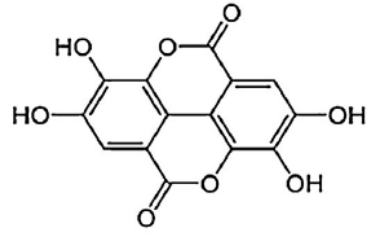


R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Asit
OH	H	H	OH	m-kumarik asit
H	OH	H	OH	p-kumarik asit
H	OH	OH	OH	Kafeik asit
OCH ₃	OH	H	OH	Ferulik asit
OCH ₃	OH	OCH ₃	OH	Sinamik asit
H	OH	OH	Quinik asit	Kaffeoilquinik asit
OH	H	H	Quinik asit	Kumarilquinik asit

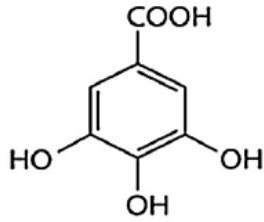
Şekil 2.3. Bazı hidroksisinamik asitlerin kimyasal yapıları (Howard ve Hager 2007)



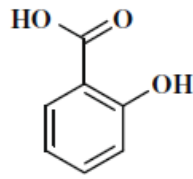
Chlorogenic acid



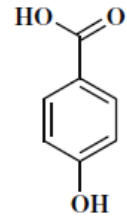
Ellagic acid



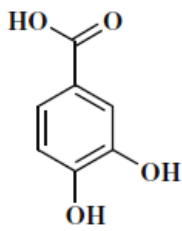
Gallic acid



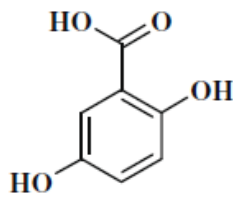
Salicylic acid



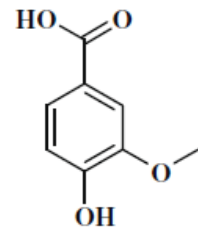
p-hydroxybenzoic acid



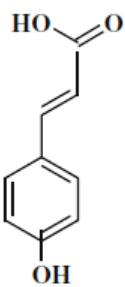
Protocatechuic acid



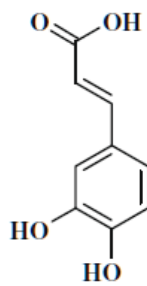
Gentisic acid



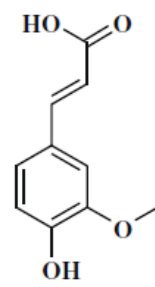
Vanillic acid



p-coumaric acid



Caffeic acid



Ferulic acid

Şekil 2.4. Fenolik asitlerin kimyasal yapıları (Russell ve ark.2009; Sethiya ve ark. 2014)

Hakkinen ve ark. (1999), HPLC-PDA ile frenk üzümünün fenolik asitlerini inceledikleri çalışmada yeşil frenk üzümünde kafeik asit (% 34)'in, beyaz frenk üzümünde ise hidroksibenzoik asitin baskın olduğunu (% 54); Hakkinen ve Törrönen (2000), siyah frenk üzümü meyvelerinde yüksek miktarda p-kumarik ve kafeik asit bulunduğunu ifade etmişlerdir.

Russell ve ark. (2009), bektaşı üzümü ve siyah frenk üzümü fenolik asitlerini HPLC-UV ile inceledikleri çalışmalarında iki meyve çeşidinin fenolik bileşim açısından benzerlik göstermesine rağmen siyah frenk üzümünün konjuge gallik asitçe, bektaşı üzümünün ise konjuge p-kumarik asit (% 31) zengin olduğunu ifade etmişler ve siyah frenk üzümde serbest salisilik asit miktarını 62.09 mg/kg, p-kumarik asit miktarını ise 19,83 mg/kg olarak tespit etmişlerdir.

Milivojevic ve ark. (2012), hidroksisinnamik asitlerin frenk üzümünde oldukça yaygın olduğunu belirtmişlerdir. Rommel ve Wrolstad (1993), hidroksibenzoik asitlerden ellajik asit bileşiğinin ise bitki ve meyvelerde serbest asidik formda, çeşitli şekerler ile glikozit formda veya basit ve kompleks ellajitanenler gibi farklı formlarda bulunduğu ifade etmişlerdir.

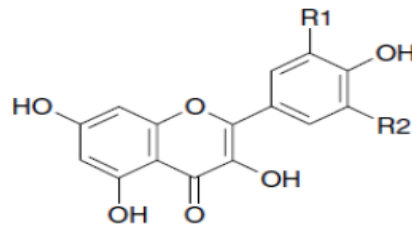
Mikulic-Petkovsek ve ark. (2015), siyah frenk üzümünde üç farklı olgunluk döneminde tespit ettikleri ellajik asit (hidroksibenzoik asit) miktarının Rosenthal çeşidi için 62.17-118.39 mg/kg aralığında değiştiğini, olgunlaşma boyunca ellajik asit miktarının arttığını ve olgunlaşmanın ellajik asit birikimi üzerine önemli etkisinin olduğunu belirtmişlerdir. Ayrıca, siyah frenk üzümünün ve jostaberry meyvesinin olgunlaşma periyodu boyunca önemli miktarda hidroksisinnamik asitleri biriktirme eğilimlerinde olduğunu ifade etmişlerdir. Benzer sonuç, üzümde olgunlaşma ilerledikçe ellajik asit derivatlarının arttığını belirten Lee ve Talcott (2004) tarafından da rapor edilmiştir.

2.2.2. Frenk üzümünün flavonol bileşikleri

Üzümsü meyveler, quersetin, mirisetin, kamferol ve bunların derivatları gibi sağlığa faydalı etkileri olan flavonol içerikleri ile bilinmektedirler (Hollman ve Katan 1999). Şekil 2.5 ve Şekil 2.6' da bazı flavonol bileşiklerinin kimyasal yapısı gösterilmiştir.

Literatürde, üzüksü meyve flavonol içeriklerinin analiz edilen üzüksü meyve çeşitlerine, yetiştirme koşullarına ve uygulanan metodolojik yonteme bağlı olarak çok değişken olduğu bildirilmiştir (Mikulic-Petkovsek ve ark. 2012).

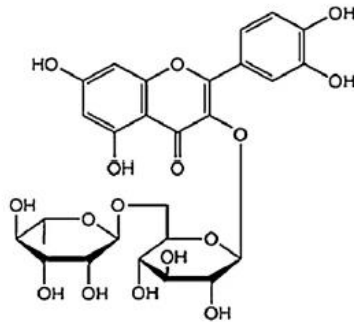
Karjalainen ve ark. (2009), Mattila ve ark. (2011) ve Zheng ve ark. (2012) siyah frenk üzümünün, ilek ve ahududu gibi diğer üzüksü meyveler ile kıyaslandığında özellikle flavonoller gibi birçok polifenolik bileşiklerin önemli bir kaynağı olduğunu ifade etmişlerdir.



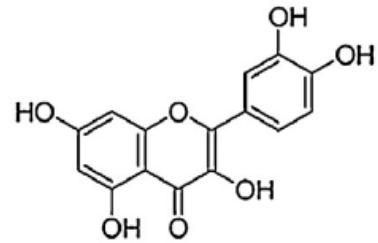
Flavonol

R ₁	R ₂	Flavonol
H	H	Kaempferol
OH	H	Quercetin
OH	OH	Myricetin
OCH ₃	H	Isorhamnetin
OCH ₃	OCH ₃	Syringetin

şekil 2.5. Bazı flavonol bileşiklerinin kimyasal yapısı (Howard and Hager 2007)



Rutin



Quercetin

şekil 2.6. Rutin ve quercetin bileşiklerinin kimyasal yapıları (Sethiya ve ark. 2014)

Hakkinen ve ark. (1999), HPLC-PDA ile frenk üzümünün flavonoid miktarlarını inceledikleri çalışmada araştırdıkları toplam fenolik bileşikler içerisinde flavonollerin siyah ve kırmızı frenk üzümünde baskın olduğunu (% 44-67) ve quersetinin temel fenolik bileşik olduğunu (% 29.8-46.3) belirtmişlerdir.

Gavrilova ve ark. (2011), incelenen flavonol bileşiklerinden kırmızı frenk üzümünde sadece rutin, buna karşılık siyah frenk üzümü ekstraktlarında mirisetin ve quersetin rutinozidlerinin tespit edildiğini bildirmişlerdir.

Mikulic-Petkovsek ve ark. (2012), Slovenya’da kırmızı, siyah, beyaz frenk üzümünde HPLC-PDA/MS flavonol glikozitlerin belirlendiği çalışmada, siyah frenk üzümünde toplam flavonol miktarını 204 mg/kg olarak belirlerken, en düşük miktarı flavonol içeriğini 4.5 mg/kg ile beyaz frenk üzümünde tespit etmişlerdir. Kamferol-3 galaktozid miktarı 63.6 mg/kg, kamferol-3 rutinozid 70.4 mg/kg, mirisetin-3 glikozit 12.8 mg/kg, mirisetin-3 rutinozid 14.7 mg/kg olarak en yüksek siyah frenk üzümünde tespit etmişlerdir.

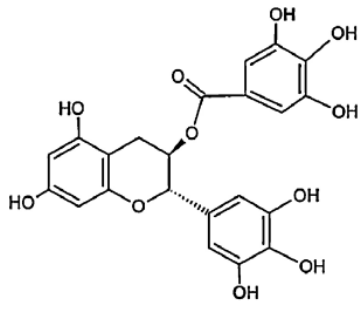
Mikulic-Petkovsek ve ark. (2015), Ribes cinsi meyvelerde yaptıkları bir araştırmada analiz edilen toplam fenolik bileşikler içerisinde siyah frenk üzümünde flavonoller % 2-6 arasında, jostaberry türünde % 5-11, kırmızı frenk üzümünde % 3-15, bektaşi üzümünde % 1-5, beyaz frenk üzümünde % 10-25 oranlarında tespit etmişlerdir. Meyvelerde tespit edilen temel flavonol bileşiklerinin quersetin-3-rutinozid (1-47 mg/kg), mirisetin-3-rutinozid (10-57 mg/kg) ve quersetin-3-glikozit (14-29 mg/kg) olduğunu belirtmişlerdir.

Mattila ve ark. (2016), Finlandiya’da yetiştirilen 32 çeşit siyah frenk üzümünde flavonol içeriklerinin 9.6-21.6 mg/100 g TA (43.6-89.9 mg/100 g kuru madde) arasında değiştiğini ve bu değişimin istatistiksel olarak önemli olduğunu ifade etmişlerdir ($p < 0.001$).

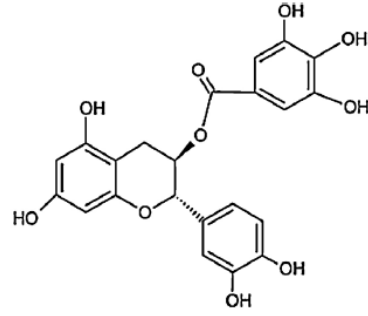
2.2.3. Frenk üzümünün flavanol (kateşin) bileşikleri

Kateşinler, çeşitli meyve ve sebzelerde yüksek konsantrasyonlarda bulunan flavonoid sınıfına ait polifenolik bileşiklerin bir grubudur (Gadkari ve Balaraman 2015). Şekil 2.7’ de kimyasal yapıları ile birlikte bazı önemli kateşin bileşikleri gösterilmiştir (Gramza ve Korczak 2005; Dwight ve ark. 2007; Kumar ve ark. 2013). Kateşinler iki aromatik halka ve birkaç hidroksil grup içermekte ve serbest kateşinler ve esterlenmiş kateşinler olmak üzere temelde iki gruba ayrılmaktadırlar. Kateşin, gallokateşin, epikateşin, epigallokateşin esterleşmezken, esterleştirilmiş kateşinler epigallokateşin gallat, epikateşin gallat, gallokateşin gallat ve kateşin gallattır (Gadkari ve Balaraman 2015). Kateşinler genel olarak acı ve buruk tada sahip renksiz kristallin maddelerdir. Su ve metanol gibi polar çözücülerde kolaylıkla çözünbilme özelliğine sahiptirler. Kateşinlerin çözünürlüğü; ekstraksiyon süresi, sıcaklığı ve ekstraksiyonda kullanılan çözücünün cinsine bağlıdır (Sekiya ve ark. 1984; Yamamoto 1997; Ho ve ark. 2009).

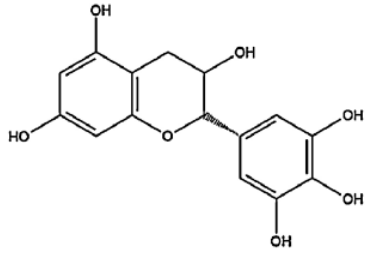
Kateşinlerin beslenme için mutlak gerekli olmasa da, çeşitli hastalıkları önleyerek insan sağlığının iyileştirilmesine yardımcı olduğu belirtilmiştir. Birçok araştırma makalesi, *in-vitro* çalışmalarda kateşinlerin dejeneratif hastalıklara karşı koruma etkisi gösterdiğini ve kateşin alımı ile koroner kalp hastalığı mortalite riski arasında güçlü bir ters ilişki olduğunu göstermiştir (Stein ve ark. 1999; Wollny ve ark. 1999). Ayrıca, epigallokateşin gallatın kanserojen bileşiklere karşı önemli antioksidan aktivitesinin olduğu bildirilmiştir (Huang ve ark. 1997).



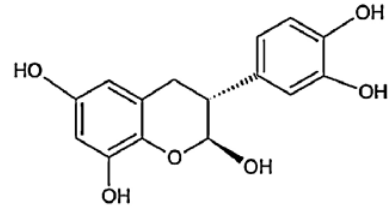
(-)- Galkateşin gallat



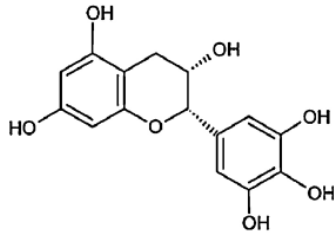
(-)- Kateşin gallat



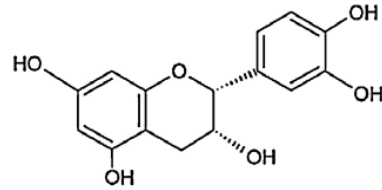
(+)- Galkateşin



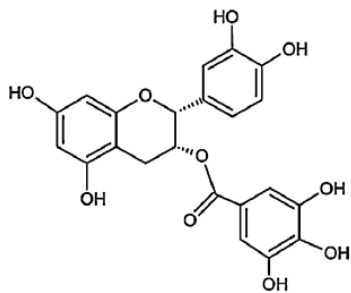
(+)- Kateşin



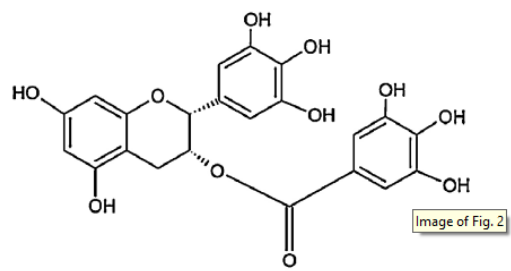
(-)- Epigalkateşin



(-)- Epikateşin



(-)- Epikateşin gallat



(-)- Epigalkateşin gallat

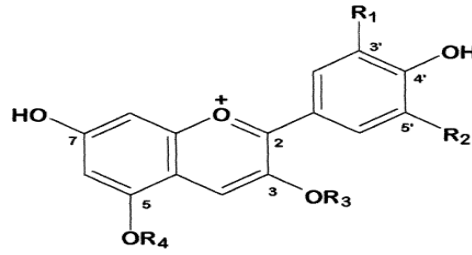
Şekil 2.7. Bazı önemli kateşin bileşiklerinin kimyasal yapıları (Gramza ve Korczak 2005; Dwight ve ark. 2007; Kumar ve ark. 2013)

2.2.4. Frenk zmnn antosiyanin bileşikleri

Antosiyaninler fenolik bileşiklerin flavonoid grubunda yer almaktadırlar ve meyvelere kendine özgü, menekşe, kırmızı, mor ve maviye kadar geniş aralıktaki renkleri veren ve suda çözünen pigment grubunun adıdır (Chandra ve ark. 2001, Blando ve ark. 2004).

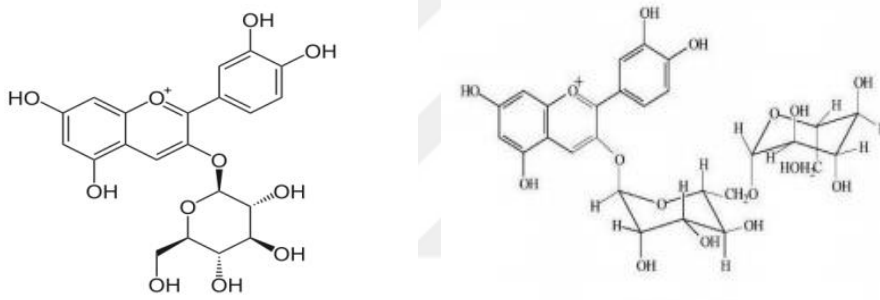
Antosiyaninler kimyasal olarak glikozit yapıdadırlar. Glikozidin aglikon kısmına genel olarak antosiyanidin denilmektedir ve antosiyanidinlere farklı sakkaritlerin glikozidik olarak bağlanması ile farklı antosiyaninler oluşmaktadır (Mazza ve Miniati 1993; Clifford 2000).

Literatürde, zms meyvelerde en sık görülen antosiyanidinlerin; siyanidin, delphinidin, petunidin, peonidin, pelargonidin ve malvidin olduğu, galaktoz, glukoz, arabinoz, ksiloz ve ramnozun mono-, di- veya trisakkarit formlarında antosiyanidinlere bağlanan en yaygın şekerler olduğu (Latti ve ark. 2009) bildirilmiştir. Belirtilen bu şekerler, genellikle antosiyanidinin 3 pozisyonunda ki, ek şeker grupları bulunduğunda ise, 5 ve/veya 7 pozisyonlarında ki hidroksil gruplarına bağlı bulunduğu ifade edilmiştir (Escribano-Bailon ve ark. 2004). Çizelge 2.2’de frenk üzümlerinde en yaygın olarak bulunan antosiyanin bileşikleri gösterilmiştir. Gıdalarda bulunan başlıca antosiyanidinlerin kimyasal yapısı ve yapıya bağlı gruplar şekil 2.8’ de verilmiştir (Goiffon ve ark. 1999). Örneğin siyanidinin 3. pozisyonuna bir glukoz molekülünün bağlanmasıyla, doğada en yaygın olarak bulunan, kimyasal yapısı şekil 2.9’ deki gibi gösterilen (Anonymous 2009), siyanidin 3-glukozit oluşmaktadır (Cemeroğlu ve ark. 2004).



R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Aglikon
H	H	H/Sugar	H/Sugar	Pelargonidin
OH	H	H/Sugar	H/Sugar	Cyanidin
OCH ₃	H	H/Sugar	H/Sugar	Peonidin
OH	OH	H/Sugar	H/Sugar	Delphinidin
OCH ₃	OH	H/Sugar	H/Sugar	Petunidin
OCH ₃	OCH ₃	H/Sugar	H/Sugar	Malvidin

Şekil 2.8. Antosiyanidinlerin kimyasal yapıları ve yapıya bağlanan gruplar (Goiffon ve ark. 1999).



Şekil 2.9. Siyanidin-3-glukozit yapısı ve siyanidin-3-rutinozit yapısı (Şimunić ve ark. 2005; Anonymous 2009)

Çizelge 2.2. Frenk üzümünün temel antosiyanin bileşikleri

Temel antosiyanin bileşikleri		Referans
Kırmızı frenk üzümü	Cyanidin-3-O-(2''-xyloside) rutinoside	Ogawa ve ark. 2008;
	Cyanidin-3-sambubioside	Wu ve ark. 2004;
	Cyanidin-3-rutinoside	Borges ve ark. 2010;
Siyah frenk üzümü	Delphinidin-3-rutinoside	Maatta ve ark. 2003.
	Cyanidin-3-rutinoside	Goiffon ve ark. 1991;
	Delphinidin-3-glucoside	Slimestad ve Solheim
	Cyanidin-3-glucoside	2002; Bordonaba ve Terry
		2008; Määttä ve ark. 2003;
		Rubinskiene ve ark. 2005
		Giné Bordonaba ve Terry
		2008; Anttonen ve
		Karjalainen 2006
		Mattila ve ark. 2016

Goiffon ve ark. (1999) yaptıkları bir çalışmada 3 çeşit siyah frenk üzümünün cyanidin-3-glucoside (% 4-7), cyanidin-3-rutinoside (% 29-39), delphinidin-3-glucoside (% 14-16) ve delphinidin-3-rutinoside (% 41-52) olmak üzere 4 farklı antosiyanin bileşiğini benzer miktarlarda içerdiklerini tespit etmişlerdir.

Slimestad ve Solheim (2002), siyah frenk üzümü antosiyanin profillerini inceledikleri araştırmada delfinidin-3 glikozitin en çok bulunan antosiyanin olduğunu ve meyvelerin yüksek miktarlarda antosiyanin içeriğine (250 mg/100g) sahip olduğunu rapor etmişlerdir.

Veberic ve ark. (2015), Slovenya’da yapmış oldukları bir çalışmada yabani ve kültüre alınmış siyah frenk üzümü ve beктаşi üzümlerinin HPLC-DAD/MS ile antosiyanin kompozisyonunu belirlemişlerdir. Siyah frenk üzümlerinde delfinidin-3 glikozit 155.5 mg/kg, delfinidin-3 rutinozit 278.5 mg/kg, delfinidin-3 ksilozit 1.9 mg/kg, delfinidin-3 soforozit 1.9 mg/kg, peonidin-3 rutinozit 5.6 mg/kg, petunidin-3 rutinozit 12.3 mg/kg olarak tespit edilirken, beктаşi üzümünde peonidin-3 glikozit 5.8 mg/kg, peonidin-3 rutinozit 6.8 mg/kg olarak bildirmişlerdir.

Son zamanlarda, antosiyaninlerin insanlar üzerindeki muhtemel sağlık etkilerine karşı önemli bir ilgi olduğu ve üzümsü meyveler ile ilişkilendirilen sağlık üzerine yararlı etkilerinin, meyvelerin yüksek antosiyanin içeriği ile bağlantılı olabileceği belirtilmiştir. Giderek artan sayıda bilimsel rapor, antosiyanin bakımından zengin meyvelerin veya bunlardan elde edilen ekstraktların antioksidan etkileriyle ilişkili olarak, insan sağlığı için potansiyel faydaları olan çok çeşitli koruyucu etkiler gösterdiğini ortaya koymaktadır (Konic-Ristic ve ark. 2011).

2.3. Fenolik bileşiklerin antioksidan özellikleri

Fenolik bileşiklerin antioksidan özellikleri, onların oksidatif stresi önleyici rolü ile ilişkilendirilmektedir (Robert ve ark. 2010; Munin ve Edwards 2011). Fenolik bileşiklerin antioksidan aktivitesi, fenolik bileşiğin yapısında bulunan aromatik halkaya bağlı hidroksil grubunun hidrojen atomlarını serbest radikale vermesi ile oluşmaktadır (Apak ve ark. 2007). Fenolik bileşikler ayrıca metal iyonlarını (özellikle demir ve bakır)

yakalamak için ve Fenton reaksiyonu yoluyla serbest radikal oluşumunu engellemek için ideal olan bir kimyasal yapıya sahiptir. Bileşik tipi, metoksilasyon derecesi ve hidroksil gruplarının sayısı, antioksidan aktivitesini belirleyen parametreler arasındadır (Vidal Jiménez 2016).

Flavonoidler antioksidan aktivitelerini birçok biyolojik sistemde uygulayabilirler, ancak dağılımları göreceli olarak hidrofilitik/hidrofobiklik ve belirli makromoleküllerle etkileşimlerine bağlıdır (Koksal ve ark. 2011). Bu faktörler, belirli hücresel olayları düzenleme yeteneklerini etkileyen flavonoidlerin lokal konsantrasyonunu belirlemektedir. Flavonoidlerin koruyucu etkisi, serbest radikalleri nötrleştirme veya sekestre etme kabiliyetine bağlanmıştır. Lu ve ark. (2010), flavonoidlerin plazma zarının yapısını değiştirme kabiliyeti ile ilgili olabilecek, belirli hücresel enzimlerin aktivitesini düzenleyen ve bu düzenlemenin bir parçası olan flavonoidlerin biyolojik aktivitesinin altında yatan yapı-aktivite ilişkileri ve mekanizmaların önemini göstermiştir.

Serbest radikaller ve reaktif oksijen türleri, normal oksijen metabolizması sırasında üretilmekte veya eksojen faktörler tarafından uyarılmakta, hücreler ve dokular için potansiyel bir risk oluşturmaktadırlar.

Flavonoidler, vücudun eksojen antioksidan savunma sistemlerinin bir parçası olarak koruyucu bir etki göstermektedirler yani diyet yolu ile oluşturulan savunmalardır.

Bu savunmaların antioksidan aktivitesini açıklayan üç tip mekanizma bulunmaktadır:

- (1) elektron transferi, antioksidanın radikal bir aktif molekül haline geldiğini belirler,
- (2) elektron transferi, antioksidan molekülün stabil veya inaktif kalmasına neden olur
- (3) küçük moleküller, antioksidan enzimler gibi görev yapar (Nohynek ve ark. 2006).

Flavonoidlerin, antioksidan moleküller olarak kabul edilmesi için iki ek gereksinimi karşılaması gereklidir:

(1) düşük konsantrasyonlarda, bileşikleri oksidasyon veya serbest radikallerin neden olduğu hasardan korumalı

(2) flavonoid, etkili antioksidan fonksiyonu olacak kadar kararlı olmalıdır.

Flavonoidler, halka yapılarına bağlı hidroksil gruplarının sayısına ve konumuna bağlı olarak değişen antioksidan kapasiteye sahiptirler (Pastene 2009). Flavonoid bileşiklerinin yüksek antioksidan özellikleri aşağıda verilen yapısal özelliklerine bağlıdır (Vidal Jiménez 2016) :

- 1) B halkasında bir katekol grubunun (3', 4'-dihidroksi) varlığı;
- 2) C halkasında C2 ile C3 arasında doymamış bir çift bağın varlığı;
- 3) C halkasında C3 'te bir hidroksil grubunun bulunması

2.4. Fenolik Bileşiklerin Ekstraksiyonu

Bitkisel besinler, çeşitli fenolik bileşikleri içeren zengin fitokimyasal kaynaklardır, ayrıca sağlık açısından faydaları yüksek nutrasötik ve gıda uygulamaları için katma değerli ürünlerin geliştirilmesinde fırsatlar sunmaktadır. Aynı zamanda, fonksiyonel gıdaların geliştirilmesinde doğal antioksidan kaynağı olarak gıdalara katılmaktadır (Sethiya ve ark. 2014). Gıda endüstrisinde birçok sentetik antioksidan kullanılmaktadır. Fakat son araştırmalar bunların insan sağlığı için dezavantajları ve muhtemel toksik özelliklerine değinmektedir (Sethiya ve ark. 2013) ve günümüzde daha kaliteli gıda üretmek için doğal kaynaklar araştırılmaktadır. Bu araştırmalar bitkilerde doğal olarak bulunan fitokimyasalların sağlık açısından faydalarına değinmekte ve tüketici farkındalığını da arttırmaktadır (Beevi ve ark. 2013). Ayrıca, gıda ürünlerinin okside edici ajanlara karşı korunması için doğal antioksidan maddelere olan ilgi giderek artmaktadır (Wagensteen ve ark. 2004; Tepe ve ark. 2006).

Genel olarak fitokimyasallar farklı meyvelerden farklı çözücü ekstraksiyonu teknikleri kullanarak ekstrakte edilmekte ve bu ekstraktlar; fonksiyonel ürünlerin geliştirilmesinde gıda bileşeni, nutrasötik, katkı maddesi olarak ve takviye edici gıda, ilaç, kimyasal ve kozmetik ürünleri hazırlamada kullanılmaktadırlar (Saikia ve ark. 2015). Frenk üzümünün yüksek oranda antosiyanin bileşikleri içermesi nedeniyle gıdalarda renklendirici olarak kullanılabileceği (Kahkonen ve ark. 2003; Szajdek ve Borowska

2008) ve polifenol içeriği nedeniyle fonksiyonel gıda ürünlerin bileşimine katılabileceği ve farmasötik amaçla kullanıma uygun olduğu belirtilmiştir (Albasini 1991).

Dai ve Mumper (2010), Ignat ve ark. (2011), Azmir ve ark. (2013), ekstraksiyonun etkinliğini etkileyen en önemli faktörlerin; matriks özelliği, biyoaktif bileşiklerin kimyasal yapısı, sıcaklık, çözücü, zaman, basınç, örnek- çözücü oranı ve partikül boyutu olduğunu belirtmişlerdir.

Biyoaktif bileşiklerin ekstraksiyonu konvansiyonel ve konvansiyonel olmayan birçok yöntem ile yapılabilmektedir. Sokselet ekstraksiyonu, çözücü ekstraksiyonu ve hidrodistilasyon biyoaktif bileşiklerin ekstraksiyonunda kullanılan geleneksel yöntemlerden bazılarıdır. Doğal kaynaklardan biyoaktif bileşiklerin ekstraksiyonunda örneğin doğasına özgü etanol, metanol, aseton, etil asetat, hekzan, eter, kloroform, asetontitril, benzen ve bunların kombinasyonları gibi çeşitli çözücü sistemleri kullanılmaktadır. Genel olarak, alkoller farklı oranlarda su ile karıştırılarak kullanılmaktadırlar. Uygun çözücü seçimi ekstrakte edilen polifenollerin miktarını ve oranını etkilemektedirler. Etanol, polifenollerin ekstrakte etmek için kullanılan uygun ve insan sağlığı için güvenli çözücülerden biridir (Can 2017).

Bitkisel kaynaklardan biyoaktif bileşiklerin geri kazanımı aynı zamanda ekstraksiyon sıcaklığı ve süresine bağlıdır. Ekstraksiyon sıcaklığındaki artış hem kütle transfer hızını hem de çözünürlüğü arttırarak analit çözünürlüğünde artışa neden olmaktadır. Ayrıca, yüksek sıcaklıkta viskozite ve yüzey gerilimi azalmakta ve solventin örneğe ulaşması kolaylaşmakta, böylece ekstraksiyon hızı artmaktadır. Bunun yanında, yüksek sıcaklık ve uzun ekstraksiyon süreleri, ekstraksiyon veriminde azalmaya neden olan fenolik bileşiklerin oksidasyon ihtimalini de arttırmaktadır. İlaveten, örneklerin partikül büyüklüğü ve çözücü örnek oranı da ekstraksiyon etkinliğini etkileyen faktörlerdendir (Can 2017). Çözücü katı madde oranının artırmak ve partikül boyutunu azaltmak fenolik bileşik ekstraksiyon verimini arttırmaktadır. Yine de yüksek maliyet ve çözücü atıkları arasında denge sağlayan, yüksek ve düşük çözücü katı madde oranları kullanımı arasında optimal değer elde etmek için bir denge kurulmalıdır (Dai ve Mumper 2010; Routray ve Orsat 2011).

Yüzey tepki metodu (RSM) bitkisel kaynaklardan fitokimyasalların ekstraksiyonu için proses parametrelerini optimize etmede yaygın olarak kullanılan bir optimizasyon yöntemidir (Saikia ve ark. 2015). Gıda endüstrisinde, gıda ürünlerinin geliştirilmesinde ve nihai ürünün cevaplarını etkileyen iki veya daha fazla faktöre sahip olan proseslerin optimize edilmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Ellendersen ve ark. 2012; Pena ve ark. 2014).

2.5. Fenolik Bileşiklerin Biyoyararlanımı

Polifenollerin sağlık üzerindeki etkileri, tüketilen miktara ve bunların büyük ölçüde farklılık gösteren biyoyararlanımlarına bağlıdır. Biyoyararlanım terimi, bağırsak emilimi, mikroflora metabolizması, plazma kinetiği, dolaşımdaki metabolitlerin yapısı, albümine bağlanma, hücre alım, hücre içi metabolizma ve dokularda birikme gibi çeşitli değişkenleri kapsamaktadır. Gıda matrisinin polifenollerin biyoyararlanımı üzerindeki etkileri pek ayrıntılı olarak incelenmemiştir. Protein ve polisakaritlere bağlanma gibi bazı gıda bileşenleri ve polifenoller arasında doğrudan etkileşimler meydana gelebilir ve bu etkileşimler absorpsiyonu etkileyebilir. Ayrıca, diyetin bağırsak fizyolojisinin çeşitli parametreleri üzerindeki (pH, bağırsak fermentasyonları, biliyer atılım, transit zamanı vb.) daha dolaylı etkileri polifenollerin emilimini etkileyebilir. Polifenol emilimi ve metabolizmasında yer alan enzimler ve taşıyıcılar da bazı mikro besinlerin veya ksenobiyotiklerin varlığı ile indüklenebilir veya inhibe edilebilir. Bu nedenle, kullanılan yaklaşım ne olursa olsun, polifenollerin sağlık üzerindeki etkilerini araştırmak için biyoyararlanımı iyi bilmek önemlidir.

Szajdek ve Borowska (2008), fenolik bileşiklerin muhtemel etki mekanizmalarını ve insan sağlığına etkilerini anlamak için biyoalınabilirlik ile ilgili bilgimizi geliştirmenin çok önemli bir adım olduğunu ifade etmişlerdir. Vidal Jiménez (2016), flavonoidlerin *in-vivo* koşullarda antioksidanlar olarak davranma potansiyelini anlamak için, konjugasyon ve metabolizmanın etkisinin yanı sıra biyoyararlanım ve gastrointestinal sistemdeki etkileşimler gibi diğer faktörleri de düşünmek gerektiğini ve polifenollerin biyoalınabilirliğinin oldukça düşük, yani sindirim sırasında kolayca tahrip olabildiklerini belirtmiştir.

Diyetimizdeki en bol polifenoller mutlaka en iyi biyoyararlanım profiline sahip olanlar değildir. Bazı polifenoller diğerlerinden daha az emilebilirler. Polifenollerin çoğu gıdalarda doğal formlarında emilemeyen ester, glikozit veya polimer formunda bulunur. Bu maddelerin emilmeden önce bağırsak enzimleri veya kolon mikroflorası ile hidrolize edilmesi gerekir, böylece polifenollerin metabolitleri plazmadan hızla elimine edilir. Örneğin, hidroksisinamik asitler (kumarik, kafeik ve ferulik) çok çeşitli gıdalarda yüksek konsantrasyonlarda bulunmakta, ancak bu bileşiklerin ester formunda bulunması biyoalınabilirliklerini azaltmaktadır. Proantosiyanidinler ve antosiyaninler çok az emilmektedirler, bu yüzden etkileri bağırsaklarla sınırlıdır. Flavonoidler arasında, flavanonlar ve izoflavonlar en iyi biyoyararlanıma sahip olmaları ile karakterize edilmektedirler (Manach ve ark. 2004).

İn vitro olarak etkili görünen polifenollerin konsantrasyonları genellikle *in-vivo* olarak ölçülen seviyelerden daha yüksektir. Hastalıkların önlenmesinde nutrasötik ürünlerin etkinliği, aktif bileşenlerin biyoyararlanımının korunmasına bağlıdır (Bell 2001). Ağızdan uygulamadan sonra, polifenoller dahil olmak üzere nutrasötik bileşenlerin aktivitesini ve potansiyel sağlık yararlarını sınırlayan; yetersiz gastrik kalma süresi, düşük geçirgenlik ve/veya bağırsak içindeki çözünürlüğünün yanı sıra gıda işleme ve depolamada (sıcaklık, oksijen, ışık) karşılaşılan koşullar altında kararsızlıklarından veya gastrointestinal sistemden (pH, enzimler, diğer besin öğelerinin varlığı) dolayı moleküllerin yalnızca küçük bir kısmının mevcut bulunması nedeniyle büyük bir zorluktur (Bell 2001). Bu nedenle bu bileşiklerin ulaştırılması için ürün geliştirenlerin ve üreticilerin, tüketim anına kadar aktif moleküler formunu koruyabilen ve bu formu organizmanın içindeki fizyolojik hedefe iletebilen koruyucu mekanizmalar sağlamalarını gerektirmektedir (Chen ve ark. 2006). Çizelge 2.3’de farklı kaynaklardan elde edilen temel polifenollerin sınırlı stabiliteelerini ve çözünme koşullarını gösteren bazı fizikokimyasal özellikleri verilmiştir.

Çizelge 2.3. Temel polifenoller, kaynakları ve özellikleri (Fang ve Bhandari 2010).

Polifenol grubu	Bileşikler	Kaynakları	Özellikleri
Antosiyanidinler	Siyanidin, delfinidin, malvidin, pelargonidin, peonidin, petunidin ve glikozitleri	Meyveler, çiçekler	Doğal pigmentler; sıcaklık, oksidasyon, pH ve ışığa aşırı hassas; suda çözünabilir
Kateşinler	Kateşin, epikateşin, gallokateşin, epigallokateşin, epigallokateşin gallat	Çay	Oksidasyon, pH ve ışığa hassas; buruk ve acı tatlı; suda hafif çözünabilir
Flavanonlar	Hesperetin, hesperidin, narinjenin, narinjin	Sitrus	Oksidasyon, pH ve ışığa hassas; glikozitleri suda çözünabilir
Flavonlar	Apigenin, tangeritin, luteolin,	Meyve/sebzeler	Doğal pigment; oksidasyon ve pH ya hassas; glikozitleri suda çözünabilir
Flavonoller	Kamferol, mirisetin, quersetin ve glikozitleri	Meyve/sebzeler	Oksidasyon, pH ve ışığa hassas; glikozitleri suda çözünabilir
Hidroksibenzoik asitler	Gallik asit, vanilik asit, p-hidroksibenzoik asit	Üzümsü meyveler, çay, buğday	Sıcaklık, oksidasyon, pH ve ışığa hassas, çoğu suda çözünabilir
Hidroksisinamik asitler	Kafeik asit, ferulik asit, p-kumarik asit, sinapik asit	Meyveler, pirinç, yulaf	Oksidasyon ve pH ya hassas; çoğu suda hafif çözünabilir

2.6. Fenolik Bileşiklerin Tat-Koku Özellikleri

Fenolik bileşiklerin birçoğu, bitkisel gıdaların organoleptik özelliklerinden de sorumludur ve bu nedenle kaliteyi doğrudan etkilemektedir. Rider ve ark. (1992), polifenollerin meyvelerin tad ve aromasını etkileyen en önemli bileşikler olduğunu, meyvelerin genel duysal özelliklerini belirlemede önemli bir role sahip olduklarını ve bu bileşiklerin üzüksü meyvelerin acılık ve yakıcılık özelliklerine de katkıda bulunduklarını ifade etmişlerdir. Sandell ve ark. (2009) ve Laaksonen ve ark. (2012) acılık ve yakıcılık özelliklerine katkıda bulunan fenolik bileşiklerin ürünlerin duysal kalitesi üzerine olumsuz etki yapabileceğini ve tüketici tercihlerini azaltabileceğini ifade etmişlerdir.

Bazı fenolik bileşikler, hoş olmayan flavor veya buruk tada sahip olabilirler. Burukluk, ağızda yavaş gelişen ve dağılan bir kuruluk veya daralma hissidir. Narenciye flavanonları (naringin) gibi bazı polifenoller acı bir tat verirken, diğer meyvelerde bulunan hidrolize edilebilir tanenler buruk bir tada neden olmaktadır (Vidal Jiménez 2016). Bu nedenle, genellikle gıda endüstrisinde ürünlerin işlenmesi sırasında polifenoller ve bitkilerde bulunan diğer bileşikler uzaklaştırılmaktadır. Fakat bu biyoaktif fitokimyasallar, kronik hastalıkların önlenmesinde kullanılabilecek gıdalarının hazırlanmasında değerlendirilmek adına umut verici olmaya devam etmektedir (Howell ve ark. 2005; Puupponen ve ark. 2005). Tat ve sağlık arasındaki bu rekabetçi ilişki gıda endüstrisi için ikilem teşkil etmekte olup, bu sorunun çözümü için Haslam ve Lilley (1988), polifenollerin gıda ürünlerine dahil edilmeden önce acılık ve burukluk gibi hoş olmayan olumsuz özelliklerinin maskelenmesi gerektiğini belirtmişlerdir. Bu nedenle fenolik bileşiklerin uygulanması, tüketim veya uygulama sırasında polifenolün yapısal bütünlüğünü koruyabilen bir koruma matrisinin geliştirilmesini, tadı maskeleymeyi, suda çözünürlüğü ve biyoalınabilirliği iyileştirmeyi ve onu fizyolojik bir hedefe tam olarak ulaştırmayı gerektirmektedir. Mevcut stabilizasyon teknikleri arasında, mikrokapsülasyon teknolojisi aktif bileşenlerin veya maddelerin oksidasyon (Parra 2010), ışığa duyarlılık, uçuculuk veya gıdada bulunan diğer bileşiklerle reaksiyona karşı stabilizasyonunu ve/veya korunmasını sağlamada; bu bileşiklerin arzu edilmeyen tat ve kokularını maskeleyerek, aktif maddelerin belirli bir yerde ve hızda kontrollü salınımını

sağlayarak ve bazı besleyici bileşiklerin biyoalınabilirliğini artırarak önemli bir yere sahip olmuştur (Pasin ve ark. 2012; Onwulata 2013).

Fang ve Bhandari (2010), serbest bileşikler yerine enkapsüle edilmiş polifenollerin kullanılmasının, onların kararsızlık dezavantajlarının üstesinden gelebileceğini, istenmeyen tatları veya aromalarını hafifletebileceğini, ayrıca bileşiğin *in-vivo* ve *in-vitro* biyoyararlanımını ve yarı ömrünü artırabileceğini belirtmişlerdir.

2.7. Fenolik Bileşiklerin Mikroenkapsülasyonu

Ekstrakte edilen fitokimyasallar bir ürün geliştirmek için direkt olarak gıdaya ilave edilebilmektedir. Fakat bazı durumlarda amaçlanan fonksiyonları elde edebilmek amacıyla bazı hassas işleme sistemleri gerekmektedir. Bunun sebebi oksijen ve ışık gibi çevresel faktörlerin yıkıcı ve oksitleyici etkilerine karşı fitokimyasalların hassas oluşudur (Saikia ve ark. 2015). Örneğin, çok sayıda bitkide doğal ve yaygın olarak bulunmakla birlikte antosiyanin pigmentlerinin yapısı stabil değildir. Stabilité, polifenollerin gıdalarda antioksidan ve renklendirici olarak kullanımı açısından çok önemlidir. Bakowska ve ark. (2003), yaptıkları araştırmalarda polifenollerin, çoğunlukla antosiyanin stabilitelerinin pH, metal iyonları, ışık, sıcaklık, oksijen ve enzimatik aktivitelerden etkilendiğini ortaya koymuşlardır. Ayrıca Seeram ve ark. (2001), proses ve ticari depolama süresince maruz kaldıkları dış etkiler nedeniyle antosiyaninlerin, renklerini kaybetme ve parçalanma eğiliminde olduklarını belirtmişlerdir. Buna karşılık, sağlık üzerine olumlu etkileri ve fonksiyonel özellikleri nedeni ile kullanım alanları artmaktadır.

Ersus and Yurdagel (2007), polifenollerin stabilitesinin püskürtmeli kurutucu ile kurutma gibi çeşitli mikroenkapsülasyon teknikleri kullanılarak arttırılabileceğini belirtmişlerdir. Ayrıca, mikroenkapsülasyon sıvıları kullanımı kolay olan toz forma dönüştürmeyi olanaklı kılmaktadır.

Mikroenkapsülasyon teknolojisi sıvı, katı ya da gaz halindeki fonksiyonel ajanların kapsüllenmesini sağlayan "mikro ambalajlama" olarak tanımlanmaktadır. Mikroenkapsülasyon işlemi fitokimyasalların tahribatsız şekilde tüketiciye ulaştırılmasında geniş çapta kullanılan bir tekniktir. Mikroenkapsülasyon tekniği, çekirdek maddeyi bir duvar veya kaplama ajanı ile enkapsüle ederek onun kötü çevre

koşullarına (ısı, ışık, oksijen) maruz kalmasını önleyerek ürünün raf ömrünü arttırmakta, aynı zamanda kapsüllerin kontrollü salınımını sağlamaktadır (Shahidi ve Han 1993; Fuchs ve ark. 2006). Bunun dışında, mikroenkapsülasyon aynı zamanda çekirdek maddenin arzu edilmeyen flavorını maskeleymektedir (Desai ve Park 2005; Kha ve ark. 2010). Mikrokapsüller basitce küre şeklinde olup çevresinde homojen bir duvar yer almaktadır. Mikrokapsül içerisinde yer alan madde veya karışım çekirdek, aktif bileşik, iç faz veya dolgu olarak ifade edilirken dış kısımda yer alan duvar ise kabuk, kaplama, duvar materyali, enkapsülasyon ajanı, kapsül, veya membran olarak isimlendirilmektedir (Gharsallaoui v.d. 2007). Mikrokapsüller veya mikro küreler, morfolojileri ve iç yapıları her ne olursa olsun mikroenkapsülasyon işleminin ürünü olarak tanımlanırlar (Vidal Jiménez 2016).

Enkapsülasyon teknolojisi tarım, gıda, eczacılık, biyoteknoloji ve tekstil endüstrisinde sıklıkla kullanılmaktadır. Özellikle son yıllarda fonksiyonel gıdaların öneminin giderek artması sonucunda mikroenkapsülasyon işlemi gıda sektörü için daha çok anlam kazanmıştır (Kunz ve ark. 2003). Gıda ürünleri içerisinde çoğunlukla katı ve sıvı yağlar, aroma bileşenleri, vitaminler, mineraller, renk bileşenleri, enzimler ve diğer hassas bileşikler çeşitli teknikler kullanılarak mikroenkapsüllenmişlerdir (Dziezak 1988; Shahidi ve Han, 1993; Desai ve Park 2005; Gharsallaoui v.d. 2007; Fang ve Bhandari 2010; Munin ve Edwards-Lévy 2011; Mahdavi ve ark. 2014).

Gıda endüstrisinin mikroenkapsülasyon teknolojisini uygulama sebepleri aşağıda verilmiştir (Gouin 2004; Desai ve Park 2005):

- (1) Enkapsülasyon, çekirdek maddenin ısı, ışık, nem gibi çevresel etkilerden kaynaklanan degradasyonunu önler.
- (2) Çekirdek malzemenin, dış ortama buharlaşması veya aktarılma hızı azalır ve/veya geciktirilir.
- (3) Orijinal materyalin fiziksel özellikleri değiştirilebilir ve kullanımı daha kolay hale getirilebilir.
- (4) Ürüne, zamanla yavaşça veya belirli bir noktada salıverilecek özellik kazandırılabilir (çekirdek maddenin kontrollü salınımı).
- (5) Çekirdek maddenin flavorı maskelenebilir.

(6) Çekirdek madde, sadece çok küçük miktarlar gerektiğinde seyreltilebilir, ancak yine de homojen bir dağılım gösterir.

(7) Birbirleriyle reaksiyona girebilecek bir karışım içindeki bileşenleri ayırmak için kullanılabilir.

Gıda uygulamaları için kullanılan birçok enkapsülasyon ajanı bulunmaktadır. Genellikle kullanılan kaplama ajanları polisakkaritler (maltodekstrin, nişasta, modifiye nişasta, arap zamkı, gamlar, pektinler), protein konjugatları (jelatin, kazein, süt serumu, soya ve buğday) ve lipitler (stearik asit, mono ve digliseritler)'dir (Shahidi ve Han, 1993; Saenz ve ark. 2009). Kaplama maddesi, su içeriğini azaltmaya yardımcı olmakla birlikte oksijen ve ışığın kimyasal ve enzimatik tahribatına karşı fiziksel bir bariyer gibi davranmaktadır (Wang ve ark. 2009). Vidal Jiménez (2016), aktif maddeyi kaplayacak olan maddenin temel olarak, kaplanacak malzemenin fizikokimyasal yapısına ve nihai mikroyapıda istenen özelliklere bağlı olarak, çok çeşitli doğal veya sentetik polimerlerden seçilebileceğini; kaplama bileşiminin, mikrokapsülün fonksiyonel özelliklerinin ve belirli bir bileşenin korunmasını geliştirmek için kullanılacak yöntemin ana belirleyicisi olduğunu ve etkili kaplama malzemesinin çok iyi reolojik özelliklere sahip olması, işleme veya depolama sırasında kullanımının kolay olması gerektiğini ifade etmiştir.

Kaplama materyali olarak maltodekstrin kullanımı kabarma ve film oluşturma özellikleri, suda yüksek çözünürlüğe sahip olma, flavor bağlama, duvar maddesinin oksijen geçirgenliğini azaltmada rol oynaması, etkinliği ve düşük maliyetli olması gibi özelliklerinden dolayı antosiyanin ve fenolik bileşik enkapsülasyonunda çoğunlukla tercih edilmektedir (Gibbs ve ark. 1999; Saénz ve ark. 2009; Sansone ve ark. 2011; Silva ve ark. 2013). Maltodekstrinler mısır, patates gibi nişastalardan asit veya enzimatik hidrolizi yolu ile elde edilmektedir (Bakowska-Barczak ve Kolodziejczyk 2011). Yüksek konsantrasyonlarda, kokusuz, renksiz ve ayrıca orijinal tadı maskeleyen serbest akışlı tozların oluşumuna izin veren maltodekstrinler ticari olarak farklı moleküler ağırlıklarda bulunmakta ve gıda endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadırlar (Madene ve ark. 2006; Saénz ve ark. 2009). Saenz ve ark. (2009); hint inciri biyoaktif bileşiklerini, maltodekstrin ve inulin kullanarak püskürtmeli kurutma yöntemi ile enkapsüle etmişler ve fonksiyonel gıdaların bileşimine dahil etmişlerdir. Ferrari ve ark. (2012), kaplama ajanı olarak maltodekstrin ve gam arabik kullandıkları püskürtmeli kurutma çalışmasında

ürettikleri böğürtlen tozlarının fizikokimyasal özelliklerinin korunmasında, maltodekstrin ile kaplanan ürünlerin daha düşük nem içeriğine ve higroskopisiteye sahip olduğu, antosiyanin içeriğini ve antioksidan aktivitesini daha çok muhafaza ettiği ve daha iyi çözünme özellikleri gösterdikleri için maltodekstrinin daha etkili olduğunu belirtmişlerdir. Maltodekstrin kullanımı, kuru karışımlar, içecekler, tatlılar, jeller, reçeller ve diğer ürünlerin üretiminde doğal gıda renklendiricisi olarak kullanılabilecek, yüksek antioksidan aktiviteye sahip ve antosiyanin bakımından zengin tozlar elde edilmesine sebep olmuştur.

Antosiyanin gibi ekstrakte edilmiş bitki fenolik bileşikleri, maltodekstrin, inulin, gam arabik, tapyoka nişastası, turunçgil lifleri gibi polisakaritler ve glikoz şurubu ve soya proteini izolatu gibi diğer duvar materyalleri kullanılarak püskürtmeli kurutma yöntemi ile enkapsüle edilmiştir. Enkapsüllenen fenolik bileşikler, depolama süresince oksijen ve ışığın degradasyon etkisine karşı stabilize edilmişlerdir (Betz ve Kulozik 2011).

Biyoaktif bileşiklerin enkapsülasyonunda püskürtmeli kurutma, dondurarak kurutma, emülsifikasyon, akışkan yatak kaplama, lipozom, ekstrüzyon, koaservasyon, kokristalizasyon, süperkritik akışkanlar, püskürtmeli soğutma, çözücü evaporasyonu gibi çeşitli teknikler kullanılmaktadır (Fang ve Bhandari 2010; Munin ve Edwards-Lévy 2011). Enkapsülasyon yönteminin seçimi, maliyete, kaplanacak malzemenin özelliklerine, istenen mikro kapsül boyutuna, sistem uygulaması ve gerekli aktif bileşenin salıverilme mekanizmalarına bağlıdır (Vidal Jiménez 2016). Püskürterek kurutma için dehidrasyon süresi, dondurarak kurutma, vakumla kurutma ve tünelle kurutma gibi diğer yöntemlerin gerektirdiğinden daha kısadır, bu nedenle kurutulmuş parçacıkların kurutucunun sıcak bölgesinde kalma sürelerinin kontrol edilmesi koşuluyla, ısı hasarı en aza indirilebilir (Mahendran 2010).

2.7.1. Püskürtmeli kurutma yöntemi ile mikroenkapsülasyon

Çekirdek madde olarak kullanılan biyoaktif bileşenlerinin kaplama materyalleri içerisinde enkapsülasyonunda birçok farklı yöntem kullanılmaktadır. Günümüzde püskürtmeli kurutma gıda endüstrisinde fenolik bileşiklerin mikroenkapsülasyonunda yaygın olarak kullanılan en eski ve en ucuz olan tekniktir (Gibbs ve ark. 1999; Desai ve

Park 2005; Augustin ve Hemar 2009; Nedovic ve ark. 2011). Püskürterek kurutma işlemi, toz formundaki bileşikler için mükemmel koruma, stabilizasyon, çözünürlük ve biyoaktif bileşiklerde kontrollü salınım sağlama avantajları nedeniyle etkili bir yöntem olarak kabul edilmektedir (Zuidam ve Heinrich 2009).

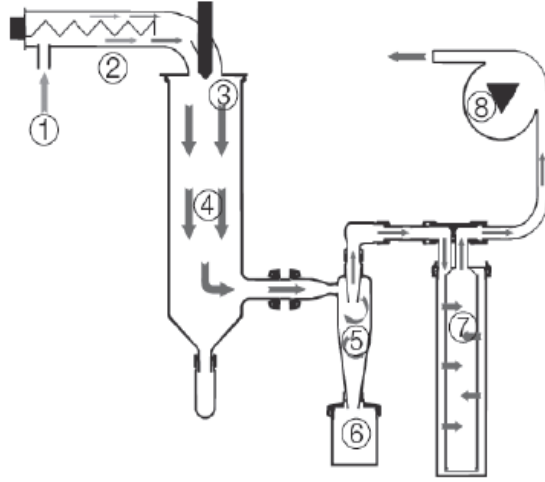
Püskürtmeli kurutma işlemi sıvıların çok kısa bir süre içerisinde toz ürüne dönüştürülmesinde kullanılan bir kurutma yöntemidir. Kurutma işlemi esnasında taşıyıcı gaz olarak genellikle hava veya nadiren de olsa inert gaz olan azot kullanılmaktadır (Gharsallaoui v.d. 2007). Püskürtmeli kurutma yönteminde sıvı ürün atomizör yardımı ile çok küçük damlacıklar halinde sıcak hava ortamına verilmektedir. Yapıdaki su yüksek buharlaşma hızından dolayı kısa süre içerisinde üründen uzaklaşmaktadır. Ürün, uygulanan yüksek kurutma sıcaklıklarına rağmen kuruma süresinin kısa olması nedeniyle zarar görmemektedir. Püskürtmeli kurutma yöntemi ekonomik, esnek, yüksek verim ve stabiliteye sahip iyi kalitede ürün elde edilebilen ve hem ısıya dayanaksız ve hem de ısıya dirençli maddeler için kullanılabilen avantajlı bir metottur (Masters 1976; Mahdavi ve ark. 2014). Goula ve Adamopoulos (2010) ve Tonon ve ark. (2010), meyve ekstraktlarının mikroenkapsülasyonu için yaptıkları çalışmalarda püskürtmeli kurutma tekniğini kullanmışlardır.

Verma ve Singh (2015), püskürtmeli kurutma işleminde temel olarak; besleme hazırlama, beslemenin atomizasyonu, damlacık-sıcak hava teması, atomize edilen damlacıkların kuruması ve kuruyan partiküllerin nemli havadan ayrılması olmak üzere 5 aşamanın olduğunu belirtmişlerdir. Cal ve Sollohub (2010) atomizasyonun temel amacının, bir sıvının bir sprey veya buhara dönüştürülmesiyle etkili kurutma alanını arttırmak olduğunu, daha büyük yüzey alanının daha verimli bir ısı ve kütle transferine neden olacağını ve atomizasyonun, döner atomizörler, hidrolik nozüller, pnömatik nozüller ve ultrasonik nozüller ile sağlanabileceğini belirtmişlerdir. Damlacık-sıcak hava teması, beslemenin atomizasyonundan hemen sonra üç temel adımda kurutma çemberinde gerçekleşmektedir. Burada, sıcak havadan damlacıklara aktarılan ve buharlaştırma için kullanılan termal enerji ile birlikte hava sıcaklığı buharlaşmaya bağlı olarak düşmekte ve soğutulmuş hava, parçacıkları kurutma sistemi boyunca pnömatik olarak taşımaktadır. Damlacıkların kurutulması da üç adımda gerçekleşmektedir.

1. Damlacık-hava temasından hemen sonra, damlacıkların sıcaklığı yaş termometre sıcaklığına yükselmektedir.
2. Suyun buharlaşması sabit sıcaklıkta ve su buharı kısmi basıncında devam etmektedir. Bu adım difüzyon hızı kuruma hızına eşit olana kadar devam etmektedir.
3. Son aşamada, damlacık yüzeyinde kuru kabuk oluşumundan sonra, kurutma hızı düşmekte ve difüzyon hızına bağlı hale gelmektedir. Kurutma havası sıcaklığı ve parçacık sıcaklığı eşitlendiğinde kurutma tamamlanmaktadır (Masters 1991; Gharsallaoui ve ark. 2007).

Kurutulmuş partiküllerin nemli havadan ayrılması siklonlar, torba filtreleri, ıslak temizleyiciler ve elektrostatik çökelticiler ile sağlanmaktadır (Verma ve Singh 2015).

Gibbs ve ark. (1999), püskürtmeli kurutma işleminde çekirdek maddenin, genellikle 1:4 oranında kaplama madesi ile karıştırılarak bir püskürtücüye beslendiğini, bir nozzle ile atomize edildiğini, atomize edilmiş materyale temas eden sıcak hava ile suyun buharlaştırıldığını daha sonra, oluşan kapsüllerin sprey kurutucunun toplama haznesinde toplandığını belirtmişlerdir. Kha ve ark. (2014a) ve Kha ve ark. (2014b), püskürterek kurutma işleminde hava giriş ve çıkış sıcaklığının yeterli olması gerektiğini, eğer hava giriş sıcaklığı çok düşükse, suyun kısa sürede tam olarak buharlaşamayacağını ve püskürtülmüş tozun hala ıslak ve kapsülleme veriminin düşük olacağını, hava giriş sıcaklığının çok yüksek olması durumunda ise mikrokapsüllerde çatlama meydana gelebileceğini ifade etmişlerdir. Şekil 2.10' da püskürtmeli kurutucu şematik diyagramı gösterilmiştir.



1. Hava girişı
2. Elektrikli ısıtıcı
3. Püskürtme girişı çevresinde sıcak havanın konsantrik girişı
4. Püskürtme çemberi
5. Hava akımından parçacıkları ayırmak için siklon
6. Ürün toplama haznesi
7. Hava çıkış filtresi
8. Aspiratör

Şekil 2.10. Püskürtmeli kurutucu şematik diyagramı (Buchi Corporation)

Bakowska-Barczak ve Kolodziejczyk (2011) siyah frenk üzümü posasından elde ettikleri polifenol ekstraktlarını biyoaktif bileşiklerin stabilitesini artırmak için püskürtmeli kurutma yöntemi ile enkapsüle etmişlerdir. Elde edilen siyah frenk üzümü mikrokapsüllerinin antioksidan içerikleri ve biyoaktif bileşikler içermesi nedeniyle, fonksiyonel gıda ürünlerinin bileşiminde umut vaad eden bir gıda katkı maddesi olarak kullanılabileceğini belirtmişlerdir.

Saikia ve ark. (2015), yıldız meyvesi (*Averrhoa carambola*)'nden ekstrakte ettikleri fenolik bileşikleri 3 farklı oranda maltodekstrin kullanarak püskürtmeli kurutma teknikleriyle mikroenkapsüle etmişlerdir. Araştırma sonucunda mikroenkapsüllerin farklı gıda sistemlerinin bileşiminde antioksidan özelliklerini arttırmak amacıyla kullanılabileceği ifade etmişlerdir.

2.7.2. Püskürterek kurutmanın ürün özellikleri üzerine etkileri

Çalışma parametrelerinin dikkatlice seçilmesi, püskürterek kurutma sırasında yüksek kaliteli bir ürün elde etmek için kritik öneme sahiptir. Püskürterek kurutulmuş ürünün, ürün verimi, nem içeriği, su aktivitesi, higroskopisitesi, çözünürlük, renk, parçacık büyüklüğü, kütle yoğunluğu ve cam geçiş sıcaklığı gibi fiziko kimyasal özellikleri esas

olarak taşıyıcı madde tipi ve konsantrasyonuna, besleme akış hızına, atomizer hızına ve hava giriş sıcaklığına bağlıdır (Tontul ve ark. 2017).

Robert ve ark. (2010) polifenol enkapsülasyonunda, kullanılan enkapsülasyon ajanı çeşidinin ve çekirdek duvar materyali oranının en önemli değişkenler olduğunu belirtmişlerdir. Kullanılan kaplama maddesi çeşidi ve oranının püskürterek kurutulmuş toz ürünlerin, verim, renk, nem, su aktivitesi, higroskopisite, camsı geçiş sıcaklıkları, çözünürlük gibi fiziksel özelliklerine ve fenolik madde, antosiyanin miktarı, antioksidan kapasite gibi biyoaktif özellikleri üzerine etkili olduğu rapor edilmiştir.

Kurutma verimi

Kurutma verimi; kurutma sonrası toplanan toz katı madde kütlesinin beslemedeki katı maddenin ağırlığına oranı olarak ifade edilmektedir ve daha yüksek verim daha fazla fayda anlamına geldiği için gıda endüstrisi için önemli bir faktördür. Düşük ürün veriminin temel sebebi gıda bileşenlerinin yapışkanlık sorunudur (Can Karaca ve ark. 2016). Bhandari ve ark. (1997), başarılı bir püskürtmeli kurutma için kurutma veriminin %50'den fazla olması gerektiğini belirtmişlerdir. Püskürtmeli kurutma sırasında yapışmayı önlemek veya azaltmak ve böylece ürün verimini artırmak için proses ve materyal temelli yaklaşımlar geliştirilmiştir. Kurutma ekipmanının mekanik olarak kazınması, alttan soğuk hava verilmesi ve düşük sıcaklıkta nem alma havasının kullanılması işlem bazlı yaklaşımların bazı örnekleridir.

Nem miktarı

Farklı çalışmalarda ürünlerin nem içeriklerinin kaplama ajanının tipi ve konsantrasyonuna bağlı olduğu belirtilmiştir (Sahin-Nadeem ve ark. 2013). Püskürtmeli kurutma yöntemi ile üretilen toz ürünlerin nem içeriğini genel olarak %5'den düşük olduğu ve bu nem içeriğine sahip ürünlerin mikrobiyolojik olarak güvenli olarak sınıflandırılabilceği ve uzun süreli depolamaya uygun olarak kabul edilebilecekleri belirtilmiştir. Ayrıca, püskürterek kurutulmuş tozların düşük nem içeriğinin, suyun akışkanlaştırıcı olarak hareket etme yeteneğini sınırlandırdığı ve böylece depolama sırasında tozun topaklanmasını önlediği ifade edilmiştir (Santana ve ark. 2017).

Su aktivitesi

Su aktivitesi (a_w), ürünün raf ömrü üzerindeki etkileri nedeniyle, püskürterek kurutulmuş tozlar için önemli bir kriterdir. Yüksek su aktivitesi, bozulma reaksiyonları için mevcut olan ve ürünün raf ömrünü kısaltan serbest su miktarının fazla olduğunu göstermektedir. Düşük nem içeriğine ve yüksek çözünürlüğe sahip olan toz ürünlerin daha iyi ürün oldukları düşünülmektedir (Vardin ve Yasar 2012). Tontul ve ark. (2017), toz ürünlerin su aktivitesinin besleme karışımının kompozisyonuna bağlı olarak değiştiğini belirtmişlerdir. Su aktivitesi 0.3'den daha az olan toz ürünlerin mikrobiyolojik ve kimyasal olarak güvenli olduğu kabul edilmektedir. Bir ürünün nem içeriği ile su aktivitesi arasında korelasyon bulunmasına rağmen, bu ilişkinin her zaman olması gerekmediği belirtilmiştir (Bicudo ve ark. 2015).

Fennema (1996), ürettikleri toz ürünlerin mikroorganizma gelişimi ve biyokimyasal reaksiyonlar için mevcut olan sınırlı serbest su miktarının az olduğunu ve dolayısıyla uzun raf ömrünü ifade eden ve toz stabilitesi için çok iyi bir değer olan 0.3' den daha düşük su aktivitesi değeri gösterdiklerini belirtmişlerdir. Quek ve ark. (2007), püskürterek kurutulmuş karpuz tozlarında benzer aralıkta su aktivitesi değerleri tespit etmişlerdir.

Higroskopisite

Higroskopisite, gıda tozunun çevresel nemi absorbe etme özelliği olarak tanımlanmaktadır (Rodríguez-Hernandez ve ark. 2005). Üretilen gıda tozlarının düşük higroskopisiteye sahip olması istenilmektedir, çünkü higroskopikliğin yüksek olması, su absorbe etme ve yapışkanlığa neden olma eğiliminin daha yüksek olduğu anlamına gelmektedir (Tonon ve ark. 2008). Nurhad ve ark. (2012) %20'den daha düşük higroskopisiteye sahip olan toz ürünlerin çok higroskopik olmadığını belirtmişlerdir. Bir tozun higroskopikliğin genel olarak tozun kompozisyonu (Mishra ve ark. 2014), taşıyıcı maddenin tipi, konsantrasyonu ve tozun boyutu ile ilgili olduğu düşünülmektedir (Du ve ark. 2014).

Çözünürlük

Çözünürlük; tozların, kuru ekstrenin yeniden oluşturulması veya bir gıda sisteminde enkapsüle edilmiş bileşiklerin erişilebilirliği gibi bazı özelliklerini potansiyel olarak etkileyebilecek önemli bir özelliğidir (Daza ve ark. 2016). Tozların suda çözelti veya süspansiyon oluşturma kabiliyetini gösteren çözünürlük parametresi, tozun sulu bir çözelti içindeki davranışını değerlendirmek için güvenilir bir kriter olarak tanımlanmaktadır. Ayrıca tüketiciler için tozların hızlı ve tam rekonstitüye olması temel kalite kriterlerinden biridir (Bicudo ve ark. 2015). Özellikle farklı ürünlerin üretiminde bir katkı maddesi olarak kullanılacak olan tozların daha yüksek çözünürlük özelliğine sahip olması istenmektedir. Bir tozun çözünürlüğü, kurutma işlemi sırasındaki hammaddeden, taşıyıcı malzemelerin özelliklerinden, püskürtmeli kurutucunun hava akış hızından, ve düşük besleme akış hızından etkilendiği gibi elde edilen toz ürünün nem içeriği, partikül büyüklüğü ve partikülün fiziksel durumu gibi özelliklerinden de etkilenebileceğini belirtilmiştir (Bhandari ve ark. 1993; Al-Asheh ve ark. 2003 ve Goula ve ark. 2004; Cano-Chauca ve ark. 2005; Caparino ve ark. 2012; Du ve ark. 2014).

Camsı geçiş sıcaklığı

Yapışkanlık, amorf durumun bir özelliğidir ve ürünün sıcaklık ve nem içeriğine bağlıdır (Dowton ve ark.1982, Wallack ve ark. 1988). Şekilsiz malzemelerin yapışkan nokta sıcaklığı birçok araştırmacı tarafından (Roos ve ark. 1991; Levine ve ark. 1992) camsı geçiş sıcaklığı (T_g) ile ilişkilendirilmiştir. Ayrıca, kurutma sırasında suyun hızlı bir şekilde uzaklaştırılması nedeniyle, püskürtülerek kurutulmuş birçok malzemenin ya tamamen amorf olduğu ya da amorf kütlede dağılmış bazı kristalin bölgelerden oluştuğu anlaşılmıştır. Şekilsiz form, denge dışı metastabil bir durumdur ve sonunda kristalin haline dönüşme eğilimindedir (Alexander ve ark. 1985).

Camsı geçiş sıcaklığı, amorf bir sistemin yüksek viskoziteli camsı durumdan daha düşük viskoziteli bir lastiksi duruma değişme sıcaklığı olarak tanımlanabilir. Camsı geçiş sıcaklığı, moleküler hareketlilik ile ilişkisi nedeniyle toz stabilitesi ile ilişkilendirilmektedir (Palzer, 2005). Tonon ve ark (2011), püskürtülerek kurutulmuş bir tozun camsı geçiş sıcaklığının (T_g), uzun süreli depolama için stabilite indikatörü olarak

kullanılabileceğini belirtmiştir. Tg' sinin altında depolanan ürünler, moleküllerin hareketliliğini engelleyen viskozitelerini arttırırken, Tg'nin üzerinde depolanması moleküler yapışkanlık ve topaklanma gibi sorunlara yol açan mobilitede bir artışa neden olmaktadır (Palzer 2005). Santhalakshmy ve ark. (2015), şeker içeren enkapsüle tozların nem içeriğindeki hafif bir artışın, ürünün camsı geçiş sıcaklığının oda sıcaklığının altına düşmesine yol açarak ürünün yapışkan bir hal almasına neden olacağını, bu nedenle, püskürterek kurutulmuş mikrokapsüllenmiş ürünlerin, daha yüksek bir stabilite elde etmek için camsı geçiş sıcaklığının altında muhafaza edilmesi gerektiği ifade etmişlerdir.

Bhandari ve ark. (1997), bir amorf tozun yapışkanlık davranışının, tozun sıcaklığı ve camsı geçiş sıcaklığı arasındaki farka bağlı olduğunu, Tg +10 °C' ye eşit sıcaklıklarda, ürünün yapışkanlık göstermeye başladığını ve Tg + 20 °C' de yapışkanlık gösterdiğini belirtmişlerdir. Bu nedenle, partiküllerin yüzey sıcaklığının Tg +20 °C' yi geçmediği durumlarda, püskürterek kurutma işleminde ürün yapışkanlığı sorununun önlenebileceği ifade edilmiştir. Bu amaçla, ürün formülasyonunun düzenlenmesi yoluyla Tg'nin artması ve/veya kurutucu tasarımı ve uygun çalışma koşullarının seçimi ile Tg +20 °C' nin aşılması önlenmektedir. Şeker bakımından zengin gıdaların püskürtülerek kurutulmasında yapışkanlık sorunuyla başa çıkmada en yaygın yaklaşım, atomize edilen ürüne gam, pektin ve maltodekstrin gibi kurutma yardımcı maddelerinin eklenmesidir. Bu yüksek moleküler ağırlıklı polimerler, yüksek camsı geçiş sıcaklıklarına sahiptir ve karışımın Tg'sini arttırmaktadırlar. En sık kullanılan kurutma yardımcı maddesi dekstroz eşdeğeri (DE) 5 ila 36 olan maltodekstrinlerdir (Adhikari ve ark. 2003). Bir maltodekstrinin DE değeri ne kadar düşükse, Tg değeri o kadar yüksek olmaktadır. Maltodekstrinlerin Tg' si dekstroz eşdeğeri (DE) özelliklerine göre 100 ila 188 °C arasında değişmektedir. Bu nedenle, prensip olarak, kurutma yardımcısı olarak DE değeri ne kadar düşük maltodekstrin kullanılırsa, başarılı bir püskürtmeli kurutma için ilave edilmesi gereken miktar o kadar düşük olmaktadır (Bhandari ve ark. 1993; Papadakis ve ark. 2006; Goula ve Adamopoulous 2008; Samborska ve ark. 2015a).

Ferrari ve ark. (2013), camsı geçiş sıcaklığının (Tg), depolama sırasındaki kararlılığın bir göstergesi olduğunu ifade etmişlerdir. Tontul ve ark. (2017), tozun camsı geçiş sıcaklığının esas olarak hammaddenin bileşiminden (şekerler ve asitler düşük cam geçiş

sıcaklığına sahip olduğundan) ve nihai ürünün nem içeriğinden etkilendiğini ve nem içeriğindeki hafif bir artışın, tozu yapışkan forma dönüştürdüğü için, püskürtülerek kurutulmuş ürünlerin neme dayanıklı bir paket içinde paketlenmesi ve camsı geçiş sıcaklığının altında saklanması gerektiğini belirtmişlerdir. Çizelge 2.4.'te bazı şeker ve polisakkarit bileşiklerin camsı geçiş sıcaklık değerleri verilmiştir.

Çizelge 2.4. Bazı şeker ve polisakkarit bileşiklerin camsı geçiş sıcaklık değerleri (Roustapour ve ark. 2006).

Materyal	Camsı geçiş sıcaklığı (°C)
Fruktoz	5
Glukoz	31
Galaktoz	32
Sakkaroz	62
Maltoz	87
Laktoz	101
Nişasta	243
Maltodekstrin (DE 36)	100
Maltodekstrin (DE 25)	121
Maltodekstrin (DE 20)	141
Maltodekstrin (DE 10)	160
Maltodekstrin (DE 5)	188

Bazı araştırmacılar, yapışma sorunlarını azaltmak için şeker içeriği bakımından zengin gıdalara maltodekstrinler eklemişlerdir. Bhandari ve ark. (1993), 160 °C'de DE 36 olan maltodekstrin kullanarak püskürtmeli kurutucu yöntemi ile siyah frenk üzümü, ahududu ve kayısı suyu tozları ürettikleri çalışma sonucunda, ürünün kurutucu duvarlarına yapışmasını önlemek için belirli bir miktarda maltodekstrin ilave edilmesi gerektiğini belirtmişlerdir. Ayrıca, maltodekstrinler, portakal (Gupta ve ark. 1975); demir hindi (Truong ve ark. 1994); bal (Bhandari ve ark. 1997) mango pulpu (Jaya ve ark. 2004); kuru üzüm suyu (Papadakis ve ark. 2006); limon suyu (Roustapour ve ark. 2006); karpuz pulpu (Quek ve ark. 2007) ve tatlı patates püresi (Grabowski ve ark. 2006) gibi şeker

bakımından zengin gıdaların püskürterek kurutulmasında yapışkanlığı ve duvar birikmesini azaltmak için kullanılmıştır.

Renk

Toz gıdaların rengi, tüketiciler tarafından ürünün kabul edilmesinde ve elde edildiği gıdayı temsil etmesiaçısından çok önemli bir faktördür. Elde edilen toz ürün, her ne kadar diğer gıdalar da uygulama alanı bulsa ya da tüketicilerin sağlığı için önemli avantajlar sağlasa da, cezbedici bir renk ve görünüşe sahip olmaması durumunda tüketicilerin ilgisini çekemeyebileceği ifade edilmiştir (Jafari ve ark. 2017).

Çeşitli çalışmalarda toz ürünlerin renk değerlerinin kaplama maddesi olarak kullanılan maltodekstrin oranından, karamelizasyon derecesinden, nem miktarından ve hava giriş sıcaklığından (Vardin ve Yasar 2012); maltodekstrin dekstroz eşdeğerinden (Ersus ve Yurdagel 2007), kurutma sıcaklığı ve nem miktarından (Santhalakshmy ve ark. 2015) etkilendiği belirtilmiştir. Yüksek sıcaklıkların renkli biyoaktif bileşiklerin degradasyonuna yol açabileceği ve böylece renk değişimine sebep olabileceği belirtilmektedir. Nunes ve ark. (2015) ve Daza ve ark. (2016) püskürterek kurutulmuş ekstrakt tozları renk değerlerinin kaplama materyali konsantrasyonundan önemli derecede etkilendiğini belirtmişlerdir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

Bu çalışmada Bursa ilinin Aksu Köyünde üretimi yapılan ve üreticiden direkt olarak temin edilen siyah renkli ‘Goliath’ (Şekil 3.2), ‘Booskop Giant’ (Şekil 3.3) ve ‘Rosenthal’ (Şekil 3.4) frenk üzümü (*R. nigrum* L.) çeşitleri, kırmızı renkli ‘Red Lake’ (*R. rubrum* L.) (Şekil 3.5) ve frenk üzümü-bektaşî üzümünün melezlenmesi ile elde edilen bir çeşit olan ‘Jostaberry’ (*R. nidigrolaria* L.) (Şekil 3.6) meyveleri kullanılmıştır. Herbir çeşitten en az 20’şer kg olacak şekilde, yeme olumunda hasat edilen zarar görmemiş meyveler temin edilmiştir (Şekil 3.1).



Şekil 3.1. Ribes L. meyveleri



Şekil 3.2. Goliath çeşidi frenk üzümü



Şekil 3.3. Boskoop Giant çeşidi frenk üzümü



Şekil 3.4. Rosenthal çeşidi frenk üzümü



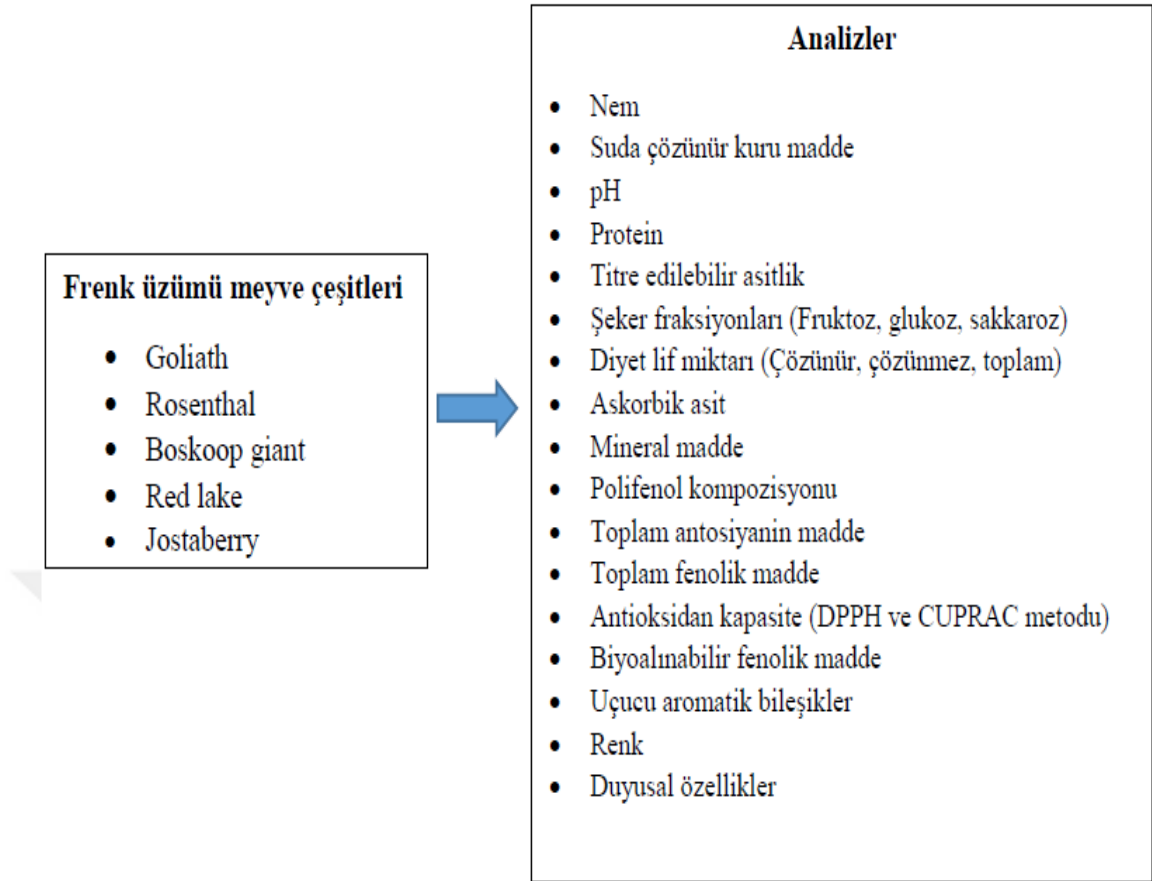
Şekil 3.5. Red lake çeşidi frenk üzümü



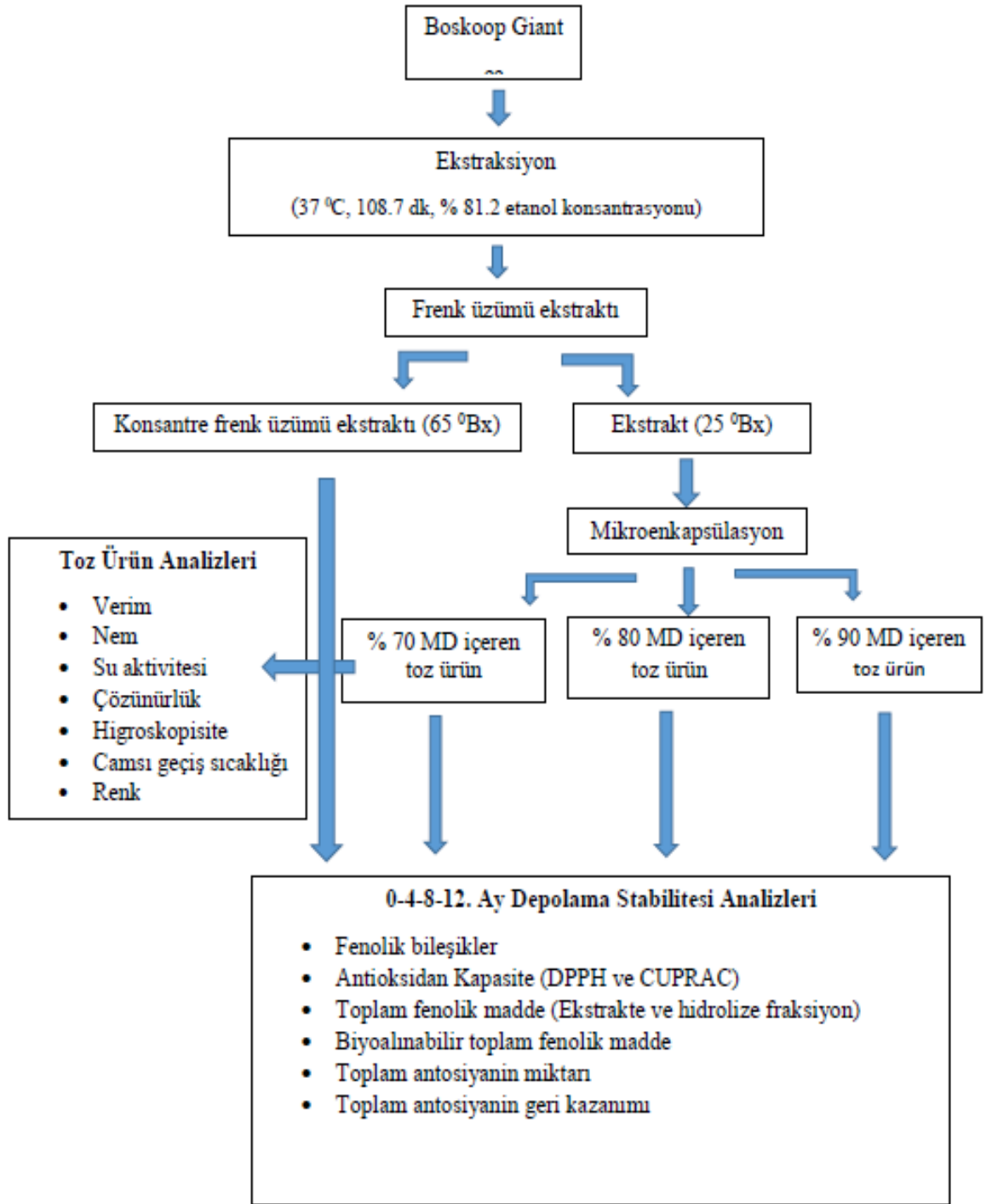
Şekil 3.6. Jostaberry meyvesi

3.2. Yöntem

Meyvelere uygulanan analizler Şekil 3.7’de verilmiştir. Bu analizler sonucunda en uygun çeşit belirlenmiş ve bu çeşit ekstrakt eldesinde ve daha sonra yapılacak ileri işlemlerde kullanılmıştır. Çeşit seçiminden sonra uygulanan işlemler ve yapılan analizler Şekil 3.8’de görülmektedir.



Şekil 3.7. Frenk üzümü çeşitlerine uygulanan analizler



Şekil 3.8. Seçilen frenk üzümü çeşidine uygulanan işlemler ve yapılan analizler

3.2.1. Meyve analizleri

Meyve rengi

Meyve renkleri Minolta CM 5 (Minolta, Osaka, Japan) model renk ölçüm spektrofotometre cihazı kullanılarak belirlenmiştir. CIE Renk Değerleri (L^* , a^* , b^*)’nden oluşan üçlü skalada $L^*=100$ beyaz, $L^*=0$ siyah; yüksek pozitif a^* kırmızı, yüksek negatif a^* yeşil; yüksek pozitif b^* sarı ve yüksek negatif b^* mavi olarak değerlendirilmiştir. Renk değerleri, 3 mm ölçüm çapına sahip disk kullanılarak her bir meyve örneğinin 3 farklı noktasından elde edilen reflektans ölçümlerinin ortalaması alınarak belirlenmiştir.

Suda çözünür kuru madde miktarı tayini

Meyve örneklerinde suda çözünen katı madde miktarı, Index Instruments GPR 11-37 marka otomatik refraktometre cihazı kullanılarak AOAC 932.12 (2000a)’ e göre belirlenmiştir.

Nem miktarı tayini

Meyve örneklerinde nem miktarı, TS 1129 ISO 1026’ ya göre belirlenmiştir.

pH Tayini

Meyve örneklerinde pH değeri TS 1728 ISO 1842’e göre WTW-720 pH metre ile belirlenmiştir.

Titre edilebilir asitlik tayini

Meyve örneklerindeki asitlik miktarı AOAC 942.15. (2000b)’ e göre belirlenmiştir. Titrasyon asitliği, pH metre ile izlenen titrasyonla saptanmıştır. Bu amaçla örnekler pH 8.1’e 0.1 N NaOH çözeltisi ile titre edilmiş ve harcanan baz çözeltisi miktarından titrasyon asitliği (g sitrik asit/100 ml) hesaplanmıştır.

Protein miktarı tayini

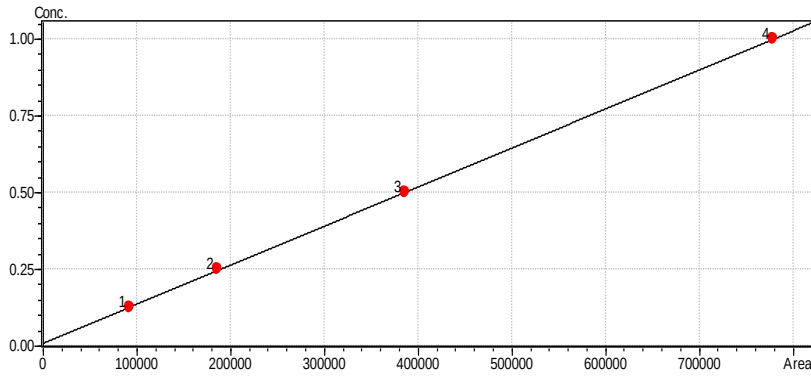
Meyve örneklerinde azot miktarı LECO FP-528 cihazı kullanılarak AOAC 990.03. (2002) yöntemine göre yapılmıştır. Meyve örneklerinin protein değeri hesaplamasında 6.25 çevirme faktörü kullanılmıştır.

Şeker fraksiyonları tayini

Meyve örneklerinde glukoz, fruktoz ve sakkaroz şeker fraksiyonları miktarı HPLC-RID (Shimadzu Corp., Kyoto, Japan) cihazı kullanılarak AOAC 977.20 (2000c)'e göre belirlenmiştir. Çizelge 3.1'de likit kromatografi çalışma şartları verilmiştir. Kalibrasyon eğrisi oluşturmak için glukoz, fruktoz ve sakkaroz standart şeker çözeltilerinin karışım halinde % 0.125-1.0 aralığında olan 4 farklı konsantrasyonları kullanılmış (Şekil 3.9) ve % 1.0'lik standart şeker çözeltisine ait kromatogram Şekil 3.10'da verilmiştir.

Çizelge 3.1. Likit kromatografi çalışma şartları

HPLC Çalışma Şartları	
Dedektör	RID-10 A dedektör
Kolon	Shodex Asahi-pak NH2P-50 4E (250 x 4.6 mm, 5 μ m)
Mobil faz	%75 Asetonitril-% 25 ultra saf su
Fırın sıcaklığı	30 °C
Akış hızı	1.0 ml/dk
Enjeksiyon hacmi	10 μ L



$$Y = aX + b$$

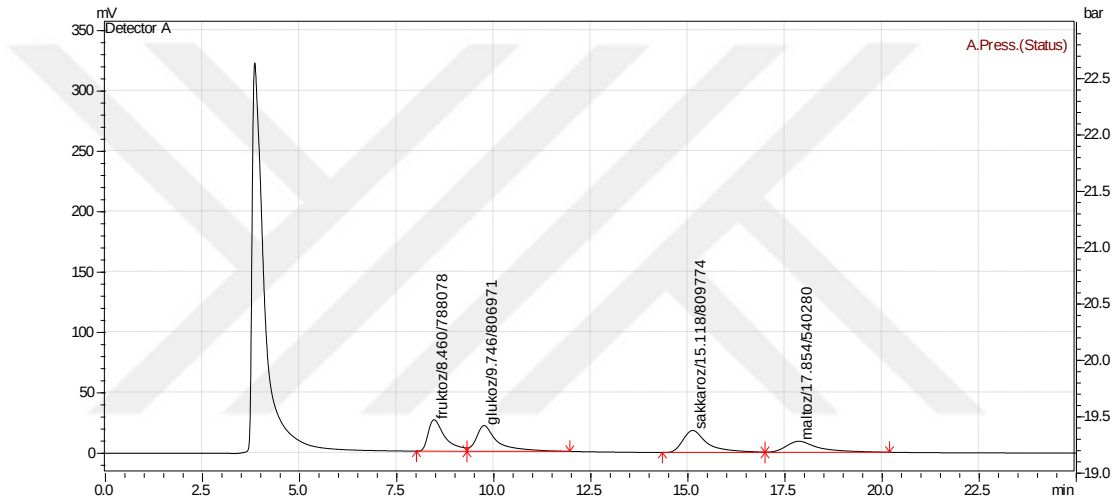
$$a = 1.271625e-006$$

$$b = 9.835139e-003$$

$$R^2 = 0.9999603$$

$$R = 0.9999802$$

Şekil 3.9. Şeker fraksiyonlarına ait likit kromatografiden elde edilen kalibrasyon eğrisi



Şekil 3.10. % 1 konsantrasyonda glukoz, fruktoz ve sakkaroz standartlarına ait kromatogram

Diyet lif tayini

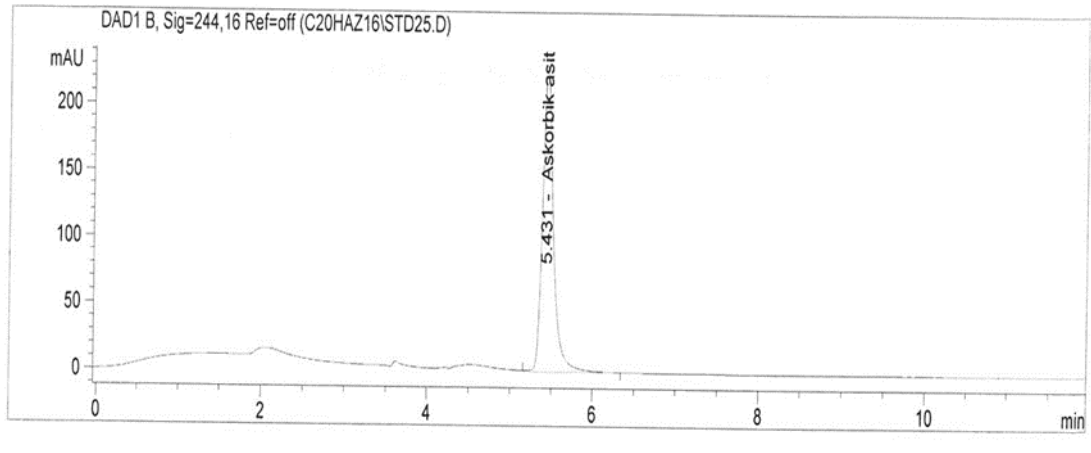
Meyve örneklerinin çözünebilir, çözünemeyen ve toplam diyet lif miktarı alfa amilaz, amiloglikozidaz ve proteaz enzimleri ve MES/TRIS buffer solüsyonları kullanılarak AOAC 991.43 (1994)' e göre otomatik Ankom Dietary Fiber Analyzer cihazı (Ankom Technology, USA) ile belirlenmiştir. Toplam diyet lif miktarı, çözünebilir ve çözünemeyen diyet lif miktarları toplamında hesaplanmıştır.

Askorbik asit miktarı tayini

Meyve örneklerinin askorbik asit içerikleri tayini için Gökmen ve ark. (2000)'nın ekstraksiyon ve analiz prosedürü modifiye edilerek kullanılmıştır. Kısaca, blender (Waring, Torrington, CT) yardımıyla homojenize edilen 20 gram meyve karışımına 200 ml ekstraksiyon solventi (60 g meta-fosforik asit içeren 1000 ml destile su) ilave edilerek homojenat önce karıştırılmış, daha sonra 20 dakika ultrasonikasyon enerjisine tabii tutulmuş ve ardından bu karışım 15 dakika 5000 rpm'de santrifüjlenmiştir (Sigma 3K15, Germany). Santrifüjlenen örneğin süpernatant kısmı 0.45 μ m hidrofilik PVDF filtrelerden geçirilerek (Millipore Millex-HV, Merck) 2 ml'lik amber renkli cam viallere alınmıştır. Filtratlar HPLC-UV-DAD (Agilent 1100 Series, CA, USA) cihazı ile analiz edilmiştir (Şekil 3.11). HPLC kromatografik analiz için çalışma koşulları Çizelge 3.2'de verilmiştir. Kalibrasyon eğrisi oluşturmak için askorbik asit standart çözeltisinin 12.5-25-50-100 mg/kg konsantrasyonları kullanılarak 4 noktalı kurve çizilmiş (Şekil 3.13) ve sonuçlar mg/100 g meyve olarak ifade edilmiştir. Şekil 3.12' de askorbik asit standartına ait kromatogram verilmiştir.



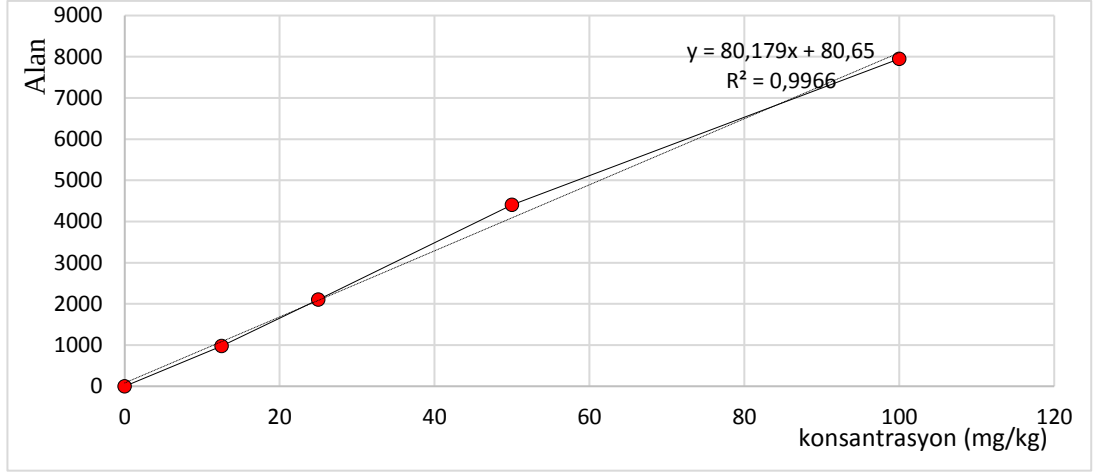
Şekil 3.11. Askorbik asit tayininde kullanılan HPLC-DAD cihazı



Şekil 3.12. Askorbik asit standartına ait kromotogram

Çizelge 3.2. Askorbik Asit HPLC Çalışma Şartları

HPLC Çalışma Şartları	
Dedektör	G1315A UV- DAD
Autosampler	ALS G1313A
Fırın	G1316A
Dalga boyu	244 nm
Kolon	HI-5 C 18 (250 x 4.6 mm, 5 µm; Hichrom, UK)
Mobil faz	Tetrabutylamonyum hidrojen sülfat/metanol (945:55 v/v) (pH:2' ye ayarlı)
Fırın sıcaklığı	20 °C
Akış hızı	0.6 ml/dk
Enjeksiyon hacmi	20 µL



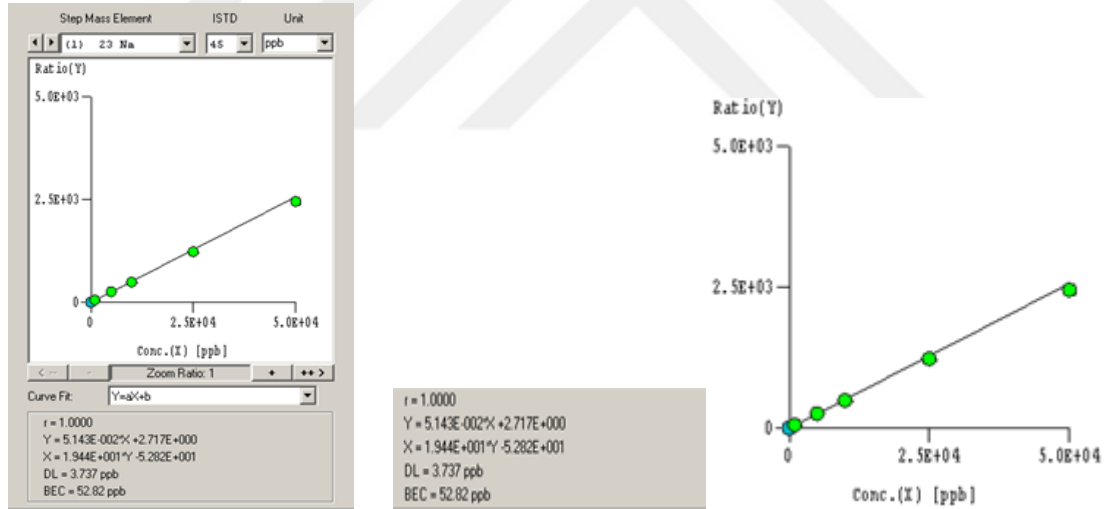
Şekil. 3.13. Standart askorbik asit kalibrasyon eğrisi

Mineral madde tayini

Meyve örneklerinin sodyum, potasyum, magnezyum, kalsiyum, demir, bakır, çinko, mangan ve selenyum içerikleri NMKL 186 metoduna göre Agilent 7500CX ICP/MS cihazı ile belirlenmiştir. Üzerine 6 ml ultrapure % 70'lik nitrik asit ve 1 ml % 30'luk hidrojen peroksit ilave edilen 0.5' er gram örnekler mineralize edilmişlerdir. Bu amaçla 12 adet teflon kap içeren kapalı sistem mikrodalga yakma ünitesi (Berghof speedwave MWS-3, Germany) kullanılmıştır. 50 ml lik santrifüj tüplerine alınan yakılmış örnekler çizgisine tamamlanarak 0.45 µm PVDF filtrelerden geçirilmiş ve 15 ml filtrat ICP/MS cihazında analiz edilmiştir. Sonuçlar mg/kg kuru madde olarak ifade edilmiştir. Çizelge 3.3'te mineral madde metotuna ait performans özellikleri incelenen mineral maddelere ait kalibrasyon grafiğinin bir örneği Şekil 3.14'de, diğerleri ise Ek 1-8'da verilmiştir.

Çizelge 3.3. Mineral madde metotunun performans özellikleri

Mineral	Tespit limiti (LOD)	Ölçüm limiti (LOQ)	Gerikazanım (%)
Ca (mg kg ⁻¹)	0.05	0.17	96.74
Mg (mg kg ⁻¹)	0.096	0.32	97.01
K (mg kg ⁻¹)	0.078	0.26	99.65
Na (mg kg ⁻¹)	0.046	0.15	98.95
Fe (µg kg ⁻¹)	20.60	68.68	97.77
Cu (µg kg ⁻¹)	21.81	72.70	99.90
Zn (µg kg ⁻¹)	15.66	52.18	94.01
Mn (µg kg ⁻¹)	0.13	0.44	99.42
Se (µg kg ⁻¹)	0.337	1.23	93.33



Şekil 3.14. Na mineraline ait kalibrasyon grafiği

Uçucu aroma bileşikleri tayini

Meyve örneklerinin uçucu aroma bileşikleri analizi, Harb ve ark. (2008) metoduna göre Agilent 7200 GC-QTOF/MS (Agilent Technologies, USA) cihazı ile ve uçucu bileşiklerin ekstraksiyonu için 100 µm polidimetil siloksan (P0,0DMS) fiber kaplı manuel SPME aparatı (Supelco, Bellafonte, PA, USA) kullanılarak belirlenmiştir. 5 g

homojenize meyve örneği 20 ml headspace cam viallere alınarak PTFE/silikon septa kapakları (Agilent, USA) ile kapatıldıktan sonra vialler 45 °C termostatik banyoda 180 rpm'de 20 dakika boyunca karıştırılarak dengeye getirilmişlerdir. Kullanılmadan önce fiber, GC-QTOF cihazının enjeksiyon portuna yerleştirilerek 260°C' de 10 dakika boyunca şartlandırılmıştır. Şartlandırılan PDMS fiber dengeye getirilen vial içerisine örneğin 10 mm üzerinde kalacak şekilde yerleştirilmiş, 45 dakika absorpsiyon süresinden sonra çıkarılarak adsorbe edilen uçucu aroma bileşiklerinin desorpsiyonu için splitless modda hemen GC-QTOF'un enjeksiyon portuna tanıtılmıştır. Ekstrakte edilen bileşikler termal olarak 250 °C' de 3 dakika boyunca desorbe edilmişlerdir. GC fırın sıcaklık programı; 5 dakika 45 °C, 45 °C'den 180 °C' ye dakikada 3 °C artacak şekilde, ardından 180 °C' den 240 °C' ye dakikada 20 °C artacak şekilde programlanmıştır. Uçucu aromatik bileşiklerin tespiti için kullanılan gaz kromatografi koşulları Çizelge 3.4' te verilmiştir. Uçucu bileşiklerin belirlenmesi, örneklerin kütle spektrumu ve alıkonma zamanlarının ADAMS, NIST (National Institute of Standards and Technology) ve FLAVOR 2 kütüphanelerinin data sistemleri ile karşılaştırılması ile yapılmıştır. Bazı uçucu bileşiklerin MS identifikasyonu standartlar kullanarak doğrulanmıştır.

Çizelge 3.4. Uçucu aroma bileşikleri için kromatografi koşulları

GC-Q TOF çalışma şartları	
Kolon	ZB-Wax kapiler kolon (30m x 0.25mm, 0.25 µm; Phenomenex, Germany)
SPME Fiber	PDMS (100 µm), Supelco
Enjeksiyon bloğu sıcaklığı	250 °C
Enjeksiyon modu	Splitless
Taşıyıcı gaz	He
Gaz akış hızı	1.2 ml/dk
Program süresi	63 dk.
MS koşulları	
İyon kaynağı	Elektron iyonizasyon
Elektron enerjisi	70 eV
Kaynak sıcaklığı	230 °C
Kütle aralığı	20-300 m/z
Tarama hızı	1 spektrum/saniye

Fenolik maddelerin ekstraksiyonu

Örneklerin ekstrakte edilebilen (çözünür) fraksiyonu için 2 g homojenize edilmiş meyve örnekleri üzerine 20 ml asitlendirilmiş metanol-su çözücüsü (HCLconc./ MeOH/H₂O; 1:80:10, v/v) ilave edilerek 20 °C’de 2 saat süre ile çalkalanmıştır. Daha sonra bu karışım falkon tüpüne alınarak, HITACHI marka CF 15RN model santrifüjle 4000 rpm’de 10 dakika santrifüjlenmiştir. 2 ardışık ekstraksiyondan sonra toplanan süpernatantlar birleştirilerek ekstrakte edilebilen toplam fenolik madde miktarı, antioksidan kapasitesi (DPPH, CUPRAC), toplam antosiyanin miktarı ve fenolik bileşiklerin kromatografik analizinde kullanılmıştır. Ekstraksiyon işlemi Gao ve ark. (2002)’nın belirttiği prosedüre göre yapılmıştır.

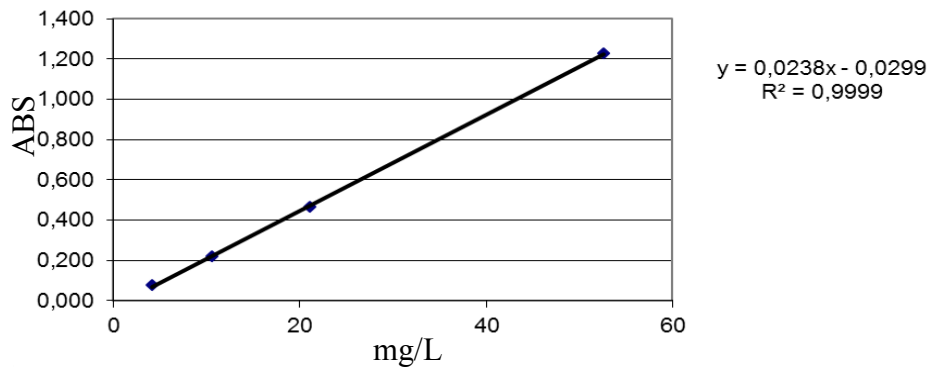
Hidrolize edilebilir (çözünmez, bağlı) fraksiyon için, ekstrakte edilebilir fraksiyonun ayrılmasından sonra arta kalan tortu ile devam edilmiştir. Kalıntıya 20 mL 10:1 oranında methanol/H₂SO₄kons eklenerek 85 °C’deki çalkalamalı su banyosunda 20 saat boyunca bekletilmişlerdir. Süre sonunda örnekler oda sıcaklığına soğutulmuş ve 4000 rpm’de 10 dakika santrifüjlenmiştir. Santrifüj sonrasında ayrılan supernatantlar hidroliz edilebilir toplam fenolik madde miktarı ve antioksidan kapasite (DPPH, CUPRAC) tayinlerinde kullanılmıştır. Ekstraksiyon işlemi Hartzfeld ve ark. (2002)’nın belirttiği prosedüre göre yapılmıştır.

Biyoloalınabilir fraksiyonun belirlenmesi için laboratuvar koşullarında, gastrointestinal sistemdeki koşulları taklit eden Glahn ve ark. (1998)’nın belirttiği *in-vitro* sindirim enzimatik ekstraksiyon prosedürü uygulanmıştır. Öncelikle, 0.5 g örnek üzerine 10 mL saf su ve 0.5 mL pepsin ilave edildikten sonra, 5 mol/L HCl kullanılarak pH 2’ye ayarlanarak mide ortamı oluşturulmuştur. Bu karışım 37 °C’de 1 saat çalkalamalı su banyosunda tutulmuştur. Daha sonra karışıma 1 M NaHCO₃ eklenerek pH 7.2’ye ayarlanmış, üzerine 2.5 mL bile/pankreatin çözeltisi, 2.5 mL NaCl/KCl eklenerek, 37 °C’de 2.5 saat çalkalamalı su banyosunda tutularak bağırsak ortamı oluşturulmuştur. Örnekler 4000 rpm’de 10 dk boyunca santrifüjlenmiş ve elde edilen supernatantlar biyoalınabilir toplam fenolik maddelerin analizinde kullanılmıştır.

Toplam fenolik madde tayini

Meyvelerden elde edilen ekstrakte edilebilir, hidrolize edilebilir ve biyoalınabilir fraksiyonların fenolik madde miktarı tayini Singleton ve ark., (1999) tarafından belirtilen Folin-Ciocalteu kolorimetrik metoduna göre yapılmıştır. Örneklerin ve standart çözeltilerin absorbans değerleri Thermo Scientific marka Genesys 10S UV-VIS model spektrofotometre ile 750 nm’de ölçülmüştür. Kalibrasyon kurvesi için gallik asit standardı kullanılmış (Şekil 3.15) ve ekstraktlar için fenolik madde sonuçları kalibrasyon denklemi kullanılarak mg GAE/g KM olarak ifade edilmiştir. Hidroliz edilebilir ve ekstrakte edilebilir fraksiyonlar toplanarak toplam fenolik madde miktarı belirlenmiştir. Toplam fenolik madde miktarı ve biyoalınabilir fraksiyon sonuçlarından yararlanılarak % biyoalınabilirlik hesaplanmıştır.

Analizde kullanılacak örnek miktarı ön denemeler ile belirlenmiştir. Deney tüplerine x mL örnek konulmuş ve üzerine (2-x) mL damıtık su ve 2.5 mL Lowry C eklenip karıştırıldıktan sonra, oda sıcaklığında 10 dakika bekletilmiştir. Süre sonunda 1:3 oranında damıtık su ile seyreltilmiş, Folin-ciocalteu reaktifinden 0.25 mL ilave edilerek karıştırılmış ve oda sıcaklığında karanlık bir yerde 30 dk bekletilmiştir. Oluşan mavi rengin yoğunluğuna göre, kullanılacak örnek miktarına karar verilmiştir. Karar verilen örnek miktarıyla, aynı işlemler tekrarlanmıştır. Kalibrasyon grafiği için 5-50 mg/L konsantrasyon aralığında gallik asit çözeltileri hazırlanmıştır.



Şekil 3.15. Ekstrakte, hidrolize edilebilir ve biyoalınabilir fraksiyonların standart gallik asit kalibrasyon grafiği

Antioksidan kapasite tayini

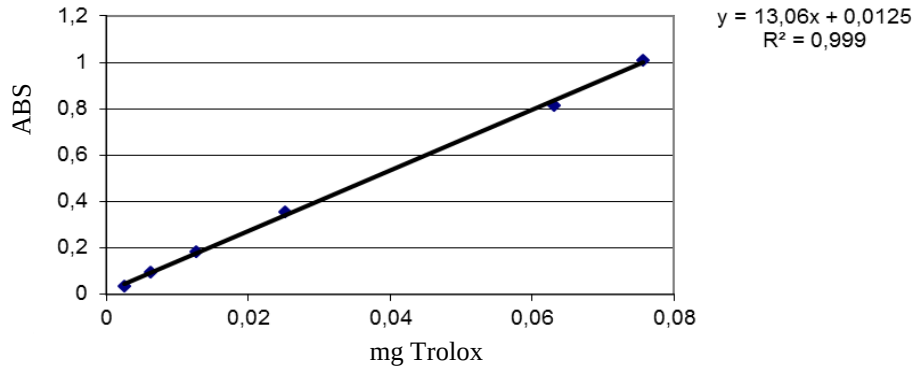
Antioksidan kapasite belirlenmesinde literatürde, birbirlerine karşı avantaj ve dezavantajları olan birçok yöntemle karşılaşılmaktadır. Bu yöntemlerin, seçiciliği ve uygulanabilirliği göz önüne alındığında, birden fazla yöntem kullanılarak sonuçların karşılaştırılması önerilmektedir. Bu nedenle antioksidan kapasitenin belirlenmesinde DPPH ve CUPRAC yöntemleri, Thermo Scientific marka Genesys 10S UV-VIS model spektrofotometre kullanılarak analiz edilmiştir (Apak ve ark. 2004; Vitali ve ark. 2009). Örneklerin antioksidan kapasitelerinin belirlenmesinde meyvelerden elde edilen ekstrakte ve hidroliz edilebilir fraksiyonlar kullanılmış ve sonuçlar her iki ekstraktan elde edilen sonuçların toplamı olarak ifade edilmiştir.

CUPRAC yöntemi

CUPRAC yöntemi Apak ve ark. (2004)'a göre yapılmıştır. Apak ve ark. (2007), bu yöntemin daha düşük redox potansiyeli sebebi ile hava, ışık, solvent ve pH açısından stabil ve fenolik bileşikler için diğer metotlara göre daha seçici olduğunu belirtmiştir. Kalibrasyon kurvesi 0,00252-0,0756 mg aralığında Trolox (6-hidroksil-2,5,7,8-tetrametilkloroman-2-karboksilik asit) çözeltileri hazırlanarak elde edilmiş ve kalibrasyon denklemi kullanılarak $\mu\text{mol TE/g KM}$ olarak ifade edilmiştir. Şekil 3.16'da elde edilen kalibrasyon kurvesi gösterilmiştir.

Kullanılan çözeltiler ve uygulama yöntemi aşağıda verilmiştir.

1.0×10^{-2} M bakır(II)klorür çözeltisi, 7.5×10^{-3} M neokuproin çözeltisi ve 1 M amonyum asetat tampon çözeltisinden 1'er mL ile x mL örnek ekstraktı ve (4-x) mL damıtık su, bir deney tüpüne konulmuştur. Aynı işlemler içinde örnek olmadan kör için de yapılmış ve 30 dakika karanlık ortamda bekleme süresinden sonra spektrofotometrede 450 nm'de absorban değerleri okunmuştur.



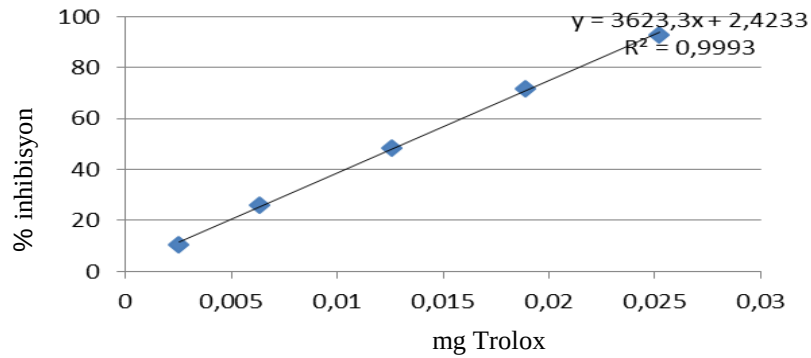
Şekil 3.16. CUPRAC metoduna göre kalibrasyon grafiği

DPPH yöntemi

DPPH yöntemi ile antioksidan kapasite tayininde, Brand-Williams ve ark. (1995)' nın uyguladığı yöntem kullanılmıştır. Kalibrasyon kurvesi 0,00252-0,0252 mg aralığında Trolox (6-hidroksil-2,5,7,8-tetrametilkloroman-2-karboksilik asit) çözeltileri hazırlanarak elde edilmiş, sonuçlar $\mu\text{mol TE/g KM}$ olarak ifade edilmiş ve bu değerler kullanılarak kalibrasyon grafiği çizilmiştir (Şekil 3.17).

Örneklerin antioksidan kapasitesi belirlenirken 100 μL ekstrakt üzerine 3.9 ml 6×10^{-5} M DPPH çözeltisi ilave edilerek 30 dakika bekleme süresi sonunda 515 nm dalga boyunda absorbans değerleri okunmuştur (*Aörnek*). Aynı işlemler kör örnek için de gerçekleştirilmiştir (*Akör*). Elde edilen bu absorbans değerleri ile % inhibisyon değeri hesaplanarak ekstraktların antioksidan kapasite değerleri hesaplanmıştır.

$$\% \text{ İnhibisyon} = \frac{A_{\text{kör}} - A_{\text{örnek}}}{A_{\text{kör}}} \times 100$$



Şekil 3.17. DPPH yöntemine göre kalibrasyon grafiği

Toplam antosiyanin tayini

Meyvelerin toplam antosiyanin miktarı Giusti ve ark., (1999)'nın tanımladığı pH-diferansiyel metoduna göre Thermo Scientific marka Genesys 10S UV-VIS model spektrofotometre kullanılarak belirlenmiş ve sonuçlar mg siyanidin 3 glikozit eşdeğeri/100 g KM olarak belirtilmiştir. Gao ve ark. (2002)'a göre elde edilen frenk üzümü ekstraktları potasyum klorür (pH:1'e ayarlanmış) ve sodyum asetat buffer (pH: 4.5'e ayarlanmış) çözeltileri ile ayrı ayrı seyreltilerek, dengeye gelmeleri için karanlık dolapta 40 dakika bekletilmiştir. Dengeye getirilen her iki örnek için absorbans ölçümleri antosiyanin miktarı için 528 nm dalga boyunda (λ max) ve bulanıklık unsurlarının tespit edilmesi için 700 nm dalga boyunda yapılmıştır. Antosiyanin miktarı hesaplamasında molekül ağırlığı (MW) 449.2, molar absorbası (E) 26900 ve maksimum dalga boyu (λ max) 528 nm olan siyanidin 3 glikozit kullanılmıştır.

Örneklerdeki toplam antosiyanin konsantrasyonu aşağıdaki bağıntı ile hesaplanmıştır:

$$\text{Toplam antosiyanin, mg/L} = \frac{(A) (1000) (MW) (DF)}{(E) (L)} \quad (3.1)$$

A: Absorbans = (A₅₂₈ – A₇₀₀)pH 1.0 – (A₅₂₈ – A₇₀₀)pH 4.5

MW: molekül ağırlığı = 449.2

DF: seyreltme faktörü

E: molar absorbans =26 900

L: küvetin optik yolu (1cm)

Fenolik bileşiklerin identifikasyonu

Frenk üzümü meyvelerinin Gao ve ark. (2002)'na göre ekstrakte edilen fenolik bileşiklerin (antosiyaninler, flavonol glikozitler, flavanoller ve fenolik asitler) identifikasyonunda Agilent 6550 LC-QTOF/MS-ESI (Agilent Technologies, USA) cihazı kullanılmıştır. Antosiyanin ve antosiyanin olmayan diğer fenolik bileşiklerin tespitinde kullanılan kromatografi koşulları sırasıyla Çizelge 3.5 ve Çizelge 3.7'de verilmiştir. Antosiyanin ve antosiyanin olmayan fenolik bileşiklerin elüasyonu için

Wang ve ark. (2002)'nın kullandıkları metot modifiye edilerek sırasıyla Çizelge 3.6 ve Çizelge 3.8'de belirtilen gradient akış programı uygulanmıştır. İlk olarak, belirtilen koşullarda her bir fenolik bileşik standartının [antosiyantinler (13 adet), flavanoller (6 adet), flavonol glikozitler (17 adet) ve fenolik asitler (10 adet)] kütleleri, alıkonma zamanları ve parçalanma iyonları belirlenmiştir (Çizelge 3.9). Örneklerde belirlenen fenolik bileşiklerin identifikasyonları alıkonma zamanları ve MS2 fragmentasyonu kıyaslanarak yapılmıştır. Tüm bileşikler için tanımlama standartlar ile doğrulanarak ve miktar belirlemesi örneklerin pik alanlarından hesaplanarak yapılmıştır.

Çizelge 3.5. Antosiyantin bileşikleri için kromatografi koşulları

LC-Q TOF çalışma şartları	
Kolon	Poroshell 120 EC-C 18 (4.6x100 mm; 2.7 μ m; Agilent Technologies, USA)
Mobil faz	A: % 1 formik asit içeren ultra saf su B: % 1 formik asit içeren asetonyitril
Kolon sıcaklığı	25 °C
Akış hızı	3 ml/dk.
Elüasyon süresi	40 dk
Enjeksiyon hacmi	5 μ L
İyon polaritesi	pozitif mod (ESI +)
Elüasyon profili	Çizelge 3.6
Q-TOF koşulları	
Nebulizör gaz	Nitrojen
Gaz sıcaklığı	175 °C
Gaz basıncı	45 psig
Kurutma gazı:	12 L/dak.
Kütle aralığı	100- 1600 m/z
Tarama hızı	2 spektrum/saniye

Çizelge 3.6. Antosiyanin bileşikleri için uygulanan elüasyon programı

Süre (dak)	% A	% B
0	100	0
0.1	98	2
3.0	85	15
30.0	65	35
30.10	98	2
33.0	98	2
35.0	100	0
40.0	100	0

Çizelge 3.7. Antosiyanin olmayan fenolik bileşikler için kromatografi koşulları

LC-Q TOF çalışma şartları	
Kolon	Poroshell 120 EC-C 18 (4.6x100 mm; 2.7 μ m; Agilent Technologies, USA)
Mobil faz	A: % 1 formik asit içeren ultra saf su B: % 1 formik asit içeren asetonyitril
Kolon sıcaklığı	40 °C
Akış hızı	0.6 ml/dk.
Elüasyon süresi	20 dk
Enjeksiyon hacmi	5 μ L
İyon polaritesi	negatif mod (ESI -)
Elüasyon profili	Çizelge 3.8
Q-TOF koşulları	
Nebulizör gaz	Nitrojen
Gaz sıcaklığı	200 °C
Gaz basıncı	35 psig
Kurutma gazı:	14 L/dak.
Kütle aralığı	100- 1050 m/z
Tarama hızı	2 spektrum/saniye

Çizelge 3.8. Antosiyanin olmayan fenolik bileşikler için uygulanan elüasyon programı

Süre (dak)	% A	% B
0	90	10
0.3	90	10
2.0	84	16
6.0	30	70
9.0	5	95
12.0	5	95
12.1	90	10
14.0	90	10
20.0	90	10

Çizelge 3.9. Fenolik bileşiklerin identifikasyonunda kullanılan parametreler

Bileşikler	M/Z	BULUNAN KÜTLE	RT	SAPMA (PPM)	MASS	MS/MS
Antosiyaninler						
Cyanidin 3-O-glucoside	449,1084	449,1060	9,70	5,34	484,0772	287.0631/139.0392
Cyanidin 3-O-sambubioside	581,1502	581,1524	9,54	-3,79	616,1190	287.0621/118.0894
Cyanidin 3-O-rutinoside	595,1663	595,1647	10,1	2,69	630,1351	449.1126/287.0644
Cyanidin 3-O-galactoside	449,1084	449,1068	9,50	3,56	484,0772	287.0641/137.0269
Cyanidin chloride	611,1612	611,1618	8,29	-0,98	646,1301	449.1206/287.0639
Peonidin 3-O-rutinoside	609,1820	609,1841	11,36	-3,45	644,1508	301.0787/121.0334
Peonidin 3-O-glucoside	463,1241	463,1258	11,49	-3,67	498,0928	301.0775/89.0622
Pelargonidin chloride	630,1351	631,1429	9,52	-0,16	596,1670	287.0617/111.3086
Pelargonidin 3-O-rutinoside	579,1741	579,1741	10,34	0,00	579,171	433.1217/271.0684
Petunidin 3-O-glucoside	479,1241	479,1241	10,84	0,00	479,1190	317.0741/137.0277
Delphinidin 3-O-rutinoside	611,1613	611,1623	9,99	-1,64	646,1301	287.0643/137.0263
Delphinidin 3-O-glucoside	465,1077	465,1077	8,89	0,00	465,1027	303.0597/273.0463
Malvidin 3-O-glucoside	493,1346	493,1361	11,93	-3,04	528,1031	331.0914/85.0316
Flavanoller						
Catechin	289,0711	289,0712	4,49	-0,35	290,079	289.0712/245.0819/205.0506
Epigallocatechin	305,0660	305,0665	3,83	-1,64	306,0739	125.0247/160.8413/197.9165
Epicatechin	289,0711	289,0713	5,07	-0,69	290,079	245.08140/205.0549/125.0244
Epigallocatechin gallate	457,0770	457,0764	5,09	1,31	458,0849	125.0244/169.0142/161.0244
Epicatechin gallate	441,0820	441,0816	5,60	0,91	442,0899	169.0147/125.0252/289.0719
Catechin	289,0711	289,0712	4,49	-0,35	290,079	289.0712/245.0819/205.0506
Fenolik asitler						
Chlorogenic acid	353,0871	353,0869	4,34	0,57	354,0950	191.0561/353.0878/161.0244
2-Hydroxybenzoic acid	137,0237	137,0242	6,64	-3,65	138,0316	93.0368/65.0421/75.0240
Gentisic acid	153,0187	153,0181	4,86	3,92	154,0266	108.0216/53.0396
4-hydroxy benzoic acid	137,0237	137,0240	4,83	-2,19	138,0316	137.0237/108.0219
Ellagic acid	300,9983	300,9985	5,51	-0,66	302,0062	257.0087/229.2126/185.0235
Caffeic acid	179,0343	179,0351	5,13	-4,47	180,0422	134.0373/89.0396/135.0451
Vanillic acid	167,0343	167,0345	5,14	-1,20	168,0422	135.0460/108.0228
Gallic acid	169,0136	169,0143	2,32	-4,14	170,0215	125.0253/147.8918/107.0149
Protocatechuic acid	153,0187	153,0191	3,53	-2,61	154,0266	109.0297/141.8689/118.0304
P-Cumaric acid	163,0394	163,0394	5,68	0,00	164,0473	119.0513/145.0298
Flavonol glikozit						
Myricetin 3-O-glucoside	479,0821	479,0818	5,20	0,63	480,0900	317.6521/137.0267
Myricetin 3-O-galactoside	479,0821	479,0818	5,18	0,63	480,0900	317.6521/137.0267
Myricetin 3-O-rhamnoside	463,0875	463,0872	5,44	0,65	464,0954	463.0872/317.0598
Quercetin 3-glucoside	463,0875	463,0869	5,46	1,30	464,0954	463.0869/301.9782
Quercetin 3-D-galactoside	463,0875	463,0868	5,43	1,51	464,0954	463.0868/301.9782
Quercetin hydrate	301,0298	301,0338	8,50	-13,29	301,0298	151.0045/107.0150/ 178.9991
Quercetin 3-O-rhamnoside	301,0347	301,0351	6,53	-1,33	302,0426	301,0351
Quercetin 3-D-xyloside	433,0771	433,0761	5,58	2,31	434,0850	433.0761/301.347
Quercetin 3-O-rutinoside	609,1451	609,1448	5,31	0,49	610,1530	300.0290/463.0881/343.0463
Isorhamnetin	315,0503	315,0513	7,06	-3,17	316,0582	300.0277/151.0033/ 107.0142
Isorhamnetin 3-O-rutinoside	623,1611	623,1626	7,70	-2,41	624,1690	477.1087/315.2321
Isorhamnetin 3-O- glucoside	477,1031	477,1025	5,69	1,26	478,1110	477.1025/315.0904
Syringetin 3 glucoside	507,1138	507,1131	5,67	1,38	508,1217	507.1131/345.0301
Kaempferol	285,0398	285,0404	7,05	-2,10	286,0477	152.0687/67.1025
Kaempferol 3-B-D glucoside	447,0931	447,0952	12,15	-4,70	448,1010	447.0938/ 284.0336
Kaempferol 3-O-D-galactoside	447,0931	447,0938	13,19	-1,57	448,1010	284.0336/169.0142
Kaempferol 3-B-D rutinoside	593,1501	593,1482	19,46	3,20	594,1580	285.0412/447.0897/ 327.0504

Duyusal Analiz

Meyvelerin tat, koku ve aroma gibi özelliklerini içeren duysal analiz değerlendirilmesinde 25 panelist yer almıştır. Panel, bireysel tadım kabinleri bulunan Gıda ve Yem Kontrol Merkez Araştırma Enstitüsü Müdürlüğü'nün akredite duysal analiz laboratuvarında gerçekleştirilmiştir. İlk olarak, oda sıcaklığına getirilen ve salkımın farklı yerlerinden alınan meyve taneleri 30' ar gram olacak şekilde plastik tabaklara yerleştirilip her bir panel üyesine sunulmuştur. Panelistlerden, meyve örneklerini her bir kriter için 1'den 5'e kadar ölçüm değeri vererek tat için 1: çok ekşi, 5: çok tatlı; koku için 1: kokusuz, 5: çok kokulu ve flavor için 1: aromatik değil, 5: çok aromatik skala aralığında olacak şekilde kadar puanlamaları istenmiştir. Puanlama için Kurtcan & Gönül (1987) tarafından oluşturulan değerlendirme kartı modifiye edilerek kullanılmıştır. Meyvelerin duysal açıdan değerlendirilmesinde kullanılan profil kağıdı Ek 9'de verilmiştir.

3.2.2. Frenk üzümü ekstraktı üretimi

Ekstraksiyon koşullarının optimizasyonu

Toplam antosiyanin miktarı, antioksidan kapasite ve toplam fenolik maddenin biyoalınabilirliği analiz sonuçları değerlendirildiğinde en iyi çeşit olarak belirlenen 'Boskoop Giant' çeşidi siyah renkli frenk üzümlelerinden, doğal renklendirici ve fonksiyonel ürünlerin geliştirilmesinde gıda katkı maddesi olarak kullanılabilirliğini araştırmak amacı ile yüksek polifenol ve antosiyanin içeriğine sahip ekstrakt elde edilmiştir. Bu amaçla, ekstraksiyonda optimize edilmesi amaçlanan sıcaklık, süre ve etanol: su oranlarının minimum ve maksimum çalışma aralıkları detaylı bir literatür taraması sonucu tespit edilmiş ve optimum işlem koşulları çalışma aralığı sıcaklık için 20-70 °C; süre için 30-360 dakika ve solvent (etanol:su) için % 20-100 olarak belirlenmiştir. Bu koşullar için Design Expert programı kullanılarak Box Behnkem Deney Tasarım yöntemine göre deneme deseni oluşturulmuştur (Çizelge 3.10). Deneme planına göre 17 farklı koşulda ekstrakt elde edilmiş, her denemede elde edilen ekstrakt, içerdiği toplam antosiyanin miktarı açısından değerlendirilmiş ve en iyi ekstraksiyon yönteminin belirlenmesi için optimizasyon çalışması gerçekleştirilmiştir. Yüzey tepki metodu (RSM) ile yapılan optimizasyon sonucu optimum işlem koşulları sıcaklık için: 37

$^{\circ}\text{C}$; süre: 108,77 dakika ve etanol konsantrasyonu % 81,26 olarak tespit edilmiştir. Daha sonra belirlenen optimum işlem koşullarında 5 adet doğrulama çalışması yapılmıştır.

Çizelge 3.10. Box Behnkem Deney Tasarım Yöntemi

		Faktör 1	Faktör 2	Faktör 3	Cevap
Çalışma	STD	Etanol (%)	Süre (dk)	Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$)	Antosiyanin (mg/L)
14	1	60.00	195.00	45.00	177,02
1	2	20.00	30.00	45.00	174,69
12	3	60.00	360.00	70.00	152,64
10	4	60.00	360.00	20.00	144,68
17	5	60.00	195.00	45.00	142,10
4	6	100.00	360.00	45.00	179,22
15	7	60.00	195.00	45.00	176,67
9	8	60.00	30.00	20.00	140,65
16	9	60.00	195.00	45.00	161,14
13	10	60.00	195.00	45.00	164,29
5	11	20.00	195.00	20.00	164,39
7	12	20.00	195.00	70.00	166,87
2	13	100.00	30.00	45.00	161,09
11	14	60.00	30.00	70.00	167,42
8	15	100.00	195.00	70.00	154,07
3	16	20.00	360.00	45.00	183,85
6	17	100.00	195.00	20.00	142,23

Ekstrakt Üretimi

Belirlenen optimum işlem koşullarında ekstrakt üretimi Bezmialem Fitoterapi Eğitim Uygulama ve Araştırma Merkezinde bulunan kapalı sistem otomatik ekstraksiyon ünitesi (Frumak, Türkiye) ile gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla 5 kg Boskoop Giant çeşidi frenk üzümü meyvesi (Şekil 3.18) % 81,26' lık 50 litre etanol ile 37°C sabit sıcaklıkta 108,77 dakika ile ekstrakte edilmiştir. Ekstraksiyon ünitesi; sıcaklık kontrol panelli ekstraktör, elek sistemi, filtrasyon sistemi ve ekstrakt toplama kazanı birimlerinden oluşmaktadır (Şekil 3.19). Ekstrakt üretimi amacıyla öncelikle belirtilen oranlarda meyve ve çözücü paslanmaz çelik ekstraktör içine yerleştirilerek 100 rpm dönüş hızına sahip çarklar ile belirtilen süre ve sıcaklıkta karıştırılarak fenolik ve antosiyanin bileşiklerin ekstrakte edilmesi sağlanmıştır. Süre sonunda fenolik bileşiklerce zenginleşmiş olan çözücünün

elek sistemi yardımıyla meyve posasından ayrılması sağlanmıştır. Daha sonra elde edilen ekstrakt, içinde kalan safsızlıkların uzaklaştırılması amacıyla filtre sisteminden geçirilmiş ve daha sonra pompa yardımı ile toplama kazanı içerisinde biriktirilmiştir. Ekstrakt üretim aşamaları Şekil 3.20’ de görülmektedir.



Şekil 3.18. Ekstrakt üretiminde kullanılan Boskoop Giant çeşidi frenk üzümü meyvesi



Şekil 3.19. Kombine ekstraksiyon ünitesi



Ekstraktör



Meyve ve çözücünün ekstraktör içinde karıştırılması



Ekstraktın elekten geçirilmesi





Ekstraktın filtre sisteminden geçirilmesi



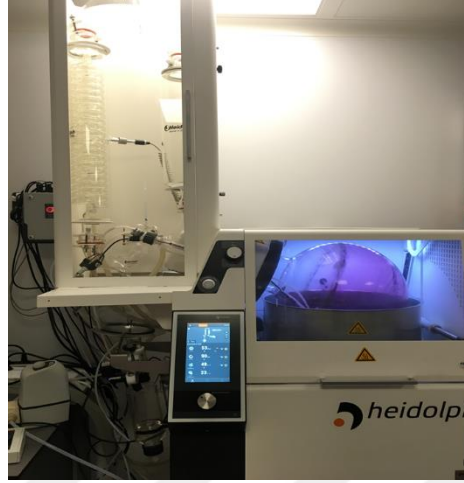
Ekstraktın kazanda toplanması

Şekil 3.20. Ekstrakt üretim aşaması

3.2.3. Konsantre frenk üzümü ekstraktı üretimi

Madde 3.2.2’ de belirtilen ekstraksiyon prosedürü sonucu elde edilen yaklaşık 50 litre ekstrakt ikiye ayrılmıştır. Ekstraktın yarısına % 0.5 konsantrasyonda sitrik asit ilave edilmiş ve suda çözünür kuru madde içeriği 65⁰ briks olana dek endüstriyel ölçekli evaporatör (Heidolph Instruments, Almanya) kullanılarak konsantre edilmiştir (Şekil 3. 21). Sonuçta, doğal bir renklendirici olarak fonksiyonel ürünlerin geliştirilmesinde

ve/veya gıda katkı maddesi olarak kullanılabilecek konsantre frenk üzümü ekstraktı elde edilmiştir.



Şekil 3.21. Endüstriyel ölçekli rotary evaporator

3.2.4. Konsantre frenk üzümü ekstraktının biyoaktif özelliklerin belirlenmesi

Elde edilen ürünün biyoaktif özellikleri olarak; ekstrakte edilebilir, hidroliz edilebilir ve biyoalınabilir fraksiyonlarının fenolik madde miktarı, antioksidan kapasitesi, toplam antosiyanin miktarı, fenolik bileşen (antosiyenin, flavanol, fenolik asit ve flavonol glikozit) kompozisyonu belirlenmiştir (Madde 3.2.1).

3.2.5. Püskürtmeli kurutma yöntemi ile mikroenkapsülasyon

Mikroenkapsülasyon ön deneme çalışmaları

Madde 3.2.2’ de belirtilen ekstraksiyon prosedürü sonucu elde edilen 50 litre ekstraktın diğer yarısı suda çözünür kuru madde içeriği 25⁰ briks olana kadar endüstriyel ölçekli evaporatörde (Heidolph Instruments, Almanya) konsantre edilmiştir (Şekil 3.21). Bu ekstrakt ile püskürtmeli kurutucu yöntemiyle doğal renklendirici gıda katkı maddesi ve fonksiyonel ürünlerin geliştirilmesinde gıda bileşeni olarak kullanılabilecek mikroenkapsüle toz ürün üretimi için ön denemeler yapılmıştır. Püskürtmeli kurutma işlemi için Büchi B-290 (Büchi Labortechnik AG, İsviçre) marka püskürtmeli mini kurutucu kullanılmıştır (Şekil 3.22).



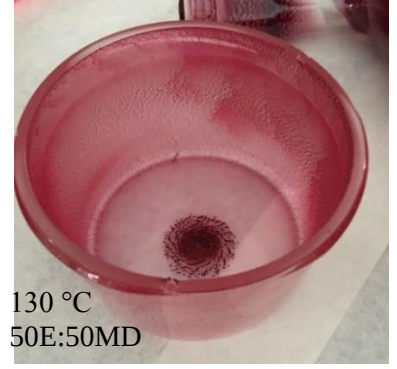
Şekil 3.22. Buchi B- 290 püskürtmeli kurutucu

Ön deneme çalışmaları için; püskürtmeli kurutucu hava giriş sıcaklığı, ekstrakt:kaplama materyali karışım oranı ve püskürtme ile kurutulacak beslemenin son suda çözünür katı madde içeriği olarak 3 parametre belirlenmiştir. Hava giriş sıcaklığı için 110-150 °C, ekstrakt: kaplama materyali (maltodekstrin DE:8) oranı % 20-90 ve suda çözünür katı madde miktarı 20 ve 30⁰ briks olan besleme karışımları ile yapılan farklı kombinasyonlarda ön deneme çalışmaları yapılmıştır. Sonuçta, 150°C sıcaklıkta, kaplama ajanı olarak %70'den daha düşük maltodekstrin kullanımı durumunda ve besleme karışımı katı madde içeriği 30⁰ briks olarak hazırlandığında püskürterek kurutulmuş toz ürünler yanarak eriyik yapıya dönüşmüştür (Şekil 3.23). Yapılan çalışmalar sonucu püskürtmeli kurutma işleminde 110-125-140 °C sıcaklık, %70-80-90 oranlarında maltodekstrin kullanımı ve 20⁰ briks değerinde besleme karışımı kullanımı olumlu sonuçlar vermiştir (Şekil 3.24). Çizelge 3.11'de çeşitli ön deneme çalışmalarına ilişkin sonuçlar gösterilmiştir. Ön denemeler ile belirlenen püskürtmeli kurutucunun diğer çalışma koşulları aspiratör hızı için % 90 (35 m³/s), atomize hava püskürtme hızı için 30 mm (439 L/s) ve dakikada 3 mL besleme yapabilmek için pompa hızı %10 olarak ayarlanmıştır.

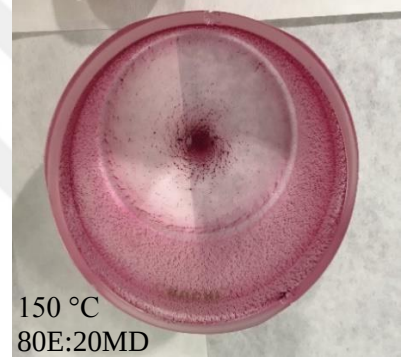
Çizelge 3.11. Püskürtmeli kurutma ön deneme çalışmalarına ilişkin sonuçlar

E:MD	Besleme briksi	Püskürtmeli kurutma sıcaklığı (°C)				
		110	125	130	140	150
10:90	20	√	√		√	
	25					
20:80	20	√	√		√	
	25					
30:70	20	√	√		√	
	25					
40:60	20		X	X	X	
	30				X	
50:50	20	X		X		
	25		X			
80:20	20	X				X
	25					

√:başarılı run; X: başarısız run; E:MD: ekstrakt: maltodekstrin



130 °C
50E:50MD



150 °C
80E:20MD

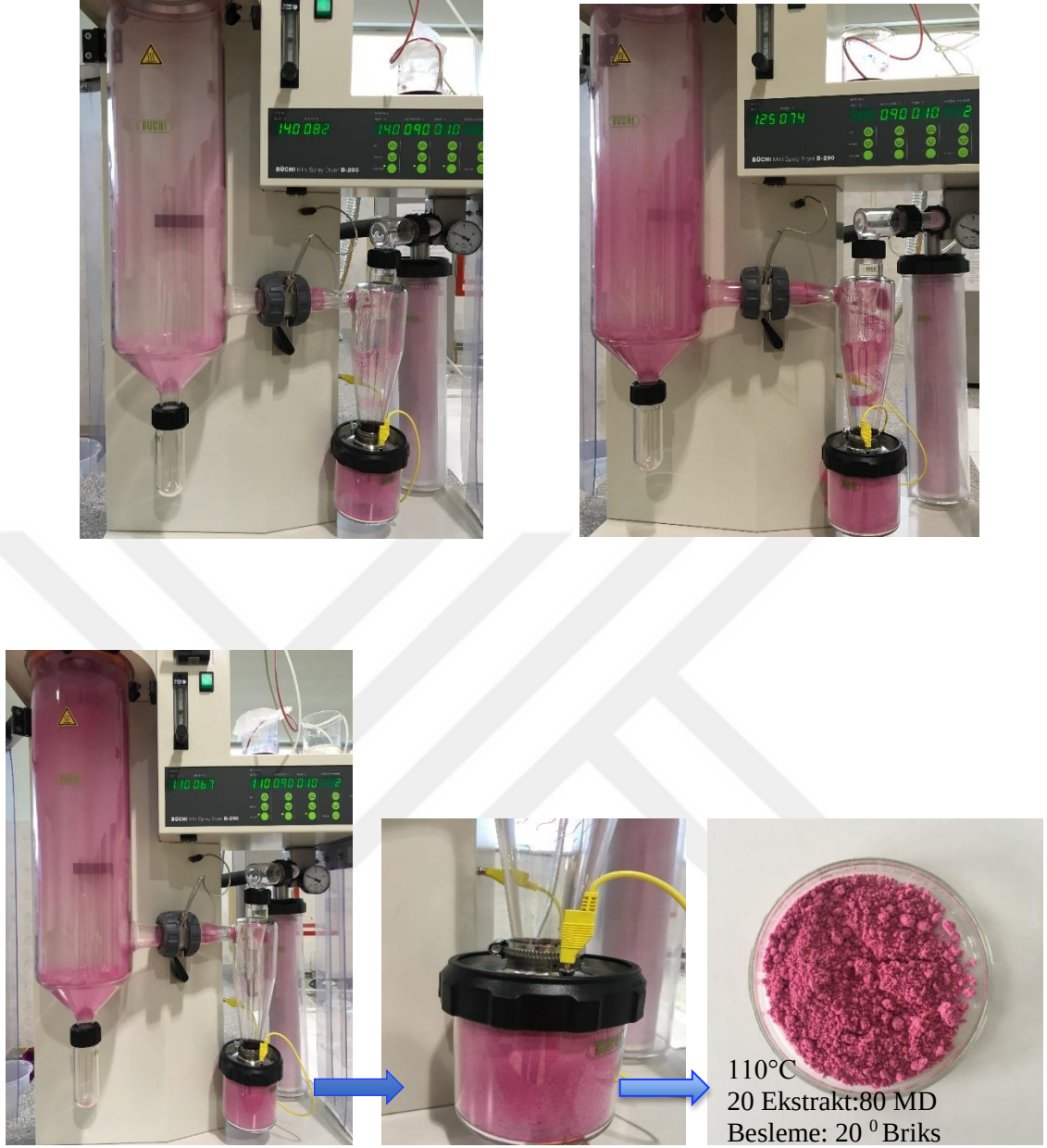


140°C
40 Ekstrakt:60 MD
Besleme: 30⁰ briks



140°C
40 Ekstrakt:60 MD
Besleme: 20⁰ briks

Şekil 3.23. Ön deneme sonuçları olumsuz olan toz ürünler



Şekil 3.24. Püskürtmeli kurutma çalışmaları sonucu olumlu özellik gösteren ürünler

Mikroenkapsüle toz ürün üretimi

Mikroenkapsüle toz ürün üretimi için ön denemeler ile belirlenen en iyi sonuç veren 3 farklı sıcaklık (110-125-140 °C) arasından, daha etkin bir kuruma sağlamak amacıyla kurutma sıcaklığının 140 °C olarak uygulanmasına karar verilmiştir. Frenk üzümü ekstraktları 3 farklı oranda (% 70, % 80 ve % 90) maltodekstrin (DE:8) ile karıştırılarak suda çözünür katı madde konsantrasyonları 20° brix olacak şekilde besleme reçetesi oluşturulmuştur. Çizelge 3.12’de belirtilen oranlarda hazırlanan maltodekstrin ve frenk üzümü ekstraktları homojenizer (Ultra-Turrax, IKA T18 digital, Almanya) yardımıyla 3 dakika süre ile karıştırılarak homojen hale getirilmiştir. Elde edilen besleme karışımları optimize edilen çalışma koşullarında (aspiratör hızı; 35 m³/s, pompa: besleme akış hızı; 3 ml/dak, atomize hava püskürtme hızı; 439 L/sa) püskürterek kurutulmuştur. Sonuç olarak; belirtilen şartlarda mikroenkapsülasyon çalışmaları tamamlanmış ve 3 grup mikroenkapsüle toz ürün üretilmiştir (Şekil 3. 25). Elde edilen ürünlerin higroskopisite, nem, su aktivitesi, çözünürlük, renk ve termal özellikleri incelenmiştir.

Çizelge 3.12. 20° Briks Besleme Hazırlama Reçetesi

	Ekstrakt miktarı (g)	Maltodekstrin miktarı (g)	Su miktarı (g)
10 E:90 MD	8	19,03	72,97
20 E:80 MD	16	16,91	67,09
30 E:70 MD	24,1	14,84	61,06

E: Ekstrakt

MD: Maltodekstrin



140 °C
30 Ekstrakt:70 MD
Besleme: 20° briks



140 °C
20 Ekstrakt:80 MD
Besleme: 20° briks



140 °C
10 Ekstrakt:90 MD
Besleme: 20° briks

Şekil 3.25. Püskürtmeli kurutma yöntemi ile üretilen mikroenkapsüle toz ürünler

3.2.6. Mikroenkapsüle toz ürün fiziksel ve biyoaktif özellikleri

Elde edilen 3 grup toz ürünün rutubet ve su aktivitesi analizleri yapılmış ve verimleri hesaplanmıştır. Daha sonra örneklerin renk, higroskopite, çözünürlük, camsı geçiş sıcaklığı değerleri belirlenmiştir.

Kurutma verimi

Kurutma verimi; elde edilen toplam kuru madde miktarının, beslenen toplam kuru madde miktarına % olarak oranlanması ile hesaplanmıştır.

Camsı geçiş sıcaklığı

Mikrokapsüllerin termal özellikleri DSC 4000 (Perkin-Elmer, USA) cihazı ile Santhalakshmy ve ark. (2015)' a göre belirlenmiştir. Bu amaçla, 5 mg toz ürün kapsülleme cihazı ile 50 µL DSC alüminyum kapsüllerin (Perkin-Elmer) içine alınarak (Şekil 3. 26) içerisinde doymuş magnezyum klorür çözeltisi (% 32.8 RH) bulunan ağzı kapaklı kavanozda 25 °C de 1 hafta bekletilerek dengeye getirilmiştir. Dengeye ulaşan numuneler hava sızdırmaz bir biçimde kapatılmış ve 10 K/dk. ısıtma hızı ile 10°C den 150 °C'ye ısıtılmış ve akabinde 25 °C 'ye 10 K/dk. hız ile soğutulmuştur. Elde edilen DSC termogramında gözlemlenen endotermik geçişin orta noktası sıcaklığı (mid-point) belirlenerek Tg'si bulunmuştur.



Şekil 3.26. DSC kapsülleme cihazı ve kapsüllemiş mikroenkapsüle toz ürünler

Su aktivitesi

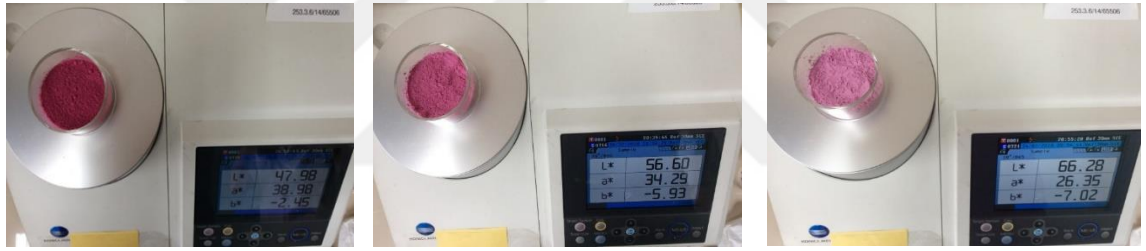
25 °C sabit sıcaklığa getirilen örneklerin su aktivitesi ölçümleri AquaLab LITE su aktivitesi cihazı kullanılarak yapılmıştır (AOAC 2000d).

Nem miktarı tayini

Mikrokapsüllerin nem miktarı AOAC (2005) metoduna göre örnekler 65 °C’ de sabit tartıma gelinceye kadar kurutularak gerçekleştirilmiştir.

Renk analizi

Frenk üzümü mikrokapsüle toz örneklerinin aydınlık değeri (L*), kırmızılık indeksi (a*) ve sarılık indeksi (b*) değerleri Minolta CM-5 model spektrofotometre cihazı kullanılarak ölçülmüştür (Şekil 3.27). Ölçümler Daylight Color (D 65/10*)’ da gerçekleştirilmiştir.



% 70 MD içeren ürün

% 80 MD içeren ürün

% 90 MD içeren ürün

Şekil 3.27. Mikrokapsüle toz ürünlerin renk ölçümü

Çözünme testi

Toz örneklerin çözünürlüğü, Eastman ve Moore (1984)’e göre belirlenmiştir. Bu amaçla, 1 gram toz ürün, 100 ml distile suda, 5 dakika boyunca homojenizatörde yüksek hızda karıştırılarak çözülmüş ve yine 5 dakika boyunca 5000 rpm’ de santrifüj edilmiştir. Çökelmenin sağlanması için 30 dakika beklenmiş ve üst fazdan 25 ml süzöntü önceden tartılmış alüminyum petrilere alınarak, 5 saat boyunca 105 °C’deki etüvde kurutulmuştur. Toz ürünlerin çözünürlüğü yüzde ağırlık farkı alınarak hesaplanmıştır.

Higroskopisite

Örneklerin higroskopisite analizleri Santhalakshmy ve ark. (2015)'nin önerdiği şekilde belirlenmiştir. 1 g örnek doymuş tuz çözeltisi ile birlikte 25 °C'de hava geçirmez kaplara konularak 1 hafta süre sonunda adsorbe ettikleri nem miktarı belirlenmiştir (Şekil 3. 28). Higroskopisite 100 gram kuru maddenin nem alışı (g) olarak ifade edilmiştir.



Şekil 3.28. Mikroenkapsüle toz ürünlerin higroskopisite analizi

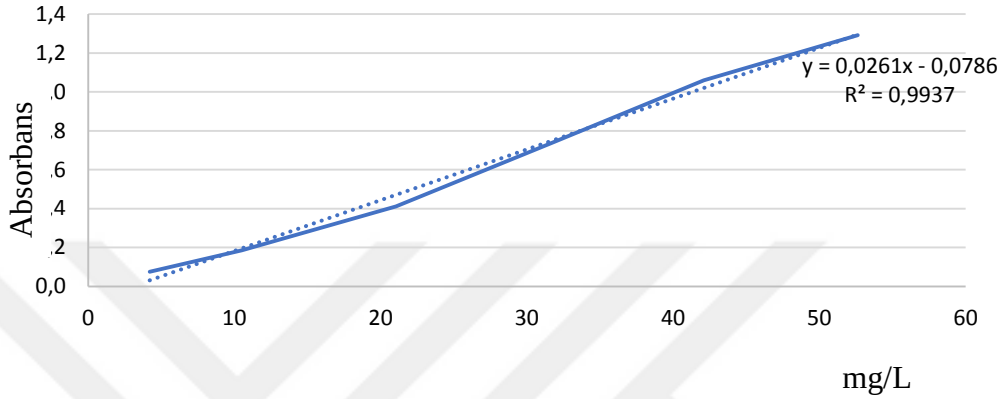
Mikroenkapsüle ürünlerde fenolik bileşiklerin ekstraksiyonu

Ekstrakte edilebilen fenolik bileşiklerin ekstraksiyonu için Gao ve ark. (2002)'nin belirttiği prosedür modifiye edilerek uygulanmıştır. Bu amaçla, farklı oranlarda maltodekstrin içeren 1 g mikroenkapsüle toz örneklerin üzerine 50'şer ml asitlendirilmiş metanol-su karışımı (HCLconc./ MeOH/H₂O; 1:60:40, v/v) ilave edilerek 20 °C' de 2 saat süre ile çalkalanmışlardır. Daha sonra bu karışım HITACHI marka CF 15RN model santrifüjle 4000 rpm'de 10 dakika santrifüjlenmiş ve süpernatant ayrılmıştır. Bu işlemten sonra kalan tortu Hidrolize edilebilen fenolik bileşiklerin ekstraksiyonunda kullanılmıştır. Ekstraksiyon işlemi Hartzfeld ve ark. (2002)'a göre Bölüm 3.2.1'de belirtilen yöntemle yapılmıştır. Elde edilen ekstrakte ve hidrolize edilebilen süpernatantlar toplam fenol içeriği, antioksidan kapasite (DPPH, CUPRAC), toplam antosiyanin ve fenolik bileşiklerin identifikasyonunda kullanılmışlardır.

Biyoalınabilir fenolik bileşiklerin ekstraksiyonu ise Glahn ve ark. (1998)'nin belirttiği *in-vitro* sindirim enzimatik ekstraksiyon prosedürü kullanılarak Bölüm 3.2.1'de belirtildiği şekilde uygulanmıştır.

Mikroenkapsüle ürünlerin toplam fenolik madde tayini

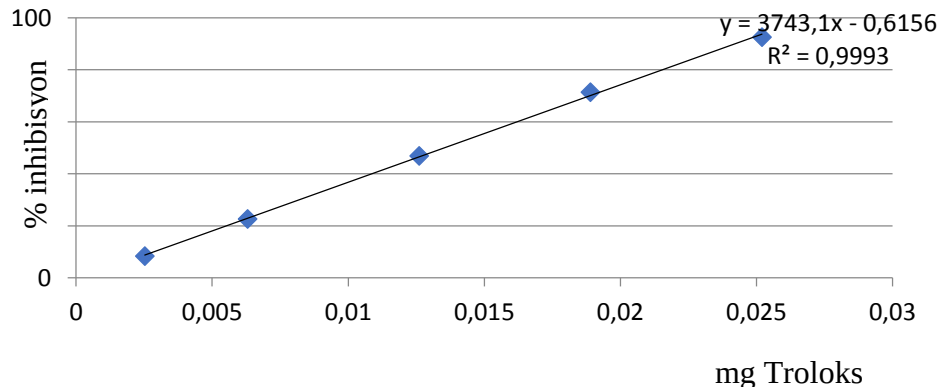
Mikroenkapsüle toz ürünlerin ekstrakte edilebilir, hidroliz edilebilir ve biyoalınabilir fenolik madde tayini Bölüm 3.2.1’de belirtildiği şekilde gerçekleştirilmiştir. Mikroenkapsüle toz ürünlerin fenolik madde içeriklerinin belirlenmesinde Şekil 3.29’de gösterilen gallik asit kalibrasyon grafiği kullanılmıştır.



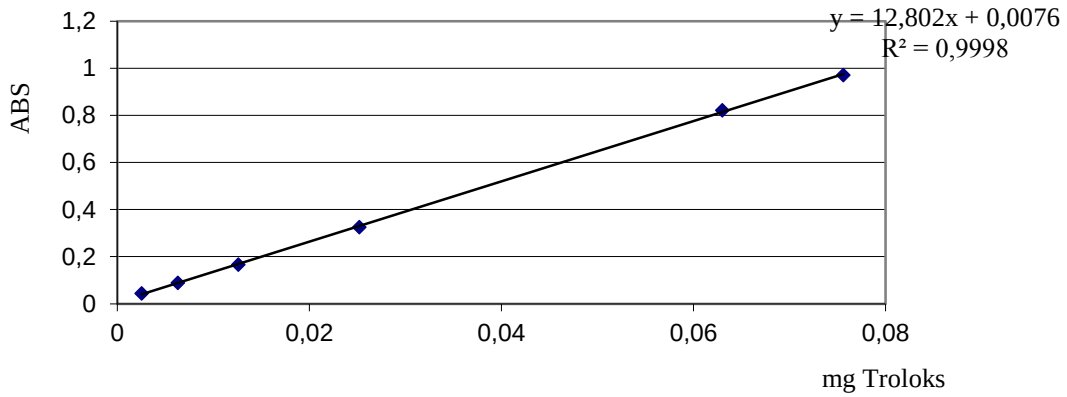
Şekil 3.29. Mikroenkapsüle toz ürünlerin fenolik madde içeriklerine ait gallik asit kalibrasyon grafiği

Mikroenkapsüle ürünlerin antioksidan kapasitesinin belirlenmesi

Mikroenkapsüle toz ürünlerin DPPH ve CUPRAC metodlarına göre antioksidan kapasite analizleri Bölüm 3.2.1’de belirtilen yöntemlere göre yapılmıştır. Örneklerin kalibrasyon grafikleri DPPH yöntemine göre Şekil 3.30, CUPRAC yöntemine göre ise Şekil 3.31’de verilmiştir.



Şekil 3.30. DPPH yöntemine ait kalibrasyon grafiği



Şekil 3.31. CUPRAC yöntemine göre kalibrasyon grafiği

Mikroenkapsüle ürünlerin toplam antosiyanin tayini

Mikroenkapsüle toz ürünlerin toplam antosiyanin içeriği Bölüm 3.2.1.'de belirtildiği gibi yapılmıştır.

Püskürtmeli kurutma sonrasında toplam antosiyanin geri kazanımı ise aşağıdaki formül kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\text{Toplam antosiyanin (\%)} = \frac{\text{Kurutulan toz ürünündeki antosiyanin miktarı (mg/1000g)}}{\text{Besleme solüsyonundaki antosiyanin miktarı (mg/1000g)}} \times 100 \quad (3.2)$$

Mikroenkapsüle ürünlerin fenolik bileşik kompozisyonunun belirlenmesi

Mikroenkapsüle toz ürünlerin antosiyanin, flavonol glikozit, flavanol ve fenolik asit içeriklerinin belirlenmesinde Bölüm 3.2.1.'de belirtilen yöntem kullanılmıştır.

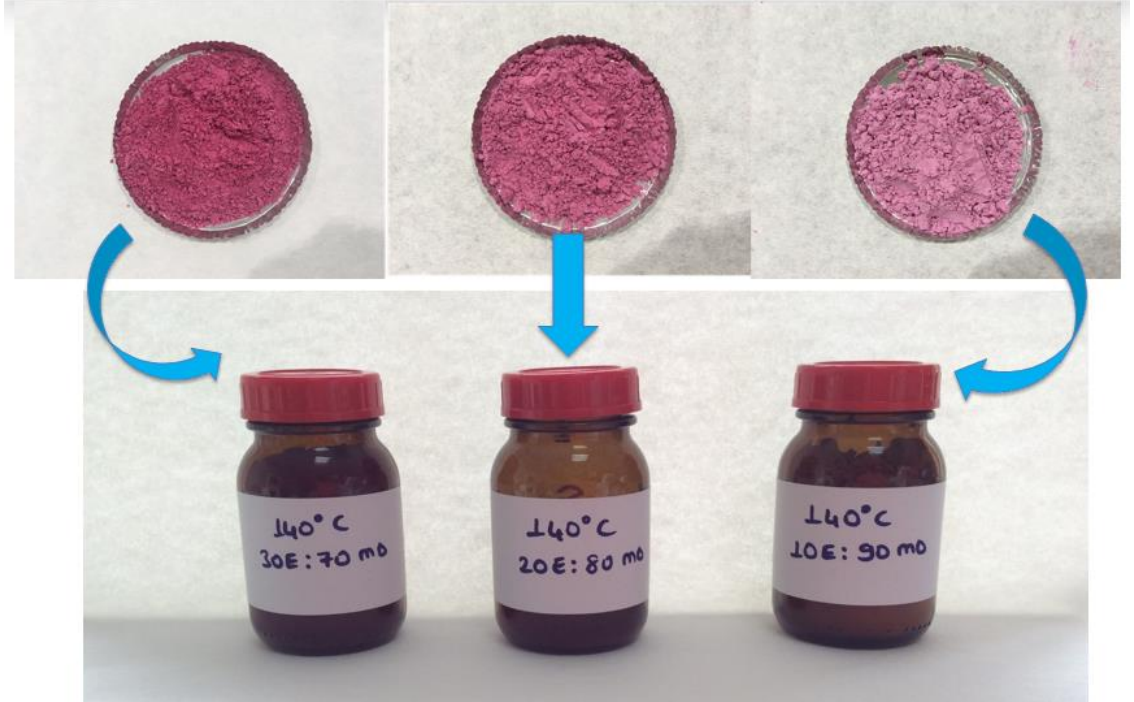
3.2.7. Konsantre ekstrakt ve mikroenkapsüle toz ürünlerin depolama stabilitesi

Fonksiyonel gıdaların geliştirilmesinde doğal renklendirici olarak kullanılabilirliğini ve biyoaktif bileşiklerin depolama stabilitesi belirleyebilmek amacıyla konsantre frenk üzümü ekstraktı (65° briks) ve farklı oranlarda maltodekstrin içeren (%70-80-90) mikroenkapsüle toz ürünler 12 ay boyunca kahverengi şişelerde +4 °C'de muhafaza edilmiştir (Şekil 3.32 ve Şekil 3.33). Depolamanın 0. 4. 8. ve 12. aylarında, konsantre

ekstraktın ve mikroenkapsüle toz ürünlerin toplam antosiyanin miktarı, toplam fenolik madde miktarı, antioksidan kapasitesi (DPPH, CUPRAC) ve fenolik bileşik kompozisyonu belirlenmiş ve aylar arasındaki farklılıklar ve depolama boyunca stabilizasyonları incelenmiştir.



Şekil 3.32. Frenk üzümü konsantre ekstraktının depolanması



Şekil 3.33. Mikroenkapsüle toz ürünlerin depolanması

3.2.8. İstatiksel analizler

Deneme Tesadüf Parselleri Deneme Desenine göre kurulmuş ve analizler sonucu elde edilen veriler JMP v.9.0.2 (SAS, USA) programı kullanılarak değerlendirilmiştir. Elde edilen ortalama değerler arasındaki istatistiki farklı grupların belirlenmesinde $p \leq 0.01$ olasılık düzeyinde Fisher's LSD (Least Significant Difference) testi kullanılmıştır. Frenk üzümü meyvelerinin uçucu organik bileşikleri yönünden farklılıklarının değerlendirilmesinde temel bileşen analizi (Principal Component Analyse) Mass Profiler Professional yazılımı (Agilent version B:13) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Optimum koşullarda ekstrakt üretimi için Design Expert programı kullanılarak Box Behnkem Deney Tasarım yöntemine göre deneme deseni oluşturulmuş ve optimizasyon yüzey tepki metodu (RSM) ile yapılmıştır.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Meyve Analizleri

4.1.1. Frenk üzümü meyvelerinin renk değerleri

Meyvelerde renk, tat ve aromadan sonra tüketici beğenisi üzerinde anahtar rol oynamaktadır (Mikulic-Petkovsek ve ark. 2016). Çizelge 4.1’de meyve örneklerine ait in L* (aydınlık), a* (kırmızılık) ve b* (sarılık) değerleri görülmektedir. ‘Red lake’ çeşidi kırmızı renkli frenk üzümü hariç L*, a* ve b* renk değerleri bakımından diğer meyve çeşitleri arasında istatistiksel olarak farklılık görülmemiştir ($p \leq 0.01$). Kırmızı renkli ‘Red lake’ çeşidi frenk üzümünde beklenildiği üzere L* (32.88), a* (19.40) ve b* (8.04) değerleri en yüksek olarak tespit edilmiştir. Diğer çeşitler birbirine benzer ve koyu renkli olduğu için L* parlaklık değerleri (25.64-26.38) arasında farklılık saptanmamıştır. Mikulic-Petkovsek ve ark. (2015), 3 farklı olgunluk döneminde, L* değerinin siyah frenk üzümünde 11.85–18.07, Jostaberry çeşidinde 19.05–31.77 ve kırmızı frenk üzümünde ise 24.28–45.1 aralığında değiştiğini bildirmişlerdir. Başka bir çalışmada Mikulic-Petkovsek ve ark. (2016), siyah frenk üzümünde L* değerinin 23.48 ve 24.10, kırmızı frenk üzümünde ise 28.74 ve 29.36 aralığında değiştiğini tespit etmişlerdir. Bu bulgular, mevcut araştırmadan elde edilen sonuçlar ile uyumluluk göstermektedir.

Literatür taraması sonucu frenk üzümü meyvelerinin a* ve b* renk değerlerine dair herhangi bir kaynağa ulaşamadığından bu parametreler ile ilgili karşılaştırma yapılamamıştır. Fakat, kırmızı renkli diğer üzüm meyveleri ile yapılan bir araştırmada, ahududu meyvesinde L* değerinin 32.5-33.9, a* değerinin 24.9- 25.4 ve b* değerinin 11.6- 11.9 aralığında değiştiği gözlenmiştir (Giovanelli ve ark. 2014).

Çizelge 4.1. Frenk üzümü meyvelerinin L* a* b* renk değerleri

	ROSENTHAL	GOLIATH	BOSKOOP G.	RED LAKE	JOSTABERRY
L*	25.87 ± 0.57 ^b	25.76 ± 0.40 ^b	26.38 ± 0.31 ^b	32.88 ± 0.71 ^a	25.64 ± 0.25 ^b
a*	0.64 ± 0.39 ^b	0.67 ± 0.28 ^b	0.05 ± 0.04 ^b	19.40 ± 1.95 ^a	1.44 ± 0.47 ^b
b*	-1.03 ± 0.47 ^b	-0.84 ± 0.37 ^b	-0.78 ± 0.40 ^b	8.04 ± 1.02 ^a	-0.45 ± 0.16 ^b

Aynı satırda yer alan farklı harfler sonuçların Fisher’s LSD testine göre istatistiksel olarak farklı olduğunu göstermektedir ($p \leq 0.01$).

4.1.2. Frenk üzümü meyvelerinin kimyasal içerikleri

Meyve örneklerinin kimyasal analiz sonuçları Çizelge 4.2’de verilmiştir. Kimyasal içerik açısından, çeşitler arasında istatistiksel olarak önemli farklılıklar ($p \leq 0.01$) belirlenmiştir. Yetiştirme koşulları aynı olmasına ve aynı bahçeden hasat edilmesine rağmen incelenen üzüm sü meyvelerin kimyasal içeriklerinde tespit edilen farklılıkların çeşit özelliklerinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Çizelge 4.2. Frenk üzümü meyvelerinin kimyasal bileşimi

	ROSENTHAL	GOLIATH	BOSKOOP G.	RED LAKE	JOSTABERRY
Briks	17.03 ± 0.10 ^a	16.95 ± 0.12 ^a	16.70 ± 0.06 ^b	11.92 ± 0.06 ^d	14.68 ± 0.08 ^c
Kuru madde (g/100 g KM)	20.61 ± 0.33 ^b	22.28 ± 0.16 ^a	20.50 ± 0.26 ^b	16.76 ± 0.37 ^d	17.48 ± 0.67 ^c
pH	2.95 ± 0.01 ^c	3.0 ± 0.01 ^b	2.91 ± 0.01 ^d	3.05 ± 0.01 ^a	2.90 ± 0.01 ^e
Asitlik (g/100 g KM)	15.57 ± 0.03 ^b	11.18 ± 0.05 ^d	15.76 ± 0.03 ^b	14.38 ± 0.02 ^c	18.08 ± 0.03 ^a
Protein (g/100 g KM)	3.30 ± 0.01 ^d	3.59 ± 0.04 ^c	4.10 ± 0.03 ^b	5.37 ± 0.02 ^a	4.12 ± 0.01 ^b
Şeker bileşenleri					
Fruktoz (g/100g KM)	22.61 ± 0.05 ^b	21.95 ± 0.10 ^{bc}	20.98 ± 0.22 ^c	21.00 ± 0.09 ^c	26.37 ± 0.09 ^a
Glukoz (g/100g KM)	17.22 ± 0.08 ^c	17.37 ± 0.08 ^c	15.07 ± 0.29 ^d	18.79 ± 0.11 ^b	20.94 ± 0.06 ^a
Sukroz (g/100g KM)	1.16 ± 0.03 ^b	1.48 ± 0.05 ^a	0.78 ± 0.01 ^c	TE. ^d	1.54 ± 0.03 ^a
Toplam şeker (g/100g KM)	40.99	40.8	36.83	39.79	48.85
Diyet lif (g/100 g KM)					
Çözünür diyet lif	7.23 ± 0.09 ^a	6.82 ± 0.14 ^a	7.17 ± 0.08 ^a	4.00 ± 0.08 ^c	5.55 ± 0.12 ^b
Çözünmez diyet lif	2.67 ± 0.04 ^b	3.05 ± 0.01 ^a	2.34 ± 0.01 ^c	3.16 ± 0.04 ^a	2.06 ± 0.03 ^d
Toplam diyet lif	9.90 ± 0.11 ^a	9.87 ± 0.17 ^a	9.51 ± 0.07 ^a	7.16 ± 0.10 ^b	7.61 ± 0.11 ^b
Askorbik asit (g/100 g KM)	725.52 ± 1.36 ^a	495.64 ± 4.16 ^c	582.39 ± 3.21 ^b	169.33 ± 0.70 ^d	591.42 ± 2.92 ^b

Ortalama ± standart sapma; TE; tespit edilemedi. Aynı satırda yer alan farklı harfler sonuçların Fisher’s LSD testine göre istatistiksel olarak farklı olduğunu göstermektedir ($p \leq 0.01$).

Frenk üzümü meyvelerinin briks (suda çözünür kuru madde) içerikleri arasındaki farklılıklar da istatistiksel olarak önemli bulunmuştur ($p \leq 0.01$). Briks içeriği en düşük çeşit ‘Red lake’ (% 11.92) olukun, en yüksek ‘Rosenthal’ (% 17.03) ve ‘Goliath’ (% 16.95) çeşidi meyvelerde tespit edilmiştir (Çizelge 4.2). Literatürlerde briks içeriklerinin, siyah frenk üzümlerinde % 13.89 (Contessa ve ark. 2013), % 16.14 (Rubinskiene ve ark., 2005) ve kırmızı frenk üzümlerinde % 7.4-10.7 arasında (Pantelidis ve ark. 2007) değiştiği belirtilmiştir.

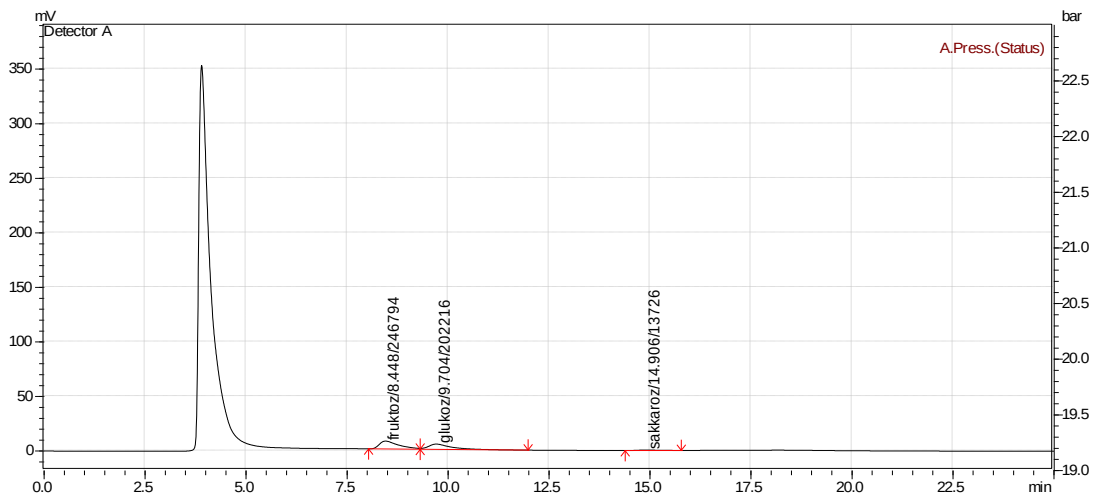
Kuru madde içeriği açısından sonuçlar incelendiğinde, en düşük kuru madde ‘Red lake’ (16.76 g/100g) çeşidinde belirlenirken, en yüksek ‘Goliath’ (22.28 g/100g) çeşidi meyvelerde bulunmuştur (Çizelge 4.2). Mattila ve ark. (2016)’nın yapmış oldukları araştırma sonuçlarına göre kuru madde miktarları ‘Red Lake’ cinsi kırmızı frenk üzümünde 16.9 ± 0.1 g/100g ve ‘Boskoop Giant’ çeşidi siyah frenk üzümünde 23.2 ± 1.0 g/100g olarak tespit edilmiştir. Woznicki ve ark. (2015), siyah frenk üzümü çeşitlerinin kuru madde içeriklerinin 12.27-17.63 g/100g arasında değiştiğini tespit etmişlerdir. Bu bulgular araştırma sonuçlarımızdan elde edilen bulgular ile benzerlik göstermektedir.

Meyvelerin tatlılık ve ekşilik algısının belirlenmesinde titre edilebilir asitlik ve pH değerlerinin etkili faktörler olduğu bilinmektedir. Meyve örneklerindeki asitlik miktarı sitrik asit cinsinden belirlenmiştir. Meyve örneklerinin asitlik değerlerinin 11.18-18.05 g/100g KM aralığında değiştiği tespit edilmiştir. ‘Jostaberry’ çeşidinin en yüksek (18.05 g sitrik asit/100g KM), ‘Goliath’ (11.18 g sitrik asit/100g KM) çeşidinin en düşük asitlik değerine sahip olduğu saptanmıştır. Rubinskiene ve ark. (2005) siyah frenk üzümünde bu değerlerin 2.33-3.15 g sitrik asit/100g ta aralığında değiştiğini belirtmiştir. Bu değerlerin araştırma bulgularımızla paralellik gösterdiği görülmektedir. Contessa ve ark. (2013) ve Konic’-Ristic ve ark. (2011)’ın bulguları ile uyumlu olarak meyve örnekleri pH değerlerinin 2.90 (Jostaberry) ile 3.05 (Red Lake) aralığında değiştiği gözlenmiştir (Çizelge 4.2). 3 farklı olgunluk seviyesinde Mikulic-Petkovsek ve ark. (2015) siyah frenk üzümünde pH değerlerinin 2.62-3.45; kırmızı frenk üümünde 2.86-3.45 ve melez çeşit olan ‘Jostaberry’ de 3.05-3.24 aralığında değiştiğini bildirmişlerdir. ‘Rosenthal’ çeşidi için ise farklı olgunluk seviyelerinde pH değerlerini 2.98, 2.99, 3.03 olarak rapor etmişlerdir.

Meyvelerin protein içeriklerinin düşük miktarlarda olmakla birlikte 3.30-5.37 g/100 g kuru madde aralığında değiştiği tespit edilmiş ve çeşitlerin protein içerikleri arasındaki farklılıkların istatistik olarak önemli olduğu görülmüştür ($p \leq 0.01$) (Çizelge 4.2). Literatürde frenk üzümünün protein içerikleri ile ilgili bulgulara rastlanmadığı için karşılaştırma farklı üzümsü meyve çeşitleri ile yapılmıştır. Çalışmamızda kullanılan frenk üzümünün protein içeriklerinin Fu ve ark. (2015)’nın ahududu meyvelerinde tespit ettikleri miktarlardan daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir. Souza ve ark. (2014) çeşitli

üzümsü meyveler ile ilgili yaptıkları araştırmada protein içeriklerini, böğürtlenlerde 1.27 g/100g, kırmızı ahududularda 1.0 g/100g, çileklerde 0.5 g/100g, yaban mersinlerinde 0.48 g/100g ve vişnelerde 1.0 g/100g olduğunu bildirmişlerdir. Genel olarak, araştırmamızda incelenen frenk üzümü meyvelerin diğer üzümsü meyveler ile benzer protein içeriklerine sahip olduğu görülmüştür.

Frenk üzümü çeşitlerinde tespit edilen temel şeker fraksiyonları ve miktarları (fruktoz, glukoz ve sakkaroz) Çizelge 4.2’de verilmiştir. Frenk üzümü meyvelerinden örnek olarak ‘Goliath’ çeşidi ne ait şeker profili kromatogramı Şekil 4.1’de vermiştir. Diğer çeşitlere ait kromatogramlar ise ek olarak (EK 10-13) verilmiştir. Fruktoz miktarlarının 21.0-26.37 g/100g KM, glukoz miktarlarının ise 15.07-20.94g/100g KM aralığında değiştiği gözlenmiştir. Meyve çeşitlerinin glukoz, fruktoz ve sakkaroz içerikleri arasında $p \leq 0.01$ düzeyinde istatistiksel olarak önemli farklılık gözlenmiştir. Meyve örneklerinin şeker fraksiyonları incelendiğinde, en yüksek fruktoz (26.37 g/100g KM), glukoz (20.94 g/100g KM) ve sakkaroz (1.54 g/100g KM) miktarına frenk üzümü ve beктаşı üzümünün melezlenmesi ile elde edilen bir çeşit olan ‘Jostaberry’ çeşidinde rastlanırken, ‘Boskoop Giant’ çeşidi frenk üzümünün fruktoz, glukoz ve sakkaroz içeriği diğer çeşitlere göre daha düşük olduğu tespit edilmiştir. Viljakainen ve ark. (2002), üzümsü meyvelerin temel olarak heksoz şekerleri (glukoz ve fruktoz) biriktirme eğiliminde olduklarını ve meyvelerin ihtiva ettikleri bu şeker seviyelerinin olgunluk durumu, genetik ve çevre faktörlerine bağlı olduğunu belirtmişlerdir.



Şekil 4.1. Goliath çeşidi frenk üzümü şeker bileşenlerine ait kromatogram

Genel olarak, incelenen tüm şeker fraksiyonları içinde sakkaroz tüm çeşitlerde en düşük düzeylerde (0-1.54 g/100g KM) tespit edilmiştir. Benzer sonuçlar, siyah frenk üzümlerinde sakkaroz miktarlarının 1.04-2.91 mg/100g ta aralığında değiştiğini belirten Rubinskiene ve ark. (2005) tarafından da tespit edilmiştir. Ribes meyvelerinin düşük sakkaroz içerikleri yapraklardan translokasyonunu sonrası enzimatik hidroliz ile ilişkilendirilmektedir (Mikulic-Petkovsek ve ark. 2012).

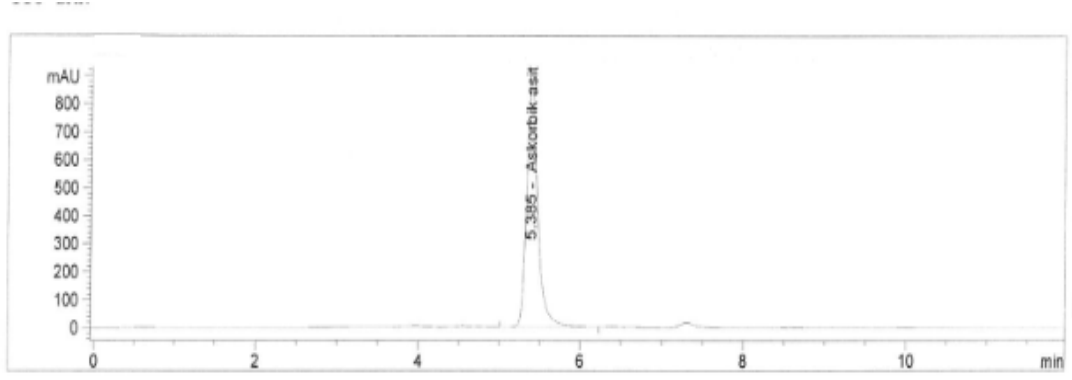
Toplam şeker miktarları 'Rosenthal' ve 'Jostaberry' çeşidi üzüksü meyveler için sırasıyla 40.99 g/100g KM (8.45 g/100g TA) ve 48.85 g/100g KM (8.54 g/100g TA) olarak saptanmıştır. Mevcut araştırma sonuçları, Mikulic-Petkovsek ve ark. (2015) tarafından toplam şeker miktarı Rosenthal çeşidi için 5.07-11.83 g/100 g TA ve Jostaberry için 5.75-10.05 g/100 g TA olarak rapor edilen araştırma sonuçları ile benzerlik göstermektedir.

Diyet lif, insan ince bağırsağında sindirilmeyen buna karşılık kalın bağırsakta tamamen veya kısmen fermente olan, bitkilerin yenilebilir kısımlarıdır (Ekici ve Ercoşkun 2007). Diyet lif; suda çözünür ve çözünmez lif olmak üzere iki grup olarak sınıflandırılmaktadır. Çözünür lifler; gamlar, pektinler ve bazı hemiselulozları, çözünmez lifler; selüloz, lignin ve bazı hemiselülozları içermektedir (Gropper ve Smith 2013). Diyet liflerin yeterli miktarda tüketiminin sağlık açısından çeşitli faydalar sağladığı bilinmektedir. Yüksek miktarda diyet lif içeren gıdaların tip II diyabet, bazı kanser türleri, obezite ve kardiyovasküler hastalık riskini azaltabileceği bildirilmiştir (Zhang ve ark. 2018). Meyve ve sebzelerin genel olarak içerdikleri diyet lif miktarının 1.0-5.4 g/100g TA aralığında değiştiği belirtilmiştir (Septembre-Malaterre ve ark. 2018).

Frenk üzümü meyve çeşitlerinin Çizelge 4.2'de çözünür, çözünmez ve toplam diyet lif miktarları verilmiştir. Çeşitlerin, toplam diyet lif miktarları 7.17 g/100 KM (Red Lake) ve 9.90 g/100 g KM (Rosenthal) arasında değişmekle birlikte, bu miktarların % 69 ve % 75 arasında değişen oranlarda çözünür diyet liften oluştuğu tespit edilmiştir. Genel olarak, meyve ve sebzelerin toplam diyet lif içeriğinin büyük bir kısmının çözünür diyet liflerden oluştuğu belirtilmiştir. İncelenen üzüksü meyvelerin, çözünür diyet lif miktarları 4.0 g/100g KM (Red Lake) ve 7.23 g/100g KM (Rosenthal), çözünmez diyet lif miktarları 2.06 g/100g KM (Jostaberry) ve 3.16 g/100g KM (Red Lake) aralığında değişmektedir. Pastell ve ark. (2019), Finlandiya'da yetişen siyah frenk üzümü meyvelerinin çözünmez

diyet lif içeriklerini 5.44 g/ 100g TA, çözünür diyet liflerin 1.02 g/100g TA ve toplam diyet liflerin 6.46 g/100g TA olduğunu tespit etmişlerdir. Mevcut araştırmadan elde edilen sonuçların Pastell ve ark. (2019)'nın bulgularına benzer olmakla birlikte Souza ve ark. (2014)'nın sonuçlarından daha yüksek olduğu görülmüştür. Meyvelerin diyet lif içerikleri bakımından tespit edilen bu farklılıkların çeşit özellikleri, olgunluk düzeyi, yetiştirme koşulları ve toprak bileşiminden kaynaklanabileceği düşünülmektedir.

Askorbik asit miktarları açısından incelendiğinde, meyve çeşitleri arasında istatistiksel olarak önemli fark olduğu belirlenmiştir ($p \leq 0.01$) (Çizelge 4.2). Sonuçlara göre, 'Boskoop Giant' (582.39 mg/100g KM) ve 'Jostaberry' (591.42 mg/100g KM) çeşitlerinin benzer miktarda askorbik asit içeriğinde olduğu gözlemlenirken, 'Rosenthal' çeşidinin (725.52 mg/100g KM) en yüksek, 'Red Lake' (169.33 mg/100g KM) çeşidinin ise en düşük içeriğe sahip olduğu tespit edilmiştir. Mevcut araştırma sonuçları Pantelidis ve ark. (2007)'nin bulguları ile benzerlik göstermektedir. Rubinskiene ve ark. (2005), askorbik asit miktarının siyah frenk üzümünde 112.3-220.5 mg/100g TA, Mikulic-Petkovsek ve ark. (2016), kırmızı frenk üzümünde 11.94- 17.74 mg/100g TA, siyah frenk üzümünde 107.66-159.22 mg/100 g TA, Szajdek ve Borowska (2008) ise siyah frenk üzümünde 125-151 mg/100 g TA aralığında değiştiğini belirtmişlerdir. Literatürde tespit edilen bu verilerin mevcut araştırma sonuçlarımızdan elde edilen sonuçlar ile paralellik gösterdiği görülmektedir. Ayrıca, siyah frenk üzümünün ('Rosenthal', 'Boskoop Giant' ve 'Goliath') ve 'Jostaberry' çeşidinin askorbik asit içerikleri, çilek (46 mg/100g TA) (Roberts ve Gordon 2003), portakal (31 mg/100 g TA) (Roberts ve Gordon 2003) ve kivi (29–80 mg/100 g TA) (Nishiyama ve ark. 2004) gibi iyi bir askorbik asit kaynağı olarak bilinen diğer meyvelerden daha yüksek bulunmuştur. Frenk üzümü meyvelerinden örnek olarak 'Goliath' çeşidinin askorbik asit kromatogramı Şekil 4.2'de vermiştir. Diğer çeşitlere ait kromatogramlar ise ek olarak (EK 14-17) verilmiştir.



Şekil 4.2. Goliath çeşidi frenk üzümüne ait askorbik asit kromotogramı

4.1.3. Frenk üzümü meyvelerinin mineral içerikleri

Frenk üzümü meyvelerinin mineral içerikleri Çizelge 4.3.'de verilmiştir. Meyve örneklerinin mineral madde içerikleri arasındaki farklılıkların istatistiksel olarak önemli olduğu ($p \leq 0.01$) tespit edilmiştir. Yapılan çalışmada, tüm çeşitlerde mineraller yönünden en yüksek miktarlar sırasıyla K (8374.78-10803.95 mg/kg KM), ardından Ca (1051.84-1815.45 mg/kg KM), Mg (571.24-684.63 mg/kg KM) olarak saptanırken, meyve çeşitlerinin Se içerikleri tespit limitinin altında kalmıştır. Na ise sadece 'Goliath' çeşidinde belirlenmiş olup, diğer çeşitlerdeki miktarı tespit limitinin altındadır (Çizelge 4.3). Plessi ve ark. (2007), 6 çeşit siyah ve 6 çeşit kırmızı frenk üzümünün kalsiyum, magnezyum, potasyum miktarı açısından zengin olduğunu tespit etmişlerdir. Çalışmada 'Red lake' çeşidi kırmızı frenk üzümünde K seviyesinin 10205.91 mg/kg KM olduğu tespit edilirken, Plessi ve ark. (2007) aynı çeşitte 1671.1 mg/100g olduğunu belirtmişlerdir. En yüksek Ca içeriği ise 'Jostaberry' (1815.45 mg/kg KM), ardından 'Boskoop Giant' (1673.22 mg/kg KM) ve 'Rosenthal' (1447.55 mg/kg KM) çeşidi meyvelerde tespit edilmiştir. Mevcut çalışma sonuçlarına paralel olarak, Konic'-Ristic ve ark. (2011) siyah ve kırmızı frenk üzümü sularında yaptıkları araştırmada K mineralinin en fazla bulunduğu, bunu sırasıyla Ca ve Mg minerallerini takip ettiğini bildirmişlerdir. Mevcut araştırmada 'Red lake' çeşidi kırmızı renkli frenk üzümünde Mg içeriğinin (571.24 mg/kg KM), Plessi ve ark. (2007)'nin aynı çeşitte tespit ettikleri miktardan (97.63 mg/100 g KM) daha düşük olduğu tespit edilmiştir.

Çizelge 4.3. Frenk üzümü meyvelerinin mineral içerikleri

Mineral madde (mg/kg KM)	ROSENTHAL	GOLIATH	BOSKOOP G.	RED LAKE	JOSTABERRY
Na	<LOD	11.58 ± 0.10 ^a	<LOD	<LOD	<LOD
Mg	666.13 ± 6.52 ^{ab}	665.22 ± 9.43 ^{ab}	684.63 ± 7.71 ^a	571.24 ± 3.61 ^c	622.08 ± 4.61 ^{bc}
K	9268.51 ± 94.49 ^{cd}	10803.95 ± 164.34 ^a	8374.78 ± 103.29 ^d	10205.91 ± 103.71 ^{ab}	9824.03 ± 87.37 ^{bc}
Ca	1447.55 ± 16.76 ^c	1051.84 ± 11.51 ^e	1673.22 ± 12.91 ^b	1235.14 ± 17.38 ^d	1815.45 ± 17.88 ^a
Mn	4.85 ± 0.02 ^c	5.61 ± 0.06 ^{ab}	5.46 ± 0.04 ^b	5.37 ± 0.03 ^b	5.89 ± 0.03 ^a
Fe	28.14 ± 0.56 ^b	22.58 ± 0.32 ^c	33.46 ± 0.22 ^a	36.40 ± 0.32 ^a	25.57 ± 0.40 ^{bc}
Cu	4.03 ± 0.07 ^c	4.49 ± 0.12 ^c	11.51 ± 0.17 ^a	9.61 ± 0.07 ^b	3.83 ± 0.03 ^c
Zn	4.71 ± 0.09 ^b	4.76 ± 0.16 ^b	7.51 ± 0.16 ^a	7.16 ± 0.10 ^a	4.46 ± 0.06 ^b
Se	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD

LOD; tespit limiti. Aynı satırda yer alan farklı harfler sonuçların Fisher's LSD testine göre istatistiksel olarak farklı olduğunu göstermektedir ($p \leq 0.01$).

Meyve örneklerinin Fe içeriklerinin 22.58-36.40 mg/kg KM aralığında değiştiği belirlenmiştir. En yüksek Fe konsantrasyonu 'Red Lake' (36.40 mg/kg KM), ardından 'Boskoop Giant' (33.46 mg/kg KM) çeşidi frenk üzümünde tespit edilmiştir. Benzer Fe miktarı sonuçları, 'Red lake' çeşidi kırmızı frenk üzümünde 5.23 mg/100g KM ve siyah frenk üzümünde 4.08 mg/100g KM olarak Plessi ve ark. (2007) tarafından da rapor edilmiştir.

Araştırmada incelenen çeşitlerin Mn (4.85-5.89 mg/kg KM), Cu (3.83-11.51 mg/kg KM) ve Zn (4.46-7.51 mg/kg KM) içeriklerinin oldukça düşük seviyede olduğu saptanmış, literatürler ile kıyaslandığında, meyvelerin Mn ve Zn seviyelerinin Plessi ve ark. (2007), Plessi ve ark. (1998) ve Varo ve ark. (1980) 'nın bulguları ile benzerlik gösterdiği tespit edilmiştir.

4.1.4. Frenk üzümü meyvelerinin uçucu aroma profili

Meyve örneklerinde 125 adet uçucu aroma bileşiği incelenmiştir. İncelen bileşikler içerisinde 22 adet aroma bileşiği standart madde ile belirlenmiş, diğer aroma bileşiklerinin kütle spektrumu ise ADAMS, NIST ve Flavor 2 kütüphanesi ile karşılaştırılmıştır (Çizelge 4.4). İncelenen aromatik bileşikler içinde genel olarak tüm meyve çeşitlerinde ortak olarak tespit edilen uçucu bileşikler; ocimene, carene, alpha-phellandrene, alpha-terpinene, benzaldehyde ve piperonal olarak belirlenmiştir. Liu ve ark. (2018), 6 farklı siyah frenk üzümünde methy butanoate, p-cymene, methyl butanoate,

methyl decanoate, hexanal, nonanal, linalool, hexanoic acid, benzaldehyde, 3,4 dimethyl benzaldehyde, ethyl acetate ve methyl benzoate bileşiklerini tespit etmişlerdir. Ohlsson A. (2010), siyah frenk üzümü sularında yaptıkları çalışmada methyl butanoate, p-cymene, linalool ve methyl benzoate bileşiklerini tespit etmişlerdir. Yine benzer şekilde Bagger-Jørgensen ve ark. (2004) ‘Ben Lomond’ çeşidinden elde ettikleri siyah frenk üzümü sularının methyl butanoate ve furfural bileşiklerini içerdiğini bildirmişlerdir. Mevcut araştırma sonuçları değerlendirildiğinde literatürde belirtilen bulgular ile benzerlik gösterdiği gözlenmiştir. Araştırmamızda ethyl acetate bileşiğine yalnızca siyah frenk üzümü çeşidi olan ‘Boskoop Giant’ ta rastlanırken, Boschetti ve ark. (1999) bu bileşiği kırmızı renkli ‘Roveda’ çeşidinde tespit etmiştir. Siyah frenk üzümlerinde tespit edilen ethyl acetate, β -pinene, β -myrcene, β -phellandrene, eucalyptol, α -pinene, β -cymene, terpinolene, nonanal, benzaldehyde, methyl decanoate, methyl benzoate, citronellyl butyrate bileşikleri benzer şekilde Harb ve ark. (2008) tarafından da saptandığı gözlenmiştir. N-pentadecanol, cis-piperitol acetate, methyl benzol, 2-carene, gamma-murolene, 3,4-dimethyl benzaldehyde, beta-ylangene, neryl acetate, 2- butanol and seselin yalnızca ‘Goliath’ çeşidinde bulunmuştur. ‘Goliath’ çeşidinin duyuşal açıdan en beğenilen çeşit olarak ön plana çıkmasının bir sebebinin de kendine özgü olan bu bileşiklerden kaynaklanabileceği düşünülmektedir.

Prosen ve ark. (2007) ve Vazquez-Cruz ve ark. (2012), üzümsü meyvelerin aromasının onların kalitesini belirleyen önemli özelliklerden biri olduğunu, konsantrasyon ve kompozisyonları; iklim ve toprak özellikleri, yetiştirme koşulları, olgunluk durumu ve çeşit gibi birçok faktöre bağlı olarak değişen yüzlerce uçucu bileşik ürettiklerini belirtmişlerdir.

Çizelge 4.4. Frenk üzümü meyvelerinin uçucu aroma profili

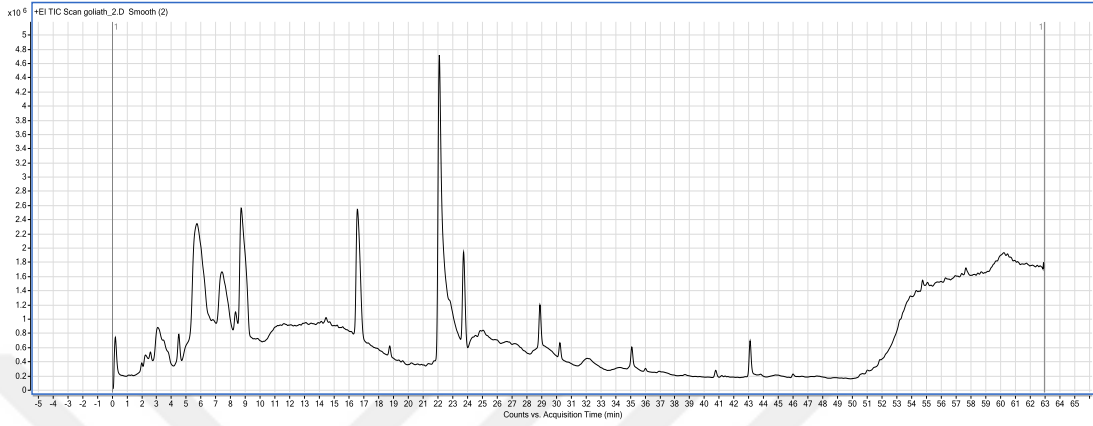
BİLEŞİK ADI	Frenk üzümü çeşitleri					ID	RT
	Boskoop G.	Red Lake	Jostaberry	Rosenthal	Goliath		
Musk ambrette				X		ADAMS.L	0,19
N-Pentadecanol					X	ADAMS.L	0,21
Hexanoic acid			X			ADAMS.L	1,11
Isopentyl formate			X			ADAMS.L	1,13
Alpha-pinene	X			X		STD.	3,13
Heptanal dimethyl acetal				X		ADAMS.L	3,68
1,3-Cyclohexadiene, 1-methyl-	X					ADAMS.L	4,47
Myrcene				X		Flavor2.L	4,55
Ocimene	X			X	X	Flavor2.L	4,74
alpha-Methylbenzylalcohol	X					Flavor2.L	5,14
Carene	X			X	X	STD.	5,52
Cumenol		X		X	X	ADAMS.L	5,70
delta-3-carene	X				X	Flavor2.L	5,84
Isoamyl benzyl ether				X	X	ADAMS.L	5,92
Camphene	X					Flavor2.L	5,95
Alpha -phellandrene	X			X	X	STD.	6,20
Myrcenone		X				ADAMS.L	6,44
Limonene			X		X	STD.	7,26
Eucalyptol			X		X	STD.	7,30
(3E) -3-Decen-2-one			X			ADAMS.L	7,44
Cis-Piperitol acetate					X	ADAMS.L	7,55
gamma-Terpinene				X	X	Flavor2.L	7,67
Linalool	X		X			STD.	8,58
Terpinolene	X				X	STD.	10,91
alpha-terpinene	X			X	X	Flavor2.L	11,19
Phenylacetic acid	X					Flavor2.L	11,34
(-)-alpha- Thujene	X				X	ADAMS.L	11,74
Methyl benzol					X	NIST MS	11,79
beta-Phellandrene	X					ADAMS.L	12,36
Sabinene	X					ADAMS.L	14,19
beta-Pinene	X					Flavor2.L	14,85
Methyl octanoate			X			STD.	16,88
Nonanal	X					STD.	18,05
Benzoin	X			X		ADAMS.L	18,08
Octyl formate			X			STD.	18,92
Benzaldehyde	X	X	X	X		STD.	21,28
2-Acetylfuran	X	X				ADAMS.L	21,42
Methyl 2-furoate		X				ADAMS.L	21,52
2 -çarene					X	NIST MS	22,11
gamma-murolene					X	NIST MS	22,14
beta-Cubebene				X		ADAMS.L	22,16
Benzaldehyde,3,4-dimethyl					X	NIST MS	22,19
Bicyclogermacrene				X		ADAMS.L	22,15
Meta-Tolualdehyde				X		ADAMS.L	22,19
3-Phenylpropionaldehyde	X					Flavor2.L	22,55
2,4-Dimethylbenzaldehyde	X					Flavor2.L	22,72
beta-Ylangene					X	ADAMS.L	22,99
Methyl decanoate				X		STD.	23,98
Hexyl hexanoate	X			X		STD.	24,03
Methyl benzoate	X					STD.	24,80
Ethyl 3-(acetyloxy) butanoate	X			X	X	STD.	24,88
5-methyl Furfural		X				ADAMS.L	25,58
2- Methoxypyrazine		X				ADAMS.L	25,65
Benzonitril			X			NIST MS	26,18
Ethyl decanoate				X		STD.	26,30
Methyl butanoate				X		ADAMS.L	26,40
Cis-Murola-4(14),5-diene	X					ADAMS.L	26,67
Undecanol				X		ADAMS.L	26,69
1-propanol,2 methyl			X			NIST MS	26,80
Methyl undecanoate				X		ADAMS.L	26,87
Methyl butyrate				X		Flavor2.L	27,10
Neryl acetate					X	STD.	29,23
alpha-terpineol				X		STD.	29,48
Furfural	X	X				ADAMS.L	31,98

Çizelge 4.4. Frenk üzümü meyvelerinin uçucu aroma profili (devamı)

BİLEŞİK ADI	Frenk üzümü çeşitleri					ID	RT
	Boskoop G.	Red Lake	Jostaberry	Rosenthal	Goliath		
trans-Dihydrocarvone	X					ADAMS.L	31,98
Citronellyl butyrate	X				X	STD.	32,06
Methylsalicylate			X			Flavor2.L	32,15
Nerol			X			STD.	32,21
Phenethyl formate			X			Flavor2.L	33,29
Isopropyl laurate			X			STD.	34,40
Lauric acid,ethyl ester			X			NIST MS	34,63
Pregnanne-3,5-diol			X			NIST MS	34,81
Dodecanoic acid,ethyl ester			X			NIST MS	35,00
Isoamyl benzyl ether			X			ADAMS.L	36,21
Phenol		X	X			Flavor2.L	38,06
2-Isobutyl-3-methoxypyrazine		X				ADAMS.L	38,42
Orcinol		X				ADAMS.L	38,49
Methyl-2-pyrrolyl ketone			X			Flavor2.L	38,59
Tagetone		X				ADAMS.L	38,98
Isopentyl salicylate				X		ADAMS.L	46,82
Conglomerone			X			ADAMS.L	47,89
1-Decanol				X		Flavor2.L	49,16
Phenylacetaldehyde		X				Flavor2.L	49,52
Salicylaldehyde		X				ADAMS.L	50,28
Isobutyl benzoate		X				Flavor2.L	50,30
Ethylbenzoate			X	X		Flavor2.L	50,36
2-Phenylpropanal		X				ADAMS.L	50,82
Cumene		X				ADAMS.L	50,83
para-Methyl Acetophenone		X				ADAMS.L	50,85
4'-Methylacetophenone		X				Flavor2.L	50,86
P-Cymene				X		ADAMS.L	50,89
Benzophenone			X			ADAMS.L	50,93
2-Butylthiophene		X		X		ADAMS.L	51,60
Piperonal	X	X	X	X		ADAMS.L	51,91
Lauryl alcohol				X		Flavor2.L	52,30
Octadecene				X		ADAMS.L	52,79
Dodecanoic acid				X		ADAMS.L	53,11
Ethyl laurate		X				Flavor2.L	53,11
Butyrophenone		X				ADAMS.L	53,31
Methyl dodecanoate		X				ADAMS.L	53,84
Butanal, 2-methyl			X			NIST MS	54,36
Ethyl tetradecanoate				X		ADAMS.L	54,67
Isopropyl hexadecanoate		X				ADAMS.L	54,67
4-Methoxy cinnamic acid		X				ADAMS.L	54,85
Cis-Pinane				X		ADAMS.L	55,00
Cyclohexadecanolide		X				ADAMS.L	55,01
Methyl butyl benzoate				X		ADAMS.L	55,04
4-Hydroxybenzaldehyde		X				ADAMS.L	55,55
2,3 -Butanediol			X			NIST MS	56,04
Anilin		X				NIST MS	56,17
Cubitene				X		ADAMS.L	56,21
p-Methylphenyl acetate			X			Flavor2.L	56,21
Tagetone, (E)-		X				ADAMS.L	56,22
Decanoic acid		X				ADAMS.L	56,88
Methyl Eugenol		X				ADAMS.L	57,57
2- Butanol					X	NIST MS	58,64
Acetaldehyde ethyl amyl acetal			X			NIST MS	58,79
Trimethylamine			X			NIST MS	59,23
Ethyl acetate	X					STD.	59,41
Methylthiazole			X			NIST MS	59,78
Seselin					X	ADAMS.L	59,94
Pyruvic acid		X				ADAMS.L	60,99
3 methyl hexanoic acid			X			NIST MS	61,57

ID; Identifikasyon (bileşiklerin doğrulanması için kullanılan tanımlama). RT; retention time (alıkonma zamanı), STD; standart

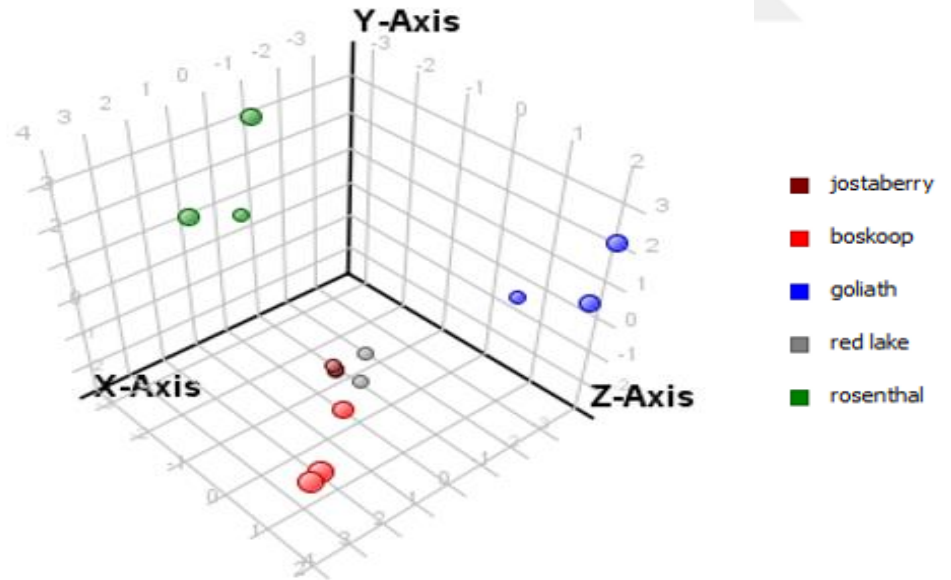
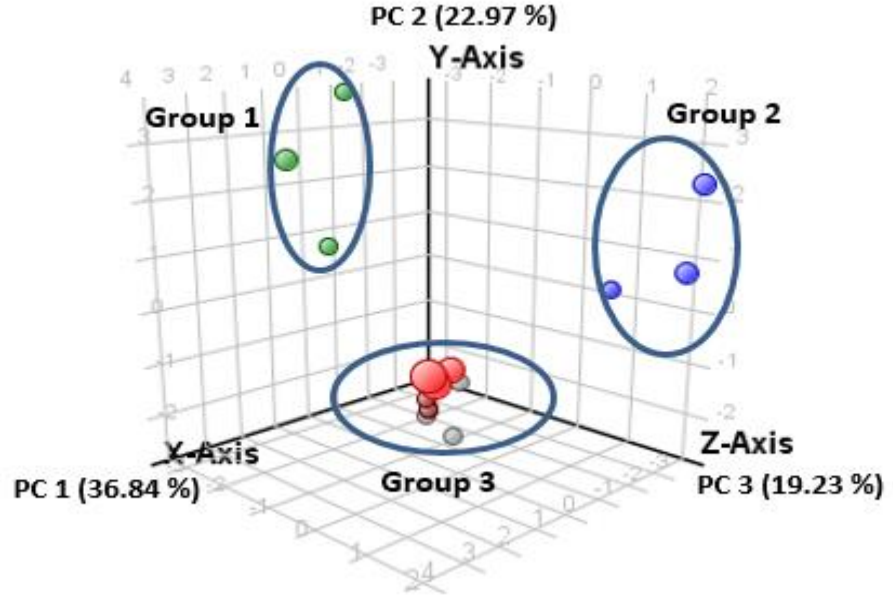
Meyve örneklerinin uçucu aroma profili GC-QTOF/MS ile belirlenmiş ve ‘Goliath’ çeşidine ait kromatogram Şekil 4.3’ te örnek olarak verilmiş, diğer meyve çeşitlerine ait kromatogramlar ise ek olarak (EK 18-21) verilmiştir.



Şekil 4.3. Goliath çeşidi frenk üzümüne ait uçucu aroma profili kromatogramı

5 farklı frenk üzümü çeşidinin uçucu organik bileşik yönünden farklılıklarının değerlendirilmesinde Temel Bileşen Analizi'nden (Principal Component Analysis) yararlanılmıştır. GC-QTOF ESI-MS ile belirlenen uçucu bileşikler, temel bileşen analizinden önce filtrelenmiştir. Bu amaçla, aroma profilleri değerlendirilmesi sonucu 1157 farklı data elde edilmiş, bu bileşikler çeşitli filtreler kullanılarak istatistiksel olarak fark oluşturan 86 metabolite indirgenmiştir. 5 farklı meyve çeşidinde bu 86 bileşiğin temel bileşen analizi yapılmıştır. Temel bileşen analizi sonucu elde edilen diyagram Şekil 4.4' te gösterilmektedir. Şekil incelendiğinde, ilk 3 temel bileşenin toplam varyasyonun % 79.04' ünü oluşturduğu gözlenmektedir. Toplam varyasyonu ise; % 36.84 ile PC 1, % 22.97 ile PC 2 ve % 19.23 ile PC 3 oluşturduğu tespit edilmiştir. Analiz sonucuna göre, 5 meyve örneği çeşit ve uçucu bileşikler arasındaki ilişkiye göre 3 gruba ayrılmıştır. 1. grup PC 1'in pozitif, PC 2' nin negatif tarafında konumlanan Rosenthal çeşidini; 2. grup PC 2 ve PC 3'ün pozitif kısmında konumlanan 'Goliath' çeşidini ve 3. grup PC 1 ve PC 3'ün negatif kısmında yer 'Jostaberry', 'Red lake' ve 'Boskoop giant' çeşitlerini oluşturmaktadır. Temel bileşen analizi 3 boyutlu diyagramda Rosenthal ve Goliath çeşitleri için iyi birer ayırım sağladığını ve bu iki çeşidin uçucu bileşenler açısından birbirinden ayrıldığını göstermiştir. 'Red lake', 'Jostaberry' ve 'Boskoop giant' çeşitlerini içeren diğer grubun PCA diyagramında birbirine yakın konumlanmış olduğu ve uçucu

bileşenler yönünden benzerlik gösterdiği tespit edilmiştir. Bu üç çeşidin ‘Rosenthal’ ve ‘Goliath’ çeşitlerinden ayrıldığı fakat birbirleri arasında uçucu aromatik bileşikler yönünden istatistiksel olarak fark görülmediği gözlenmiştir.



Şekil 4.4. Frenk üzümü çeşitlerinin GC-QTOF ESI-MS sonuçlarına göre 3D Temel Bileşen Analizi

4.1.5. Frenk üzümü meyvelerinin toplam fenolik madde içerikleri ve biyoalınabilirlikleri

Toplam fenolik maddelerin renkli meyvelerde, özellikle üzüksü meyvelerde yüksek miktarlarda bulunduğu (Konic-Ristic ve ark. 2011) ve genetik ve çevresel gibi birçok faktöre bağlı olarak değişkenlik gösterdikleri (Manach ve ark. 2004) ifade edilmiştir. Çizelge 4.5’ de frenk üzüm çeşitlerine ait ekstrakte edilebilir (EEF), hidroliz edilebilir (HEF) ve biyoalınabilir fraksiyonlar (BAF) ile toplam fenolik madde (TFM) konsantrasyonları ile birlikte toplam fenolik madde içeriğinin % biyoalınabilirlik değerleri verilmiştir.

Çizelge 4.5. Frenk üzümü meyvelerinin fenolik madde içerikleri (mg GAE/g KM) ve toplam fenolik maddelerin % biyoalınabilirlik değerleri

Çeşit	Fenolik Madde içerikleri (mg GAE/g KM)				TFM Biyoalınabilirlik (%)
	EEF	HEF	TFM	BAF	
ROSENTHAL	116.38±3.58a	6.84±0.41b	123.22±3.67a	86.14±3.01b	69.91
RED LAKE	71.50±2.36d	13.61±0.73a	85.11±2.57d	75.80±2.0d	89.07
BOSKOOP G.	106.10±3.83b	5.91±0.33bc	112.01±4.01b	94.40±2.17a	84.27
JOSTABERRY	97.70±5.21c	5.79±0.82c	103.50±4.89c	82.14±2.21c	79.36
GOLIATH	96.16±3.65c	6.20±0.49bc	102.37±3.32c	78.78±2.51cd	76.96

Sonuçlar kuru madde bazında ve ortalama ± standart sapma olarak verilmiştir (n=6). Aynı sütunda yer alan farklı harfler sonuçların Fisher’s LSD testine göre istatistiksel olarak farklı olduğunu göstermektedir (p≤0.01).

Frenk üzüm çeşitleri arasında ekstrakte edilebilir fraksiyon, hidroliz edilebilir fraksiyon ve toplam fenolik madde miktarları açısından tespit edilen farklılıklar istatistiksel olarak $p \leq 0.01$ düzeyinde önemli bulunmuştur. En yüksek ekstrakte edilebilir fraksiyon (116.38 mg GAE/g KM) ve toplam fenol içeriği (123.22 mg GAE/g KM) ‘Rosenthal’ çeşidinde belirlenirken, bunu ‘Boskoop giant’ (106.10 mg GAE/g KM, 112.01 mg GAE/g KM) ve ‘Goliath’ (96.16 mg GAE/g KM, 102.37 mg GAE/g KM) çeşidi siyah frenk üzümleri izlemiştir. Mikulic-Petkovsek ve ark. (2013) toplam fenolik madde konsantrasyonlarını ‘Goliath’ için 3519.2 mg GAE/kg TA ve ‘Rosenthal’ için 3774.1 mg GAE/kg TA olarak belirtmiştir. Mevcut araştırmada elde edilen bulguların yazarın belirttiği değerlerden yaklaşık 7 kat daha fazla olduğu tespit edilmiştir, fakat Mikulic-Petkovsek ve ark. (2015)

tarafından yapılan başka bir araştırmada, mevcut araştırma bulgusundan daha yüksek olarak ‘Rosenthal’ eşidinde toplam fenolik madde miktarının 4525.26-6803.41 mg GAE/100g TA arasında değiştiği rapor edilmiştir.

Siyah renkli frenk üzümlerinin ortalama toplam fenolik madde miktarı 112.53 mg GAE/g KM olarak belirlenmiş, benzer şekilde Contessa ve ark. (2013) inceledikleri farklı üzümsü meyveler arasında siyah frenk üzümlerinin en yüksek toplam fenolik madde içeriklerine (493.39 mg GAE/100g ta) sahip olduklarını ifade etmişlerdir. Plessi ve ark. (2007)’nın da yapmış oldukları araştırmada farklı üzümsü meyveler içerisinde en yüksek fenolik madde içeriği siyah frenk üzümlerinde (0.763 g GAE/100g ta), nispeten daha düşük miktarı ise kırmızı renkli frenk üzümlerinde (0.314 g GAE/100g ta) tespit edilmiştir. Mevcut araştırmada saptanan siyah frenk üzümlerinin ortalama toplam fenolik madde içeriğinin yapılan diğer çalışmalarda tespit edilen miktarlardan; 623.5-741.7 mg GAE/100g KM (Bakowska-Barczak ve ark., 2011), 955 mg/100g TA (Bordonaba ve Terry, 2008), 1894- 3585 mg GAE/100g KM (Woznicki ve ark., 2015) ve 251.9 mg GAE/100 g TA (Djordjevic ve ark. 2014) daha yüksek olduğu görülmüştür.

Frenk üzümü eřitleri arasında en düşük ekstrakte edilebilir fenolik madde (71.50 mg GAE/g KM) ‘Red lake’ çeşidinde tespit edilirken, en düşük toplam fenolik madde miktarına (85.11 mg GAE/g KM) yine aynı çeşitte rastlanmıştır. Plessi ve ark. (2007), yaptıkları araştırmada ‘Red lake’ çeşidinde toplam fenolik madde miktarını 0.418 g GAE/100 g TA olarak rapor etmişlerdir. Elde edilen verilere göre, kırmızı renkli frenk üzümü toplam fenolik madde miktarının, Castrejón ve ark. (2008) (1400 mg/kg TA) ve Mikulic-Petkovsek ve ark. (2015) (1147.80-3275.18 mg GAE/kg TA)’nın yapmış oldukları çalışmalardan elde edilen sonuçlar ile benzerlik gösterdiği görülmüştür. Buna karşın, literatürdeki diğer çalışmalar ile karşılaştırıldığında ise; 322.40 mg GAE/100g TA (Žegarac ve şamec, 2011), 92.9 mg GAE/100g TA (Djordjevic ve ark, 2014), ve 1115-1193 mg GAE/100 g KM (Pantelidis ve ark, 2007) ile oldukça yüksek bulunmuştur.

Melez bir çeşit olan ‘Jostaberry’ de tespit edilen toplam fenolik madde miktarının 103.50 mg GAE/g KM (1809.24 mg GAE/kg TA), Mikulic-Petkovsek ve ark. (2015) tarafından

yapılan araştırmada aynı çeşit için belirttiği (1663.72-2820.63 mg GAE/100g TA) değer ile benzer olduğu görülmüştür.

Hidroliz edilebilir fraksiyon konsantrasyonları, ekstrakte edilebilir fraksiyonlara göre tüm çeşitler için düşük bulunurken, en yüksek miktar kırmızı renkli frenk üzümü ‘Red lake’ çeşidinde (13.61 mg GAE/g KM), en düşük miktar ise melez bir üzümü meyve çeşiti olan ‘Jostaberry’ de (5.79 mg GAE/g KM) tespit edilmiştir. Literatür taraması sonucu üzümü meyvelerin hidroliz edilebilir fenolik madde içeriği ile ilgili bulgulara rastlanmadığı için bir tartışma yapılamamıştır.

Frenk üzüm çeşitlerinin biyoalınabilir fraksiyonları ve % biyoalınabilirlik değerleri Çizelge 4.5’ te gösterilmektedir. Meyve çeşitlerinin biyoalınabilir fenolik madde miktarlarının 75.80 mg GAE/g KM (Red lake) ve 94.40 mg GAE/g KM (Boskoop giant) aralığında değiştiği belirlenirken, çeşitler arasında istatistiksel olarak önemli fark bulunmuştur ($p \leq 0.01$). Örneklerin toplam fenol içeriklerinin % biyoalınabilirlikleri incelendiğinde ise en düşük % 69.91 ile ‘Rosenthal’ çeşidinde en yüksek ise % 89.07 ile ‘Red lake’ çeşidinde saptanmıştır. Üzümsü meyvelerin toplam fenol içeriğinin biyoalınabilirlikleri ile ilgili veriler literatürde son derece sınırlı olduğu için karşılaştırma başka bir Ribes cinsi üzümü meyve çeşidi olan beктаşı üzümü ile yapılmıştır. Chiang ve ark. (2013) beктаşı üzümleri ile ilgili yaptıkları araştırmada sindirim prosesinin meyvelerin fenolik bileşikleri ve antioksidan kapasiteleri üzerine potansiyel etkilerini incelemişlerdir. Sonuçta, beктаşı üzümü meyvelerinin yüksek toplam fenolik içeriğe ve antioksidan kapasiteye sahip olduğunu göstermişlerdir.

4.1.6. Frenk üzümü meyvelerinin antioksidan kapasiteleri

Frenk üzüm çeşitlerinin DPPH ve CUPRAC yöntemlerine göre antioksidan kapasiteleri Çizelge 4.6’da verilmiştir. Antioksidan kapasite bakımından her iki yöntemle göre de meyve çeşitleri arasında istatistiksel olarak önemli farklılık görülmüştür ($p \leq 0.01$). Araştırma sonuçlarına göre, incelenen çeşitler arasında siyah frenk üzümü çeşitlerinin en yüksek antioksidan kapasiteye sahip olduğu tespit edilmiştir. Ehala ve ark. (2005), siyah frenk üzümlerinin yüksek antioksidan potansiyele sahip olduğunu ve bu özelliğin içerdikleri yüksek oranda fenolik bileşikler ile ilişkili olduğunu belirtmişlerdir.

Çizelge 4.6. Frenk üzümü meyvelerinin antioksidan kapasite ($\mu\text{mol TE/g KM}$) ve toplam antosiyanin ($\text{mg cyn-3glu/100g KM}$) içerikleri

	ROSENTHAL	GOLIATH	BOSKOOP G.	RED LAKE	JOSTABERRY
DPPH	75.79 $\pm$ 6.51cd	84.15 $\pm$ 6.27c	68.61 $\pm$ 4.85d	181.38 $\pm$ 4.11a	165.35 $\pm$ 4.88b
CUPRAC	914.31 $\pm$ 62.31a	638.15 $\pm$ 59.90b	847.17 $\pm$ 67.12a	299.64 $\pm$ 7.85c	369.33 $\pm$ 29.99c
Toplam Antosiyanin	1586.76 $\pm$ 60.07b	1101.07 $\pm$ 60.07c	1777.73 $\pm$ 90.07a	127.13 $\pm$ 6.83e	349.89 $\pm$ 32.54d

Sonuçlar kuru madde bazında ve ortalama $\pm$ standart sapma olarak verilmiştir (n=6). Aynı satırda yer alan farklı harler sonuçların Fisher's LSD testine göre istatistiksel olarak farklı olduğunu göstermektedir ($p \leq 0.01$).

Meyve örneklerin DPPH yöntemine göre antioksidan kapasiteleri 68.61 $\mu\text{mol TE/g KM}$ ile 181.38 $\mu\text{mol TE/g KM}$ arasında değişkenlik gösterdiği tespit edilmiştir. En yüksek antioksidant kapasiteye 'Boskoop giant' (68.61 $\mu\text{mol TE/g KM}$), ardından 'Rosenthal' (75.79 $\mu\text{mol TE/g KM}$) ve 'Goliath' (84.15 $\mu\text{mol TE/g KM}$) çeşidi siyah frenk üzümlerinde rastlanmıştır. En düşük antioksidan kapasiteye sahip çeşidin ise kırmızı renkli 'Red lake' (181.38 $\mu\text{mol TE/g KM}$) olduğu görülmüştür. Mikulic-Petkovsek ve ark. (2015) DPPH yöntemine göre en yüksek antioksidan kapasiteye sahip çeşidin siyah renkli frenk üzümü olan 'Rosenthal' (161.65-365.50 mg AAE/100g TA) olduğunu belirtmişlerdir. Ayrıca, 3 farklı olgunluk seviyesinde 'Jostaberry' için 33.93 ile 103.02 mg AAE/100g TA ve kırmızı frenk üzümleri için ise 59.98 ile 103.81 mg AAE/100g TA aralığında değiştiğini ifade etmişlerdir. Tabart ve ark. (2012), siyah frenk üzüm ekstraktlarının antioksidan ve antienflamatuar potansiyelini inceledikleri bir araştırmada ekstraktların yüksek antioksidan kapasiteye sahip olduğunu ifade etmişler ve DPPH yöntemine göre antioksidan kapasitelerini 25.0 mg TE/g TA olarak ifade etmişlerdir. Bakowska-Barczak ve ark. (2011), farklı çeşitteki siyah frenk üzümünün DPPH yöntemine göre antioksidan kapasite sonuçlarının 3.7-4.5 mM TE/100 g TA aralığında değiştiğini bildirmişlerdir.

Frenk üzümü çeşitlerinin CUPRAC yöntemine göre antioksidan kapasiteleri 299.64 $\mu\text{mol TE/g KM}$ (Red lake) ile 914.31 $\mu\text{mol TE/g KM}$ (Rosenthal) arasında değiştiği tespit edilmiştir (Çizelge 4.6). 'Rosenthal' çeşidinden sonra sırasıyla 'Boskoop giant' ve 'Goliath' çeşitlerinin antioksidan kapasite içerikleri yüksek bulunmuştur. Mevcut araştırma sonuçları, Sariburun ve ark. (2010)'nın ahududu (75.03-108.04 $\mu\text{mol/g TE TA}$)

ve böğürtlen (93.12 -127.15 $\mu\text{mol/g TE TA}$) ile ilgili yapmış oldukları çalışmalar ile kıyaslanabilir seviyede, fakat Ruiz ve ark. (2015)'nın CUPRAC yöntemine göre yüksek antioksidan kapasiteye sahip olduğunu belirttiği Ribes familyasına ait diğer üzüksü meyvelerden olan *R. magellanicum* 71.16 ($\mu\text{mol TE/g TA}$) ve *R. cucullatum* (70.61 $\mu\text{mol TE/g TA}$) dan daha yüksek bulunmuştur. Viskelis ve ark. (2009) antioksidan kapasitenin bitkinin çeşidine ve yetiştirme koşullarına bağlı olarak değişebileceğini belirtmiştir.

4.1.7. Frenk üzümü meyvelerinin toplam antosiyanin içerikleri

Toplam antosiyanin miktarları açısından incelenen frenk üzümü çeşitleri arasında istatistiksel olarak önemli fark olduğu belirlenmiştir ($p \leq 0.01$)(Çizelge 4.6). Literatürde, çeşitlerinin antosiyanin içeriklerindeki farklılıkların çeşit, olgunluk, tarımsal uygulamalar, çevre ve hava koşullarından kaynaklanabileceği ifade edilmekle birlikte, araştırmada kullanılan tüm çeşitlerin aynı tarladan alındığı göz önüne alındığında çalışmamızda görülen farklılığın genel olarak çeşit farklılıklarından kaynaklandığı söylenebilir.

Siyah frenk üzüm çeşidi olan 'Boskoop giant'ın en yüksek antosiyanin miktarına (1777.73 mg cyn-3glu/100 g KM), kırmızı renkli frenk üzümü çeşidi olan 'Red lake' ın ise en düşük antosiyanin içeriğine (127.13 mg cyn-3glu/100 g KM) sahip olduğu tespit edilmiştir. Benzer sonuçlar, 'Boskoop giant' çeşidinde antosiyanin miktarını 2012 ± 257 mg/100g KM olarak tespit eden Mattila ve ark. (2016) tarafından ve inceledikleri tüm farklı üzüksü meyveler içerisinde 'Red lake' çeşidi frenk üzümünün en düşük antosiyanin içeriğine sahip olduğunu belirten Plessi ve ark. (2007) tarafından da rapor edilmiştir.

'Boskoop giant'çeşidinden sonra en yüksek toplam antosiyanin miktarına 'Rosenthal' (1586.76 mg cyn-3glu/100 g KM) ve 'Goliath' (101.07 mg cyn-3glu/100 g KM) çeşitlerinde rastlanmıştır. Mikulic-Petkovsek ve ark. (2015) yaptıkları araştırmada kırmızı frenk üzümünün antosiyanin içeriklerini 48.68-347.40 mg/kg TA, siyah frenk üzümü çeşidi olan 'Rosenthal' için 3204.02- 4619.08 mg/kg TA ve melez bir çeşit olan 'Jostaberry' için 265.38-734.72 mg/kg TA olarak belirtmişlerdir. Aynı çeşitler için

mevcut araştırma sonuçlarının Mikulic-Petkovsek ve ark. (2015)' nın bulguları ile paralellik gösterdiği görülmüştür.

Mevcut çalışmada tespit edilen siyah frenk üzümü çeşitlerinin toplam antosiyanin miktarları 1101.07 ile 1777.73 mg cyn-3 glu/100g KM (245.32 ile 364.44 mg cyn-3glu/100g TA) arasında değişmiştir. Bu çeşitler ile ilgili sonuçlar literatürler ile karşılaştırıldığında; Moyer ve ark., 2002 (160-411 mg cyn-3 glu /100g TA), Bordonaba ve Terry, 2008 (83-199 mg/100 g TA), Contessa ve ark., 2013 (224.79 mg cyn-3 glu /100g TA), Nour ve ark., 2013 (116.7-287.78 mg /100g TA), Djordjevic ve ark., 2014 (100.3 mg/100 g TA) ve Woznicki ve ark, 2015 (72.3-126.5 mg cyn-3-glu/10 g KM)' nın bulgularından yüksek; Moyer ve ark, 2002 (129-411 mg/100g TA), Slimestad ve Solheim, 2002 (250 mg cyn-3 glu /100g TA) ve Attonen ve Karjalainen, 2006 (264 mg/100 g TA), Plessi ve ark., 2007 (230-342 mg cyn-3 glu/100g TA), Borges ve ark., 2010 (247.9 mg cyn-3-glu /100g TA), Bakowska-Barczak ve ark., 2011 (196.55-394.04 mg/100g TA)'nın bulguları ile benzer fakat Mattila ve ark., 2016 (1260-2878 mg/100g KM)' nın bulgularından daha düşük olduğu tespit edilmiştir.

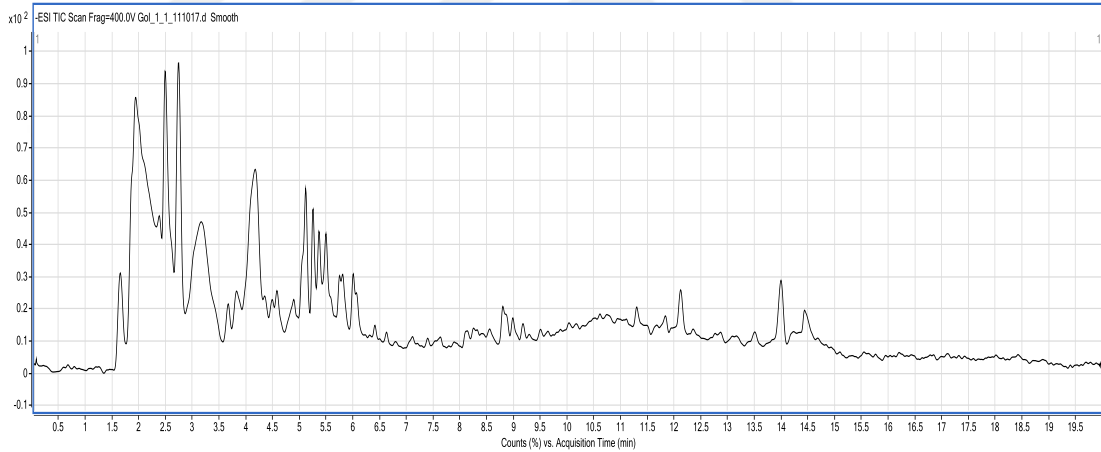
Kırmızı renkli frenk üzümü 'Red lake' çeşidi için araştırmamızda tespit edilen toplam antosiyanin miktarı 127.13 mg cyn-3 glu/100g KM (21.31 mg cyn-3 glu/100 g TA) olup; Plessi ve ark., 2007 (22 mg cyn-3- glu/100g TA) ve Žegarac ve Šamec, 2011 (23.62 mg cyn-3 glu/100 g TA)'nın sonuçları ile uyumlu, Pantelidis ve ark. 2007, (7.5-7.8 mg cyn-3 glu/100g TA), Borges ve ark., 2010 (14.7 mg cyn-3 glu/100g TA), Çelik, 2012 (194,78 µg cyn-3-glu/g TA) ve Djordjevic ve ark., 2014 (11.9 mg/100g TA)'in belirttiği sonuçlardan yüksek fakat Esin, 2011 (271.1 µg cyn-3 glu/g TA) ve Mattila ve ark., 2016 (138-462 mg/100g KM)' nın belirttiği değerlerden daha düşük bulunmuştur.

4.1.8. Frenk üzümü meyvelerinin fenolik bileşik kompozisyonu

Ribes cinsi üzüksü meyvelerin fenolik bileşiklerinin, antosiyaninler hakim grup olmak üzere, fenolik asitler, flavonoller ve proantosiyanidinlerden oluştuğu ifade edilmiştir (Anttonen ve Karjalainen, 2006; Gopalan ve ark., 2012; Milivojevic ve ark., 2012). Çalışmamızda frenk üzümünün fenolik bileşikleri; antosiyaninler (Çizelge 4.7),

flavanoller (Çizelge 4.8), fenolik asitler (Çizelge 4.9), ve flavonol glikozit bileşikleri (Çizelge 4.10) olmak üzere 4 grup altında incelenmiştir. İncelenen meyve çeşitleri arasında fenolik bileşikler bakımından istatistiksel olarak anlamlı fark tespit edilmiştir ($p \leq 0.01$). Üzümsü meyvelerin fenolik bileşik miktarları ve kompozisyonları arasındaki farklılıkların genetik farklılıklar, tür, çeşit özellikleri ve yetiştirme koşulları gibi çeşitli faktörler ile açıklanabileceği bildirilmiştir (Strack, 1997). Moyer ve ark. (2002), siyah frenk üzümünün biyoaktif polifenollerin iyi bir kaynağı (500-1342 mg/100 g) olduğunu ifade etmiştir. Castrejón ve ark.(2008), kırmızı frenk üzümünün 9 mg/g TA flavonoidler, 22 mg/g ta antosiyaninler olmak üzere toplam 1400 mg/g TA fenolik bileşik içerdiklerini tespit etmişlerdir.

Meyve örneklerinin fenol bileşik profilleri LC-QTOF/ MS- ESI cihazı ile belirlenmiş ve ‘Goliath’ çeşidine ait kromatogram Şekil 4.5’ te verilmiştir. Diğer çeşitlere ait kromatogramlar ise EK 21-25’te verilmiştir.



Şekil 4.5. Goliath çeşidi frenk üzümü fenolik bileşiklerine ait kromatogram

Frenk üzümü meyvelerinin antosiyanin bileşik içerikleri

Üzümsü meyvelerde antosiyaninlerin genellikle C3 veya nadiren C5 veya C7 halkaları ile yaygın olarak glikoz, galaktoz, ramnoz, arabinoz, rutinoz, sambubioz ve saforoz şekerlerine bağlı olarak mono-,di- veya tri-glikozitler formunda bulunduğu bildirilmiştir (DeAncos ve ark. 2000; Escribano-Bailon ve ark. 2004; Battino ve ark. 2009).

Frenk üzümü meyvelerinin antosiyanin bileşik içerikleri Çizelge 4.7.'de görülmektedir. Frenk üzümü çeşitlerindeki antosiyanin bileşikleri arasında istatistiksel olarak önemli farklılık olduğu görülmüştür ($p \leq 0.01$). İncelenen tüm fenolik bileşik grupları içinde antosiyaninler siyah frenk üzümünde major grup olarak (% 94.48-97.96) saptanırken, kırmızı frenk üzümünde ise oldukça düşük oranda tespit edilmiştir (% 22.13).

Çizelge 4.7. Frenk üzümü meyvelerinin antosiyanin bileşik içerikleri

	ROSENTHAL	GOLIATH	BOSKOOP G.	RED LAKE	JOSTABERRY
Cyanidin 3-O-glucoside	25.87±1.63c	402.17±28.79a	165.38±14.07b	TE	46.04±3.29c
Cyanidin 3-O-sambubioside	TE	TE	TE	119.66±3.09a	TE
Cyanidin 3-O-rutinoside	2177.97±82.10c	2627.47±52.79b	3333.56±63.93a	125.96±9.71e	1380.81±62.06d
Cyanidin 3-O-galactoside	172.08±16.77b	303.0±21.05a	115.83±8.67c	TE	81.13±8.44d
Cyanidin chloride	4038.12±214.51b	3339.19±157.33c	5447.18±171.71a	TE	665.35±28.83d
Peonidin 3-O-rutinoside	TE	TE	TE	TE	TE
Peonidin 3-O-glucoside	TE	TE	TE	TE	TE
Pelargonidin chloride	TE	TE	TE	TE	TE
Pelargonidin 3-O-rutinoside	TE	TE	TE	TE	TE
Petunidin 3-O-glucoside	TE	TE	TE	TE	TE
Delphinidin 3-O-rutinoside	3518.01±88.97b	2913.42±117.84c	4652.73±90.46a	TE	602.78±12.39d
Delphinidin 3-O-glucoside	357.48±20.59c	987.86±74.95a	789.44±22.75b	TE	83.06±12.41d
Malvidin 3-O-glucoside	TE	TE	TE	TE	TE
Toplam antosiyanin	10739.03	10573.11	14504.12	245.62	2859.17

Sonuçlar mg/kg olarak kuru madde bazında ve ortalama ± standart sapma şeklinde ifade edilmiştir (n=6). TE: Tespit edilemedi. Aynı satırda yer alan farklı harfler sonuçların Fisher's LSD testine göre istatistiksel olarak farklı olduğunu göstermektedir ($p \leq 0.01$).

Siyah renkli frenk üzümleri toplam antosiyanin bileşik miktarları açısından değerlendirildiğinde 'Boskoop giant' (14504.12 mg/kg KM) çeşidinin en yüksek içeriğe sahip olduğu, bunu sırasıyla 'Rosenthal' (10739.03 mg/kg KM) ve 'Goliath' (10573.11 mg/kg KM) çeşitlerinin takip ettiği görülmüştür.

Siyah renkli frenk üzümünde ('Rosenthal', 'Boskoop Giant' ve 'Goliath') incelenen antosiyanin bileşiklerinden; sırasıyla cyanin chloride (cyanidin 3,5 di-O-glucoside)

(3339.19-5447.18 mg/kg KM), delphinidin 3-o-rutinoside (2913.42-4652.73 mg/kg KM) ve cyanidin 3-o-rutinoside (2177.97-3333.56 mg/kg KM) bileşikleri major antosiyaninler olarak tespit edilmiştir.

Cyanin chloride bileşiğinin en yüksek oranda tespit edildiği mevcut araştırma sonuçları, sırasıyla delphinidin 3-rutinoside, cyanidin-3-rutinoside, delphinidin-3-glucoside ve cyanidin 3-glucoside bileşiklerinin siyah frenk üzümünde en yüksek oranda bulunduğu belirtilen diğer araştırma (Goiffon ve ark., 1999; Iversen ve ark., 1999; Slimstad ve Solheim, 2002; Määttä ve ark., 2003; Kahkonen ve ark., 2003; Wu ve ark., 2004; Rubinskiene ve ark., 2005; Anttonen ve Karjalainen, 2006; Jakobek ve ark., 2007; Hollands ve ark., 2008; Ogawa ve ark., 2008; Bordonaba ve Terry, 2008; Szajdek and Borowska, 2008; Scalzoa ve ark., 2008; Borges ve ark., 2010; Gopalan ve ark., 2012; Zheng ve ark., 2012; Hellstrom ve ark., 2013) sonuçları ile benzerlik göstermektedir.

Goiffon ve ark. (1999), yaptıkları bir araştırmada 3 farklı çeşit siyah frenk üzümünde dört antosiyanin bileşiğinin; delphinidin 3-rutinoside (% 41-52), cyanidin 3-rutinoside (% 29-39), delphinidin 3-glucoside (% 14-16) and cyanidin 3-glucoside (% 4-7) benzer oranlarda bulunduğunu belirtmişlerdir. Benzer şekilde, Mattila ve ark. (2016), delphinidin ve cyanidin rutinozitlerinin siyah frenk üzümünde yaygın olarak bulunduğunu ve sırasıyla dört major antosiyanin olarak delphinidin 3 rutinoside, cyanidin 3-rutinoside, delphinidin 3-glucoside ve cyanidin 3- glucoside bileşiklerinin sırasıyla % 46.5, % 34.0, % 14.8 ve % 4.7 oranlarında olduğunu tespit etmişlerdir.

Anttonen ve ark. (2006), siyah frenk üzümünde delphinidin 3-rutinoside (808.69–1174.39 $\mu\text{g/g}$ TA), cyanidin 3-rutinoside (844.69–947.24 $\mu\text{g/g}$ TA), delphinidin 3-glucoside (303–391 $\mu\text{g/g}$ TA) ve cyanidin 3-glucoside (151.31–267.77 $\mu\text{g/g}$ TA) bileşiklerini saptamışlardır.

Mevcut araştırma sonuçlarının, farklı siyah frenk üzümü çeşitlerinde antosiyanin bileşiklerinin; delphinidin 3-rutinoside 65.27-89.66 mg/100g TA, cyanidin 3-rutinoside 66.26-67.42 mg/100g TA, delphinidin 3-glucoside 13.92-16.86 mg/100g TA, cyanidin 3-

glucoside 2.89-13.62 mg/100g TA aralıklarında değiştiğini rapor eden Gavrilova ve ark. (2011) tarafından yapılan araştırma sonuçları ile uyumlu olduğu görülmüştür.

Bordonaba ve ark. (2011), siyah frenk üzümünde delphinidin 3 rutinoside (5.53 mg/g KM), cyanidin 3 rutinoside (5.40 mg /g KM), delphinidin 3 glucoside (1.56 mg /g KM) ve cyanidin 3 glucoside (0.68 mg /g KM) bileşiklerini tespit etmişlerdir. Zheng ve ark. (2012), farklı siyah frenk üzümleri ile yaptıkları çalışmada aynı bileşiklerin sırasıyla 82.61-194.17 mg/100g TA, 105.86-133.71 mg/100g TA, 10.13-39.64 mg/100g TA ve 8.78-16.77 mg/100g TA aralığında değiştiğini bildirmişlerdir. Bakowska-Barczak ve ark. (2011) tarafından yapılan başka bir çalışmada ise bu bileşiklerin sırasıyla 49.20-157.58 mg/100g TA, 91.86-138.81 mg/100g TA, 30.64-52.88 mg/100g TA ve 15.38-39.42 mg/100g TA aralığında saptandığı rapor edilmiştir.

Mikulic-Petkovsek ve ark. (2013) inceledikleri tüm antosiyanin bileşikleri içerisinde delphinidin-3-rutinoside ve cyanidin-3-rutinoside bileşiklerinin % 63 ile % 89 oranlarında değişmekle birlikte siyah frenk üzümünde major bileşikler olduğunu belirtmişlerdir. Araştırmacıların, ‘Goliath’ çeşidinde 1633, 9 mg/kg TA ve ‘Rosenthal’ çeşidinde 1358.4 mg/kg TA olarak tespit ettikleri delphinidin 3-rutinoside bileşiğinin mevcut çalışmada aynı çeşitler için sırasıyla 649.11 mg/kg TA ve 725.06 mg/kg TA elde edilen miktarlardan daha yüksek olduğu yine benzer şekilde ‘Goliath’ çeşidinde 930.8 mg/kg, ‘Rosenthal’ çeşidinde 753.0 mg/kg TA olarak buldukları cyanidin 3-rutinoside bileşiğinin mevcut çalışmada aynı çeşitler için sırasıyla 485.25 mg/kg TA ve 541.52 mg/kg TA elde edilen miktarlardan daha yüksek olduğu görülmüştür.

Veberic ve ark. (2015) siyah frenk üzümünde HPLC-DAD/MS ile belirledikleri delphinidin 3-glucoside’in 155.5 mg/kg TA, delphinidin 3-rutinoside’ in 278.5 mg/kg TA, peonidin 3-rutinoside’in 5.6 mg/kg TA, petunidin 3-rutinoside’in 12.3 mg/kg TA, cyanidin 3-glucoside’in 33.1 mg/kg TA ve cyanidin 3-rutinoside’ in 166.9 mg/kg TA miktarlarında bulunduğunu rapor etmişlerdir. Araştırmacıların delphinidin 3-glucoside ve cyanidin 3-glucoside için tespit ettikleri miktarların mevcut araştırma bulguları ile uyumlu, fakat delphinidin 3-rutinoside ve cyanidin 3-rutinoside miktarlarının daha düşük olduğu tespit edilmiştir.

Mikulic-Petkovsek ve ark. (2015), delphinidin glikozitlerinin, siyah frenk üzümünün koyu mavi veya siyah renklerinden sorumlu antosiyaninlerinin hakim formları olduğunu ve delphinidin 3-rutinoside, delphinidin 3-glucoside ve cyanidin 3-rutinoside bileşiklerinin analiz edilen tüm antosiyaninlerin % 90' nını oluşturduğunu rapor etmişlerdir.

Çalışmamızda incelenen frenk üzüm çeşitlerinde peonidin 3-O-rutinoside, peonidin 3-O-glucoside, pelargonidin 3,5-di-O-glucoside, pelargonidin 3-O-rutinoside, petunidin 3-O-glucoside, ve malvidin 3-O-glucoside bileşiklerine rastlanmamıştır. Ancak, Frøytlog ve ark. (1998), Slimestad ve Solheim (2002) ve Nour ve ark. (2013) tarafından farklı siyah frenk üzümü çeşitlerinde ve ekstraktlarında yapılan çalışmalarda bu bileşikler düşük miktarlarda tespit edilmiştir. Bakowska-Barczak ve ark. (2011), dört farklı frenk üzümü çeşidinin antosiyanin profilini inceledikleri bir çalışmada petunidin 3 glucoside 0.13-3.97 mg/100g TA, peonidin 3 rutinoside 1.28-2.94 mg/100g TA, peonidin 3 glucoside 0.64-2.46 mg/100g TA ve pelargonidin 3 rutinoside 0.51-1.20 mg/100g TA olarak bildirmişlerdir. Bu farklılığın çeşitler arasındaki farklılık, yetiştirme koşulları ve coğrafi ve iklim koşulları arasındaki farklılıktan kaynaklanabileceği düşünülmektedir.

Çalışmada 'Red lake' çeşidi kırmızı frenk üzümünün yalnızca cyanidin glikozitlerini içerdiği görülmüş, cyanidin 3-o-sambubioside (119.66 mg/kg KM) ve cyanidin 3-o-rutinoside (125.96 mg/kg KM) temel antosiyanin olarak tespit edilmiştir. Gavrilova ve ark. (2011) mevcut çalışmadan elde edilen bulgular ile uyumlu olarak farklı kırmızı frenk üzümleri ile yaptıkları bir çalışmada cyanidin 3-sambubioside bileşiğinin 1.91-1.93 mg/100g TA ve cyanidin 3-rutinoside bileşiğinin 2.09-3.45 mg/100g TA aralığında değiştiğini bildirmişlerdir. Araştırmada tespit edilen cyanidin 3-O-sambubioside ve cyanidin 3-O-rutinoside miktarlarının Veberic ve ark. (2015)' nın belirttiği sonuçlar ile de benzerlik gösterdiği görülmüştür.

Maatta ve ark. (2003), Wu ve ark. (2004), Ogawa ve ark. (2008), Borges ve ark. (2010) yaptıkları farklı çalışmalarda 3-O-(2''-xyl) rutinoside' in ardından cyanidin 3-sambubioside ve cyanidin 3-rutinoside bileşiklerinin kırmızı frenk üzümünde major antosiyaninler olduğunu belirtmişlerdir. Mikulic-Petkovsek ve ark. (2015) tarafından

yapılan başka bir çalışmada ise cyanidin 3-rutinoside bileşiğinin baskın antosiyanin olduğu rapor edilmiştir.

Çalışmamızdaki frenk üzümü çeşitleri arasında cyanidin 3 O-sambubioside bileşiği sadece ‘Red lake’ çeşidinde saptanmıştır. Ayrıca bu çeşidin en düşük toplam antosiyanin bileşik miktarına sahip olduğu (245.62 mg/kg KM) da tespit edilmiştir. Mikulic-Petkovsek ve ark. (2016) tarafından yapılan çalışmada, toplam antosiyanin bileşik miktarı 11.76-22.29 mg/100 üzümsü meyve olmakla birlikte kırmızı frenk üzümlerinde birkaç cyanidin glikoziti tespit edildiği fakat diğer antosiyanidin aglikonlarının saptanmadığı rapor edilmiştir.

Frenk üzümü ve beктаşi üzümünün melezlenmesi ile edilen bir çeşit olan ‘Jostaberry’ meyvesinin siyah frenk üzümleri ile aynı antosiyanin bileşiklerine fakat daha düşük miktarlarda sahip olduğu görülmüştür. ‘Jostaberry’ de cyanidin 3-O-rutinoside (1380.81 mg/kg KM)’ in major antosiyanin olduğu, bunu cyanidin 3,5-di-O-glucoside (665.35 mg/kg KM) ve delphinidin 3-O-rutinoside 602.78 (mg/kg KM) bileşiklerinin takip ettiği tespit edilmiştir. Araştırma bulguları, literatür ile kıyaslandığında Veberic ve ark. (2015)’ nın ‘Jostaberry’ çeşidinde belirledikleri cyanidin 3 O-rutinoside miktarı ile benzer olduğu, fakat delphinidin 3-glucoside, delphinidin 3-rutinoside ve cyanidin 3 O-glucoside miktarının yazarların tespit ettikleri miktarlardan daha düşük olduğu görülmüştür. Viskelis ve ark. (2009), pigment kompozisyonunun bitkinin çeşidine, agroklimatik yetiştirme koşullarına ve biyoaktif bileşiklerin ekstraksiyon metoduna bağlı olarak farklılık gösterebileceğini belirtmiştir.

Frenk üzümü meyvelerinin flavanol bileşik içerikleri

Frenk üzümü meyvelerinin antosiyanin bileşik içerikleri Çizelge 4.8.’de görülmektedir. Frenk üzümü çeşitlerindeki flavanol bileşik arasında istatistiksel olarak önemli farklılık olduğu belirlenmiştir ($p \leq 0.01$). Araştırma sonuçlarına göre meyve çeşitlerinde incelenen 6 adet kateşin grupundan epigallaocatechinin 11.26-256.13 mg/kg KM aralığında değişmekte ve çalışmada yer alan çeşitlerden ‘Red lake’ (256.13 mg/kg KM), ‘Jostaberry’ (195.93 mg/kg KM), ‘Boskoop giant’ (158.11 mg/kg KM) ve ‘Goliath’ (150.11 mg/kg

KM)'ın yüksek miktarda epigallocatechin içerdiği saptanmıştır. Epigallocatechinden sonra catechin (12.93-45.58 mg/kg KM) ve epicatechin (4.18-18.48 mg/kg KM) tüm çeşitlerde en fazla bulunan flavanol bileşikler olduğu tespit edilmiştir.

Toplam flavanol içeriği açısından incelendiğinde, kırmızı frenk üzümü olan 'Red lake' çeşidinin en zengin içeriğe sahip olduğu (320.65 mg/kg KM) ve bunu 'Jostaberry' (225.16 mg/kg KM) çeşidinin takip ettiğini görülmüştür. Mikulic-Petkovsek ve ark. (2015), üzümsü meyvelerde catechin, epicatechin ve farklı prosiyanidin oligomerlerini tanımlamışlardır fakat 'Jostaberry' meyvesinde hiçbir flavanol bileşiği tespit edemediklerini bildirmişlerdir.

'Goliath' ve 'Rosenthal' çeşitlerinde tespit edilen epicatechin miktarları sırasıyla 2.76 mg/kg TA ve 0.86 mg/kg TA olarak, Mikulic-Petkovsek ve ark. (2013) tarafından yapılan çalışmada aynı çeşitler için tespit edilen miktarlardan ('Goliath' 27.9 mg/kg TA ve 'Rosenthal' 36.3 mg/kg TA) daha düşük bulunmuştur. Mikulic-Petkovsek ve ark. (2016) tarafından yapılan başka bir araştırmada epicatechin yalnızca siyah frenk üzümünde (2.15- 3.30 mg /100 taze meyve) rastlanırken, catechin ise kırmızı frenk üzümünde tespit edilmiştir (1.05-2.11 mg/100 taze meyve).

Çizelge 4.8. Frenk üzümü meyvelerinin flavanol bileşik içerikleri

	ROSENTHAL	GOLIATH	BOSKOOP G.	RED LAKE	JOSTABERRY
Catechin	25.14±2.68bc	22.53±0.51c	26.36±3.49b	45.58±2.03a	12.93±0.56d
Epigallocatechin	11.26±0.97d	150.11±7.44c	158.11±14.24c	256.13±17.34a	195.93±15.34b
Epicatechin	4.18±0.09d	12.38±1.40c	14.05±2.0bc	18.48±0.60a	16.01±1.30b
Epigallocatechin gallate	1.27±0.16b	0.85±0.04c	1.66±0.09a	0.34±0.03d	0.19±0.03e
Epicatechin gallate	0.05±0.01b	0.13±0.04a	0.13±0.03a	0.12±0.01a	0.11±0.01a
Toplam flavanol	41.90	186.00	200.31	320.65	225.16

Sonuçlar mg/kg olarak kuru madde bazında ve ortalama ± standart sapma şeklinde ifade edilmiştir (n=6). TE: Tespit edilemedi. Aynı satırda yer alan farklı harfler sonuçların Fisher's LSD testine göre istatistiksel olarak farklı olduğunu göstermektedir (p≤0.01).

Tabart ve ark. (2011), siyah frenk üzümünde en yaygın olarak bulunan flavanol bileşiklerinin epigallocatechin, gallocatechin, catechin, epicatechin ve epigallocatechin gallate olduğunu belirtmişlerdir. Gavrilova ve ark. (2011) siyah frenk üzümünde (+)-catechin ve epigallocatechin bileşiklerinin 5.07-7.49 ve 5.86-5.95 mg/100 g TA miktarlarında bulunduğunu, fakat kırmızı frenk üzümünde bu bileşiklere rastlayamadıklarını belirtmişlerdir. Mevcut araştırma sonuçları ile literatürde belirtilen çalışmalar kıyaslandığında flavanol seviyelerinde tespit edilen bu farklılıkların yetiştirme koşulları, çeşit ve olgunluk durumu gibi faktörlerden kaynaklanabileceği düşünülmektedir.

Frenk üzümü meyvelerinin fenolik asit içerikleri

Frenk üzümü meyvelerinin temel fenolik asitlerinin sinamik ve benzoik asit derivatları oldukları (Slimestad ve ark. 2005) ve genellikle esterlere veya glikozitlere bağlı oldukları belirtilmiştir. Benzoik asit derivatlarından da p-hydroxybenzoic acid, salicylic acid (2-hydroxybenzoic acid), gallic acid ve ellagic acid bileşiklerinin frenk üzümünde bulunduğu belirtilmiştir (Zadernowski ve ark. 2005). Çizelge 4.9’da frenk üzümünde tespit edilen fenolik asitler ve miktarları verilmiştir. Fenolik asit miktarları açısından çeşitler arasında istatistiksel olarak önemli fark olduğu tespit edilmiştir ($p \leq 0.01$). Tüm meyve örneklerinde ortak bulunan fenolik asitler; 2-hydroxy benzoic acid, caffeic acid, p-cumaric acid ve vanillic acid bileşikleri olarak saptanmıştır. En yüksek 2-hydroxybenzoic asit (42.94 mg/kg KM) ve protocatechuic asit (21.65 mg/kg KM) siyah frenk üzümü olan ‘Goliath’ çeşidinde ve vanillic asit ‘Rosenthal’ (52.28 mg/kg KM) çeşidinde tespit edilmiştir. Häkkinen ve Törrönen (2000) ve Mikulic-Petkovsek ve ark. (2015) siyah frenk üzümünün yüksek miktarda p-coumaric acid ve caffeic acid içerdiklerini belirtmişlerdir.

Çizelge 4.9. Frenk üzümü meyvelerinin fenolik asit bileşik içerikleri

	ROSENTHAL	GOLIATH	BOSKOOP G.	RED LAKE	JOSTABERRY
Chlorogenic acid	TE	4.17±0.28b	4.45±0.14a	1.79±0.11c	1.15±0.04d
2-Hydroxybenzoic aç	2.47±0.38c	42.94±5.19a	11.12±1.19b	14.36±1.70b	14.72±2.45b
Gentisic acid	TE	1.42±0.13c	0.69±0.22d	3.60±0.21a	2.69±0.11b
4-hydroxy benzoic a.	0.15±0.00b	0.17±0.02ab	0.06±0.01d	0.11±0.01c	0.20±0.03
Ellagic acid	TE	TE	0.65±0.05c	0.83±0.12b	1.78±0.17a
Caffeic acid	2.35±0.13d	6.14±0.35b	2.80±0.17c	7.92±0.25a	8.02±0.19a
Vanillic acid	52.28±1.89a	34.87±3.48b	17.19±1.47c	16.57±1.17c	17.30±0.79c
Gallic acid	0.07±0e	0.21±0.03b	0.16±0.02c	0.27±0.03a	0.12±0.02d
Protocatechuic acid	5.72±0.20d	21.65±3.33a	1.16±0.31e	17.49±1.10b	14.03±1.64c
P-Cumaric acid	0.58±0.09d	2.82±0.13b	1.38±0.08c	3.01±0.07a	1.51±0.06c
Toplam fenolik asit	63.55	114.39	39.65	65.94	61.51

Sonuçlar mg/kg olarak kuru madde bazında ve ortalama $\pm$ standart sapma şeklinde ifade edilmiştir (n=6). TE: Tespit edilemedi. Aynı satırda yer alan farklı harfler sonuçların Fisher's LSD testine göre istatistiksel olarak farklı olduğunu göstermektedir ($p \leq 0.01$).

Russell ve ark. (2009) siyah frenk üzümünde gallic acidi 5.63 mg/kg KM, 2-hydroxybenzoic acidi (salicylic acid) 62.09 mg/kg KM, p-coumaric acidi 19.83 mg/kg KM, vanillic acidi 15.05 mg/kg KM and 4-hydroxybenzoic acidi 10.45 mg/kg KM olarak rapor etmiştir. Bu sonuçlar mevcut araştırma sonuçları ile kıyaslandığında vanillic acid hariç tüm bileşikler daha yüksek miktarda tespit edilmiştir.

Tüm meyve çeşitlerinde ellagic acid (te-1.78 mg/kg KM), 4-hydroxybenzoic acid (0.06-0.20 mg/kg KM) ve gallic acid (0.07-0.27 mg/kg KM) en düşük miktarda saptanan fenolik asit bileşikleri olarak belirlenmiştir. Hakkinen ve ark. (1999) siyah frenk üzümünde flavonoller ve fenolik asitleri inceledikleri araştırmada 4-hydroxybenzoic acid (% 2.6) ve ellagic acid (% 2.3)'in siyah frenk üzümünde oldukça düşük miktarlarda bulunduğunu ifade etmişlerdir. Mikulic-Petkovsek ve ark. (2015) 'Rosenthal' çeşidinin en yüksek ellagic acid (111.4 mg/kg) konsantrasyonuna sahip olduğunu belirtmişlerdir. Fakat araştırmamızda, aynı çeşitte bu bileşiğe rastlanmamıştır. Ayrıca, Abe ve ark. (2012) siyah frenk üzümünün ellagic acidin kaynağı olan üzümsü meyvelerden biri olduğunu

belirtmesine rağmen mevcut çalışmada bu bileşik oldukça düşük miktarlarda tespit edilmiştir (TE-0.65 mg/kg KM).

Mevcut araştırmada siyah frenk üzümünde caffeic acid miktarı 3.76 mg/kg KM olarak, Russell ve ark. (2009)'ın tespit ettikleri miktara (3.73 mg/kg KM) çok yakın bir değerde bulunmuştur.

Gavrilova ve ark. (2011) siyah frenk üzümünde chlorogenic acid miktarının 0.79-0.97 mg/100g TA aralığında bulunduğunu fakat kırmızı frenk üzümünde bu bileşiği tespit edemediklerini bildirmişlerdir. Mevcut çalışmada siyah frenk üzümünde chlorogenic acid miktarı TE-4.45 mg/kg KM, kırmızı frenk üzümünde 1.79 mg/kg KM olarak tespit edilmiştir.

Frenk üzümü meyvelerinin flavonol glikozit bileşik içerikleri

Bitkisel gıdalarda en yaygın olarak bulunan flavonollerin quercetin, myricetin, kaempferol ve isorhamnetin olduğunu belirtmiştir (Riihinen ve ark. 2008). Çalışmada, 6 quercetin derivatı, 3 myricetin derivatı, 3 isorhamnetin derivatı, 4 kaempferol derivatı ve 1 syringetin derivatı olmak üzere frenk üzüm çeşitlerinde 17 flavonol glikozit bileşiği incelenmiştir (Çizelge 4.10). Flavonol glikozit bileşik miktarları açısından çeşitler arasında istatistiksel olarak önemli fark olduğu tespit edilmiştir ($p \leq 0.01$).

Frenk üzümü çeşitlerinin flavonol glikozit kompozisyonu incelendiğinde quercetin 3-O-rutinoside hydrate 'Goliath' hariç tüm meyve örneklerinde 105.64-257.42 mg/kg KM aralığında değişmekle birlikte majör bileşik olarak tespit edilmiştir. Mevcut araştırma bulguları ile paralel olarak Gavrilova ve ark. (2011), quercetin 3 rutinoside bileşiğini siyah frenk üzümünde 4.24-4.58 mg/100g TA olarak belirlemişlerdir.

Çizelge 4.10. Frenk üzümü meyvelerinin flavonol glikozit bileşik içerikleri

	ROSENTHAL	GOLIATH	BOSKOOP G.	RED LAKE	JOSTABERRY
Myricetin 3-O-glucoside	0.85±0.05e	140.26±4.22b	131.04±0.23c	153.99±3.52a	16.40±0.90d
Myricetin 3-O-galactoside	TE	TE	TE	TE	TE
Myricetin 3-O-rhamnoside	0.60±0.03e	25.39±1.08b	9.50±0.18c	30.78±0.46a	3.07±0.07d
Quercetin 3-glucoside	TE	TE	TE	TE	TE
Quercetin 3-D-galactoside	TE	TE	TE	TE	TE
Quercetin (hydrate)	TE	TE	TE	TE	TE
Quercetin 3-O-rhamnoside	3.54±0.08b	TE	3.66±0.09b	TE	6.69±0.35a
Quercetin 3-D-xyloside	0.93±0.07c	11.86±1.23a	1.23±0.17c	0.64±0.05c	5.81±0.49b
Quercetin 3-O-rutinoside	105.64±5.68e	129.63±2.42d	180.26±3.62b	257.42±6.56a	160.82±6.63c
Isorhamnetin	0.01±0e	0.12±0.01d	0.19±0.03c	0.78±0.03a	0.61±0.05b
Isorhamnetin 3-O-rutinoside	TE	1.40±0.17d	2.29±0.07c	4.0±0.21b	7.57±0.36a
Isorhamnetin 3-O-glucoside	TE	0.95±0.21b	1.49±0.09a	1.67±0.06a	0.69±0.02c
Syringetin 3 glucoside	0.41±0.03c	0.37±0.02c	0.57±0.05b	0.89±0.07a	TE
Kaempferol	0.26±0.01d	0.44±0.03c	4.48±0.14a	3.18±0.12b	0.19±0.01d
Kaempferol 3-B-D glu.	TE	TE	TE	TE	TE
Kaempferol 3-O-D-galac.	0.46±0.01d	1.37±0.05c	5.50±0.04a	4.66±0.14b	0.15±0.01e
Kaempferol 3-B-D rutin.	6.07±0.24d	4.65±0.35d	15.18±0.50c	19.41±1.02b	31.13±3.05a
Toplam flavonol glikozit	118.76	316.44	355.39	477.42	233.13

Sonuçlar mg/kg olarak kuru madde bazında ve ortalama ± standart sapma şeklinde ifade edilmiştir (n=6). TE: Tespit edilemedi. Aynı satırda yer alan farklı harfler sonuçların Fisher's LSD testine göre istatistiksel olarak farklı olduğunu göstermektedir ($p \leq 0.01$).

Toplam flavonol grupları içinde quercetin glikozitlerinin 'Jostaberry' (% 60.69), 'Red lake' (% 54.05), 'Rosenthal' (% 92.72) ve 'Boskoop Giant' (% 52.10) çeşitlerinde için baskın flavonol glikozit grubu olduğu, myricetin glikozitlerinin ise 'Goliath' (% 52.35) çeşidi frenk üzümünde baskın grup olduğu görülmüştür.

Literatürde, siyah frenk üzümünde quercetin glikozitlerinin baskın flavonol grubu olduğu (Mättäa ve ark. 2003; Häkkinen ve ark. 1999; Zheng ve ark. 2012; Mikulic-Petkovsek ve ark. 2016) belirten çalışmalar yanında, myricetin glikozitlerinin dominant flavonol grubu olduğu bildiriren çalışmalar dâbulunmaktadır (Jakobek ve ark. 2007; Mattila ve ark., 2016; Mikkonen ve ark. 2001). Bu farklılığın, myricetin bileşiğinin

kararsız olması ve diğer bileşikler ile etkileşime yatkın olması sebebi ile tayininin zor olmasından kaynaklanabileceği ifade edilmiştir (Justesen ve ark. 1998). Myricetin 3-O-glucoside ve myricetin 3-O-galactoside bileşikleri incelenen tüm frenk üzüm çeşitlerinde tespit edilmiştir. Fakat bu bileşiklerin miktarı kırmızı frenk üzümünde diğer çeşitlere oranla istatistiksel olarak önemli düzeyde yüksek bulunmuştur ($p \leq 0.01$).

Çalışmada kullanılan frenk üzümü çeşitlerinde üçüncü baskın flavonol grubu olarak kaempferol glikozitleri belirlenmiş (6.46-31.47 mg/kg KM), en yüksek toplam kaempferol bileşikleri miktarı 'Jostaberry' (31.47 mg/kg KM) ve 'Red lake' (27.25 mg/kg KM) çeşitlerinde tespit edilmiştir. Hakkinen ve ark. (1999) yaptıkları çalışmada frenk üzümünde hiçbir kaempferol bileşiği saptayamadıklarını ve Paunović ve ark. (2017) ise inceledikleri tüm frenk üzümü çeşitlerinde kaempferol bileşiklerini çok düşük miktarlarda tespit ettiklerini ifade etmişlerdir.

Siyah frenk üzümleri üzerinde yapılan çalışmalar incelendiğinde; Zheng ve ark. (2012) tüm siyah frenk üzümü çeşitlerinde quercetin-3-O-glucoside (% 28.4-30.0)' in en yüksek miktarda bulunduğunu, myricetin-3-O glucoside'in 1.02-2.84 mg/100g TA, kaempferol-3-O-rutinoside'in 0.48-0.57 mg/100g TA, kaempferol-3-O-glucoside'in ise 0.84-1.59 mg/100g TA konsantrasyonlarında bulunduğunu belirtmişlerdir. Mikulic-Petkovsek ve ark. (2013) siyah frenk üzümlerinde incelenen toplam flavonollerden % 38-75'ini kaempferol glikozitlerinin, %7-28'ini myricetin glikozitlerinin ve %18-34' ünü ise quercetin glikozitlerinin temsil ettiğini belirtmişlerdir. Çalışmada tespit edilen myricetin 3 glucoside ve quercetin 3 rutinoside miktarlarının mevcut çalışma ile paralellik gösterdiği tespit edilmiştir. Mattila ve ark. (2016), 'Boskoop giant' çeşidinde 60.8 mg/100g KM olarak belirledikleri toplam flavonol bileşik miktarının inceledikleri tüm siyah frenk üzümlerinde 43.6-89.9 mg/100 g KM arasında değiştiğini; toplam flavonoller içinde myricetin, quercetin ve kaempferol aglikonlarının sırasıyla % 59, % 34.8 ve % 6.2 oranlarında bulunduğunu ifade etmişlerdir.

Mikulic-Petkovsek ve ark. (2015) incelenen tüm fenolik bileşikler içerisinde flavonollerin Ribes türlerinde düşük miktarlarda tespit edilmekle birlikte, siyah frenk üzümlerinde % 2-6, 'Jostaberry' çeşidinde % 5-11 ve kırmızı frenk üzümlerinde % 3-15 oranlarında

bulunduğunu belirtmişlerdir. Analiz edilen tüm üzüksü meyvelerde quercetin-3-rutinoside'in (1-47 mg/kg), myricetin-3-rutinoside'in (10-57 mg/kg) ve quercetin-3-glucoside bileşiğinin (14-29 mg/kg) major flavonol olduğunu ve 3 farklı olgunluk düzeyinde siyah frenk üzümü 'Rosenthal' çeşidinde toplam favonol miktarının 130.02 ve 191.92 47 mg/kg TA, 'Jostaberry' çeşidinde ise 36.12 ve 53.94 mg/kg TA aralığında değiştiğini belirtmişlerdir.

İncelenen tüm frenk üzüm çeşitleri arasında 'Red lake' çeşidinin en yüksek toplam flavonol glikozit içeriğine (477.42 mg/kg KM) sahip olduğu, özellikle quercetin (258.06 mg/kg KM) ve myricetin (184.77 mg/kg KM) derivatlarının yüksek miktarda bulunduğu, bunu kaempferol glikozitlerinin (27.25 mg/ kg KM) takip ettiği tespit edilmiştir. Ayrıca, en yüksek myricetin 3-O-glucoside, myricetin 3-O-rhamnoside, quercetin 3-O-rutinoside, isorhamnetin, isorhamnetin 3-O-glucoside ve syringetin 3 glucoside seviyesi de 'Red lake' çeşidi kırmızı frenk üzümünde tespit edilmiştir. Mevcut çalışmada tespit edilen quercetin 3 rutinoside miktarı (257.42 mg/kg KM) Gavrilova ve ark. (2011) tarafından yapılan çalışmada saptanan miktar ile (0.47-1.89 mg/100 g ta) uyumlu bulunmuştur. Hakkinen ve ark. (1999) kırmızı frenk üzümünde quercetin'in temel flavonol bileşiği (% 39.6) olduğunu, myricetin (% 2.1) ve kaempferol (% 2.2)' ün oldukça düşük miktarda bulunduklarını rapor etmişlerdir. Mattila ve ark. (2016), 'Red lake' çeşidinde 8.5 mg/100g KM olarak belirledikleri toplam flavonol miktarının incelenen tüm kırmızı frenk üzümü çeşitlerinde 0-16.7 mg/100g KM aralığında değiştiğini ve quercetin ve kaempferol oranlarının sırasıyla % 100 ve % 0 oranlarında bulunduğunu ifade etmişlerdir.

'Jostaberry' çeşidinde quercetin 3-O-rutinoside en yüksek oranda tespit edilirken toplam flavonol glikozit konsantrasyonu 233.13 mg/kg KM olarak belirlenmiştir.

Myricetin 3-O-galactoside, quercetin 3-glucoside, quercetin 3-D-galactoside, quercetin, kaempferol 3-B-D glucoside bileşiklerine araştırmada kullanılan frenk üzüm çeşitlerinde rastlanmamıştır. Isorhamnetin (0.01-0.78 mg/kg KM), isorhamnetin 3-O-glucoside (te-1.67 mg/kg KM) ve syringetin 3 glucoside (te-0.89) bileşikleri ise tüm çeşitlerde oldukça düşük miktarlarda tespit edilmiştir.

Çeşitli araştırmalarda üzüksü meyvelerin fenolik bileşik içeriklerin çeşit, tarımsal uygulama, iklim koşulları, meyve olgunluk durumu, yetiştirme koşulları, genotip, tür, hasat zamanı, depolama koşulları, coğrafi bölge, hasat sonrası uygulamalar ve farklı ekstraksiyon teknikleri gibi birçok faktöre bağlı olarak değişkenlik gösterdiği belirtilmiştir. (Strack 1997; Tabart ve ark. 2006; Rubinskiene ve ark. 2006; Castrejón ve ark. 2008; Kellogg ve ark. 2010; Vagiri ve ark. 2013; Mikulic-Petkovsek ve ark. 2013). Bu sebeple çalışmamızda kullanılan frenk üzüm çeşitlerinin biyoaktif bileşik içeriklerinin farklı araştırmalardan elde edilen sonuçlarla direkt olarak kıyaslanmasının zor olduğu görülmüştür. Aynı bahçeden ve aynı koşullarda hasat edilen meyvelere ait bulgular ise genom ve çeşitin meyvelerin fenolik bileşik içerik ve kompozisyonlarını belirleyen temel faktör olduğunu doğrulamıştır.

4.1.9. Frenk üzümü meyvelerinin duysal özellikleri

Viljakainen ve ark. (2002), duysal özelliklerin tüketicilerin kalite algısında etkili olduğunu, şeker ve organik asitlerin farklı miktarlarının tat algısına büyük oranda katkıda bulunduğunu ifade etmişlerdir. Şeker bileşiklerinden kaynaklanan tatlılık ve organik asitlerden kaynaklanan ekşilik, meyvelerde tat duyusunun algılanmasında temel faktör olarak kabul edilmekte (Kays 1991; Sandell ve ark. 2009; Laaksonen ve ark. 2012) ve aromanın ise, gıda ağıza alındığında hissedilen tat ve koku algılarının bileşimi olduğu ifade edilmektedir.

Çizelge 4.11. Frenk üzümü meyvelerinin duysal özellikleri

	ROSENTHAL	GOLIATH	BOSKOOP G.	RED LAKE	JOSTABERRY
Tat	2.80 ± 0.65 ^{bc}	3.60 ± 0.82 ^a	2.88 ± 0.53 ^b	2.32 ± 0.69 ^c	2.72 ± 0.79 ^{bc}
Koku	2.84 ± 1.11 ^a	3.28 ± 0.94 ^a	2.96 ± 0.89 ^a	1.88 ± 0.67 ^b	2.96 ± 0.93 ^a
Aroma	3.12 ± 0.88 ^{ab}	3.44 ± 0.82 ^a	3.36 ± 0.81 ^a	2.60 ± 0.91 ^b	3.12 ± 0.97 ^{ab}

Aynı satırda yer alan farklı harler sonuçların Fisher's LSD testine göre istatistiksel olarak farklı olduğunu göstermektedir (p≤0.01).

Meyve örneklerine ait duysal analiz sonuçları Çizelge 4.11'de verilmiştir. Tat parametresi için çeşitler arasında istatistiksel olarak önemli fark olduğu tespit edilmiştir

($p \leq 0.01$). 5 puanlık değerlendirme sıkalasına göre Goliath çeşidi frenk üzümü, tat (3.60), koku (3.28) ve aroma (3.44) açısından en beğenilen çeşit olarak ön plana çıkmıştır. Panelistlerin kırmızı renkli frenk üzümü olan Red lake çeşidi için tat (2.32), koku (1.88) ve aroma (2.60) özelliklerine düşük puan verdiği gözlenmiştir. Koku özelliği için ise ‘Red lake’ hariç diğer meyveler arasında istatistiksel olarak fark tespit edilmemiştir. ($p > 0.01$). Genel olarak, ‘Rosenthal’, ‘Boskoop Giant’ ve ‘Jostaberry’ çeşitlerinin benzer duyuşsal özelliklere sahip olduğu görülmüştür. Meyve çeşitleri arasında tat duyuşsal özelliği açısından tespit edilen farklılıkların, literatürlerde de belirtildiği üzere içerdikleri farklı miktar ve oranlardaki şeker ve organik asitlerden, koku açısından tespit edilen farklılıkların çeşitlerin içerdği uçucu aromatik bileşik miktar ve kompozisyonundan, aroma açısından tespit edilen farklılıkların ise meyvelerin içerdği organik asitler, şeker ve uçucu bileşiklerin miktarı, kompozisyonu ve dengesinden kaynaklanabileceği düşünölmektedir.

4.2. Konsantre Frenk Üzüğü Ekstraktının Biyoaktif Özellikleri ve Fenolik Kompozisyonu

Bölüm 3.2.3’ de belirtilen yöntemle ‘Boskoop Giant’ çeşidi siyah frenk üzümünden elde edilen konsantre ekstraktın biyoaktif özellikleri Çizelge 4.12’ de, fenolik kompozisyonları ise Çizelge 4.13’ de verilmiştir. Konsantre ekstraktın toplam antosiyanin miktarı 19455.94 mg cyn-3 glu/kg, toplam fenolik madde içeriği 73949.53 mg GAE/kg, DPPH yöntemine göre antioksidan kapasitesi 162.05 $\mu\text{mol TE/g}$, CUPRAC yöntemine göre antioksidan kapasitesi 377.49 $\mu\text{mol TE/g}$ ve toplam fenol içeriğinin % olarak biyoalınabilirliği % 71,60 olarak tespit edilmiştir.

Çizelge 4.12. Konsantre frenk üzüm ekstraktının biyoaktif özellikleri

BİYOAKTİF ÖZELLİK	DEĞER
Toplam Antosiyanin Miktarı (mg cyn-3glu /kg)	19455.94± 7.05
Toplam Fenolik Madde (mg GAE /kg)	73949.53± 493.09
Ekstrakte Edilebilir Fraksiyon (mg GAE /kg)	62747.77± 599.18
Hidroliz Edilebilir Fraksiyon (mg GAE /kg)	11201.76± 269.07
Biyoalınabilir Fraksiyon (mg GAE /kg)	52947.29± 941.25
Biyoalınabilir Toplam Fenolik Madde (%)	71.60± 1.21
Antioksidan Kapasite (DPPH; μ mol TE /g)	162.05± 1.70
Antioksidan Kapasite (CUPRAC; μ mol TE /g)	377.49± 6.35

Çizelge 4.13’de görüldüğü gibi, konsantre frenk üzümü ekstraktı fenolik bileşik grupları içerisinde en yüksek toplam antosiyanin (15950.72 mg/kg), ardından flavanol glikozit, (257.22 mg/kg), toplam fenolik asit (76.60 mg/kg) ve toplam flavanol bileşik (66.72 mg/kg) miktarına sahip olduğu belirlenmiştir. Antosiyanin bileşiklerinin büyük bir kısmını cyanidin 3,5-di-O-glucoside (4168.65 mg/kg), delphinidin 3-O-rutinoside (3598.24 mg/kg), pelargonidin 3,5-di-O-glucoside (3495.01 mg/kg), cyanidin 3-O-rutinoside (2888.68 mg/kg) ve delphinidin 3-O- β -D-glucoside (1342.84 mg/kg); flavanol bileşiklerinin büyük kısmını epigallaocatechin (45.35 mg/kg) ve catechin (14.25 mg/kg); fenolik asitlerden vanillic acid (27.86 mg/kg) ve ellagic acid (16.40 mg/kg) ve flavanol glikozitlerin büyük bir kısmını quercetin-3-O-rutinoside hydrate (126.03 mg/kg), myricetin 3-O-glucoside (70.91 mg/kg) ve kaempferol 3-B-D rutinoside (17.17 mg/kg) bileşiklerinin oluşturduğu tespit edilmiştir.

Çizelge 4.13. Konsantre ekstrakt fenolik bileşik kompozisyonu (mg/kg)

FENOLİK BİLEŞİK	KONSANTRE EKSTRAKT
Cyanidin 3 glucoside	228.90±6.77
Cyanidin 3-O- sambubioside	TE
Cyanidin 3 rutinoside	2888.68±33.42
Cyanidin 3 galactoside	228.40±4.73
Cyanidin 3.5-di-O-glucoside	4168.65±56.80
Delphinidin 3-O- rutinoside	3598.24±47.96
Delphinidin 3-O-β-D-glucoside	1342.84±21.30
Pelargonidin 3.5-di-O-glucoside	3495.01 ±44.37
Pelargonidin 3-O-rutinoside	TE
Peonidin 3-O- rutinoside	TE
Peonidin 3-O- glucoside	TE
Petunidin 3-O-glucoside	TE
Malvidin 3-O-glucoside	TE
TOPLAM ANTOSİYANİN	15950.72
Catechin	14.25±0.16
Epigallaocatechin	45.35±0.65
Epicatechin	6.73±0.11
Epigallocatechin gallate	0.38±0.03
Epicatechin gallate	TE
TOPLAM FLAVANOL	66.72
Chlorogenic acid	1.63±0.18
Salicylic acid	1.33±0.04
Gentisic acid	3.23±0.22
4 hydroxy benzoic acid	6.73±0.12
Ellagic acid	16.40±1.16
Caffeic acid	2.03±0.12
Vanillic acid	27.86±0.98
Gallic acid	8.87±0.76
Protocatechuic acid	4.05±0.41
P-Cumaric acid	4.47±0.11
TOPLAM FENOLİK ASİT	76.60
Myricetin 3-O-glucoside	70.91±0.49
Myricetin 3-O-galactoside	TE
Myricetin 3-O-rhamnoside	12.99±0.45
Quercetin 3-glucoside	TE
Quercetin 3-D-galactoside	TE
Quercetin hydrate	TE
Quercetin 3-O-rhamnoside	3.59±0.08
Quercetin 3-D-xyloside	TE
Quercetin-3-O-rutinoside hydrate	126.03±0.92
Isorhamnetin	TE
Isorhamnetin 3-O-rutinoside	12.78±0.48
Isorhamnetin 3-O- glucoside	TE
Syringetin 3 glucoside	3.28±0.23
Kaempferol	0.132±0.007
Kaempferol 3-B-D glucoside	TE
Kaempferol 3-O- galactoside	10.84±0.40
Kaempferol 3-B-D rutinoside	17.17±0.26
TOPLAM FLAVONOL	257.72
GLİKOZİT	257.72
TOPLAM FENOLİK BİLEŞİK	16351.76

Amakura ve ark. (2000), yaptıkları bir araştırmada 9 çeşit üzüksü meyve çeşidi arasında siyah frenk üzümü ekstraktlarının güçlü bir radikal süpürücü olduğunu ifade etmişlerdir. Rubinskiene ve ark.(2005), siyah frenk üzümü ekstraktlarında toplam antosiyanin miktarlarını 7.45-15.42 mg cyn 3 rut/g olarak tespit ettiklerini bildirmişlerdir.

Jia ve ark. (2012), siyah frenk üzümü ekstraktlarının toplam fenolik madde içeriklerinin 12.2 mg/mL olarak saptamışlar, ekstraktların çok güçlü radikal süpürme aktivitesine sahip olduğunu ve elde ettikleri sonuçlara göre kolon kanseri tedavisinde etkili bir kemoterapatik ajan olarak kullanılabileceklerini ifade etmişlerdir. Benzer şekilde, Tabart ve ark. (2012), siyah frenk üzümü ekstraktlarının toplam fenolik madde içeriklerinin 21.25 mg CAE/G TA, DPPH yöntemine göre antioksidan kapasitelerinin 25.0 mg TE/g TA olduğunu ve *in-vitro* deneyler ile kanıtlanmış güçlü antioksidan kapasiteye sahip olduklarını belirtmişlerdir.

Nour ve ark. (2013), farklı frenk üzümü alkol ekstraktlarının toplam fenolik madde içeriklerinin 1408-1658 mg GAE/L, toplam antosiyanin içeriklerinin 116.7-287.78 mg/100g, DPPH yöntemine göre antioksidan kapasitelerinin 45.8-71.7 mg AAE/L aralığında değiştiğini rapor etmişlerdir. Ayrıca, ekstraktlarda antosiyanin bileşiklerinden delphinidin 3 glucoside (44.78-357.01 mg/L), delphinidin 3 rutinoside (52.20-249.04 mg/L), cyanidin 3 glucoside (21.76-170.19 mg/L) ve cyanidin 3 rutinoside (46.38-172.75 mg/L) bileşiklerini tespit etmişlerdir. Paunović ve ark. (2017), üzüksü meyve ekstraktları ile yapmış oldukları çalışmada örneklerin toplam antosiyanin içeriklerinin 207.5-372.9 mg cyn-3-glu /100g aralığında değiştiğini belirtmişlerdir.

Mevcut çalışmadan elde edilen sonuçlarının yetiştirme koşulları, genotip, tür, çeşit, meyve olgunluk durumu, iklim faktörleri, coğrafi bölge ve farklı ekstraksiyon tekniklerinin meyvelerin biyoaktif özelliklerinin kompozisyon ve konsantrasyonlarını etkileyebildiği için diğer çalışmalardan elde edilen bulgular ile direkt olarak kıyaslanamayacağı düşünülmektedir. Sonuçlar, yüksek biyoaktif özelliklere sahip olan siyah frenk üzümü ekstraktının sağlık üzerine etkili fonksiyonel ürünlerin geliştirilmesinde gıda katkı maddesi olarak ve doğal renklendirici olarak kullanılabilecek mükemmel bir fenolik bileşik kaynağı olduğunu göstermiştir.

4.3. Mikroenkapsüle Ürünlerin Fiziksel ve Biyoaktif Özellikleri

Literatürde püskürterek kurutma yönteminin fenolik bileşiklerin mikroenkapsülasyonunda kullanılan en yaygın ve ekonomik tekniklerden biri olduğu (Desai ve Park 2005; Augustin ve Hemar 2009) bildirilmiştir. Üretim teknolojilerindeki gelişmeler, hassas nutrasötiklerin stabilizasyonu için yeni stratejiler ve bölgeye özgü taşıyıcı hedeflemede yeni yaklaşımların geliştirilmesi ile enkapsüle edilmiş fenolik bileşiklerin önümüzdeki on yıl içinde fonksiyonel gıdaların ve farmasötiklerin etkinliğini artırmada önemli bir rol oynayacağı ifade edilmektedir (Fang ve Bhandaria 2010).

Bölüm 3.2.5’de belirtildiği şekilde frenk üzüm ekstraktı aspiratör hızı; 35 m³/s, besleme akış hızı; 3 ml/dak, atomize hava püskürtme hızı; 439 L/sa olarak optimize edilen püskürtmeli kurutucu şartlarında 3 farklı oranda maltodekstrin ile kaplanarak mikroenkapsüle ürünler üretilmiştir. Bu ürünlerin fiziksel ve biyoaktif özellikleri Çizelge 4.14, Çizelge 4.15, Çizelge 4.16’da verilmiştir.

4.3.1. Mikroenkapsüle ürünlerin fiziksel özellikleri

Çizelge 4.14’de % 70 (30 E:70 MD), % 80 (20 E:80 MD) ve % 90 (10 E: 90 MD) oranlarında maltodekstrin ile kaplanarak kurutulan frenk üzümü ekstraktlarından elde edilen 3 grup mikroenkapsüle ürünün fiziksel özellikleri verilmiştir. Elde edilen mikroenkapsüle ürünler arasında, fiziksel özellikler açısından istatistiksel olarak önemli farklılıklar belirlenmiştir ($p \leq 0.01$).

Çizelge 4.14. Mikroenkapsüle ürünlerin fiziksel özellikleri

Parametre	30 E:70 MD	20 E:80 MD	10 E:90 MD
Kurutma verimi (%)	64.37±0.01c	64.73±0.01b	65.87±0.01a
Higroskopisite (g nem/100g)	26.56±0.01a	22.10±0.01b	19.03±0.01c
Rutubet (%)	3.08±0.01a	2.37±0.01c	2.63±0.01b
Çözünürlük (%)	95.57±0.01c	97.04±0.01b	98.93±0.01a
Su aktivitesi (aw)	0.25±0.01a	0.22±0.01b	0.21±0.01c
Camsı geçiş sıcaklığı (°C)	57.4 °C±0.01c	61.17°C±0.01b	67.4 °C ±0.01a
L*	47.98±0.01c	56.60±0.01b	66.27±0.01a
a*	38.98±0.01a	34.30±0.01b	26.35±0.01c
b*	-2.44±0.01c	-5.93±0.01b	-7.02±0.01a

Aynı satırda yer alan farklı harfler sonuçların Fisher's LSD testine göre istatistiksel olarak farklı olduğunu göstermektedir ($p \leq 0.01$).

Mikroenkapsüle ürünlerin kurutma verimi

Püskürterek kurutulmuş frenk üzümü ekstraktlarının kurutma verimi kaplama ajanı olarak kullanılan maltodekstrin oranı arttıkça yükselmiştir. Mikroenkapsüle ürünlerin kurutma verimi arasındaki farklılık istatistiksel olarak önemli bulunmuştur ($p \leq 0.01$). %70 maltodekstrin kullanılarak üretilen mikroenkapsüle edilmiş ürünlerde kurutma verimi %64.37, %80 maltodekstrin kullanılan ürünlerde %64.73 ve %90 maltodekstrin kullanılan ürünlerde %65.87 olarak tespit edilmiştir (Çizelge 4.14). Literatürde mikroenkapsüle ürünlerin kurutma verimlerine dair çok sayıda çalışmaya rastlanmakla birlikte frenk üzümleri ile sınırlı sayıda çalışmaya rastlanmıştır. Bu nedenle farklı ürünlerin kurutma verimlerine dair verilere de yer verilmiştir.

Siyah frenk üzümü ekstraktını kaplama materyali olarak kullanılan 3 farklı dekstroz eşdeğerine sahip maltodekstrin (DE:11, DE:18, DE:21) ve inülin ile mikroenkapsüle ettikleri çalışmada, en yüksek kurutma veriminin (% 86) DE:11 olan maltodekstrin ve 150 °C sıcaklıkta elde edildiğini, fakat maltodekstrin DE yükseldikçe püskürtmeli kurutma veriminin düştüğü rapor edilmiştir (Anna ve ark. 2011; Bakowska-Barczak and Kolodziejczyk, 2011)

Bhandari ve ark. (1997) kurutma çemberindeki geri kazanım oranının %50'den fazla olmasının laboratuvar ölçekli püskürtmeli kurutucular için etkili kurutma kriteri olarak düşünüldüğünü ve % 30 oranı üzerinde eklenen maltodekstrinin çin kocayemiş meyvesi suyu için başarılı bir sprey kurutma sağladığını ifade etmiştir. Araştırmacılar yaptıkları başka bir çalışmada konsantre edilmiş siyah frenk üzümü, kayısı ve ahududu sularının sprey kurutulması için meyve suyu: maltodekstrin oranının sırasıyla 65:35, 60:40 ve 55:45 olduğunu ve DE: 6 olan % 35 üzerinde maltodekstrine gereksinim olduğunu tespit etmişlerdir (Bhandari ve ark. 1993). Sonuç olarak, maltodekstrinlerin etkili bir kurutma için etkili kurutma yardımcıları olduğunu fakat ilave edilecek miktarın en az % 30 oranında olmakla birlikte meyve çeşidine veya suyuna bağlı olduğunu rapor etmişlerdir.

Papadakis ve ark. (2006) kurutma yardımcı ajanı olarak DE:21, DE:12 ve DE:6 olan maltodekstrin kullanarak 110, 130, 140 ve 200 °C'lerde enkapsüle ettikleri kuru üzüm konsantresinin başarılı ve etkili kurutma koşulları için gerekli olan her bir maltodekstrin çeşidi için besleme karışımı içindeki en düşük konsantrasyonu belirlemişlerdir. Başarılı kurutma sağlayan tüm koşullarda ürün veriminin % 31-74 arasında değiştiği görülmüştür. Kurutmada kullanılabilecek maksimum kuru üzüm katı madde:maltodekstrin katı madde oranı 67:33 olarak tespit edilmiş ve DE:6 olan maltodekstrin ile birlikte kullanımı uygun bulunmuştur. Bu koşullarda besleme toplam katı maddesi %40, hava giriş kurutma sıcaklığı 110 °C ve hava çıkış sıcaklığı 77 °C olarak belirlenmiştir. Yine başarılı bir kurutma için DE:12 ve DE 21 olan maltodekstrin ile kullanılabilecek maksimum kuru üzüm katı madde:kaplama ajanı oranının 50:50, hava giriş sıcaklıklarının 140 °C ve hava çıkış sıcaklıklarının 95 °C olduğu tespit edilmiştir.

Tonon ve ark. (2008) açai üzümü meyve ekstraktları kullanarak ürettikleri enkapsüle toz ürünlerde kaplama ajanı olarak DE:10 maltodekstrin (%10, %20 ve %30) kullanmışlar ve kullanılan maltodekstrin miktarı arttıkça proses veriminin düştüğünü belirtmişlerdir. Saénz ve ark. (2009) hint inciri polifenol ekstraktı maltodekstrin kullanarak enkapsüle etmişlerdir. Optimum koşulların çekirdek: kaplama ajanı için 3:1 ve inlet sıcaklığının 140 °C olduğu çalışmada enkapsülasyon veriminin %49.71-80.79 aralığında değiştiğini belirtmişlerdir.

Murugesan ve Orsat (2011) püskürterek kurutma için farklı hava giriş sıcaklıkları (70, 80, 90, 100, 110 ve 120 °C) ve 2 farklı besleme akış hızı oranı (180 ml/sa ve 300 ml/sa) belirledikleri çalışmada siyah mürver suyunu işlem koşullarını aspirasyon gaz akış hızı 35m³/sa, atomizasyon basıncı 5.5 bar olacak şekilde sabitleyerek sprey kurutucuda enkapsüle etmişlerdir. Kurutma işleminde geri kazanım oranını artırmak için siyah mürver suyu 5 farklı kaplama materyali (soya protein tozu, izole edilmiş soya proteini, gam arabik, soya sütü tozu ve maltodekstrin) kullanılmıştır. Tüm kaplama materyalleri için, toplam katı madde:duvar materyali oranı 5:1, 5:2, 5:3, 5:4 ve 1:1 olacak şekilde hazırlanmıştır. Maltodekstrin ile kaplanan toz ürünlerin kurutma verimi diğer duvar materyalleri ile kıyaslandığında en yüksek olarak bulunmuştur.

Ma ve Dolan (2011) yaban mersini ekstraktını 4 farklı oranda maltodekstrin (yaban mersini katı maddesi: maltodekstrin; 5:95, 10:90, 30:70, ve 50:50) kullanarak sprey kurutucu ile yapmış oldukları çalışmada maltodekstrin oranını arttırmanın nötrostatik bileşiklerin korunmasında daha etkili olduğunu bildirmişler ve püskürtmeli kurutma hava giriş sıcaklığı 145 °C, hava çıkış sıcaklığı 75 °C olarak belirlenen çalışmada verim %70 maltodekstrin içeren ürün için % 90.32; % 90 maltodekstrin içeren ürün için % 62.08; %95 maltodekstrin içeren ürün için % 81.84 olarak hesaplanmıştır. %50 maltodekstrin içeren emülsiyonun da sprey kurutma çalışması yapılmış fakat yapışma probleminden dolayı ürün elde edilemediği için çalışmanın başarısız olduğu rapor edilmiştir.

Fazaeli ve ark. (2012) siyah dut suyu ile yaptıkları bir çalışmada DE:6, 9, 20 olan maltodekstrinleri %8, %12 ve %16 oranlarında kullanarak püskürtmeli kurutma sonucu elde ettikleri toz ürünlerde taşıyıcı ajan konsantrasyonunu artırmanın proses verimini istatistiksel olarak arttırdığını tespit etmişlerdir. Bu durumu karışım içindeki düşük Tg ye sahip bileşiklerin amorf fraksiyonlarının Tg değerlerini artırmasına bağlı olması ile ilişkilendirmişlerdir. Shrestha ve ark. (2007), Papadakis ve ark. (2006) ve Quek ve ark. (2007) da benzer sonuçlar elde etmişlerdir.

Vardin ve Yasar (2012) nar suyunu DE:7 ve DE:18 olan 2 farklı maltodekstrin ile çekirdek: maltodekstrin 1:1, 3:4 ve 1:2 oranlarında ve 110, 140, 170 °C sıcaklıklarda enkapsüle etmişlerdir. Maltodekstrin konsantrasyonu artışının üründe besleme geri

kazanımının artışına neden olduğu ve meyve suyu: maltodekstrin 1:1 oranında olduğunda maksimum kurutma verimi elde edildiği belirtilmiştir. Benzer sonuçlar, beslemede maksimum meyve suyu: MD oranını siyah frenk üzümü için 65:35, kayısı için 60:40 ve ahududu için 55:45 olarak belirleyen Shrestha ve ark. (2007), Mani ve ark. (2002), Bhandari ve ark.(1993) tarafından da rapor edilmiştir.

Horuz ve ark. (2012) yapışmayı önlemek ve toz ürünlerin fizikokimyasal özelliklerini geliştirmek için kurtuma ajanı olarak düşük dekstrozu eşdeğerli maltodekstrin (DE:6) kullandıkları püskürtmeli kurutma işleminde nar suyu tozu üretmişler, püskürtmeli kurutucu hava giriş sıcaklığı 110-140 °C, maltodekstrin oranı %39.08-64.12 ve besleme karışımı konsantrasyonu 19.61-44.11 °Brix olarak belirlenen çalışma sonucunda yüksek verimli (% 86) ürünler elde edilmiştir. Optimum sıcaklık 100 °C, optimum besleme karışımı konsantrasyonu 30.8 °Brix ve optimum maltodekstrin konsantrasyonu %53.5 olarak tespit edilen işlem koşullarında üretilen nar suyu tozlarının %55 verime sahip olduğu tespit edilmiştir.

Du ve ark. (2014) trabzon hurması pulunu %25 ve %45 oranlarında DE: 14-16 olan maltodekstrin ile püskürtmeli kurutucuda 110 °C’de enkapsüle ettikleri çalışmada taşıyıcı madde miktarının %25’den %45’e yükseltilmesinin ürün verimini % 42’ den %70’ e çıkardığını tespit etmişlerdir.

Shishira ve ark. (2014) pembe guava meyve püresini DE:10 olan maltodekstrin ile % 10, %15 ve %20 oranlarında 150, 160 ve 170 °C sıcaklıklarda 50 m³/sa kurutma hava akış hızı, 350 ml/sa besleme akış hızında püskürtmeli kurutucu ile mikroenkapsüle ettikleri çalışmada ürün verimi bakımından en kaliteli ürünün 150°C sıcaklıkta %15 maltodekstrin ile üretilen ürünlerde elde edildiğini, maltodekstrin artışının ürün verimi üzerinde istatistiksel olarak önemli etkisi olduğunu ve maltodekstrin miktarı arttıkça verimin arttığını tespit etmişlerdir.

Çam ve ark. (2014) nar çekirdeği ekstraktını DE: 14-17, DE: 18-20, DE: 13-17 ve DE: 16.5-19.5 olan 4 farklı tip maltodekstrin ile ekstrakt:maltodekstrin oranı 1:1, 1:3, 1:6 ve 1:10 olacak şekilde 130, 140, 150, 160, 170, 180 ve 190 °C hava giriş sıcaklıklarında hava akış hızı (600 L/sa) ve besleme akış hızını (8 mL/dk) sabit tutarak sprey kurutucuda

enkapsüle etmişlerdir. 160 °C üzerindeki sıcaklıkların etkin görülmemesi sebebiyle optimum hava giriş sıcaklığı olarak 160 °C seçilmiş ve bu sıcaklıkta 1:1 ve 1:3 oranlarının optimum olduğu tespit edilmiştir. Ekstrakt: kaplama ajanı oranı 1:1 ve 1:3 olduğunda verimin sırasıyla % 57.2 ve % 50.8 olduğu tespit edilmiştir. Cilek ve ark. (2012) çekirdek:kaplama ajanı oranının 1:20 den 1:10'a çıkarılmasının vişne posası tozlarında enkapsülasyon etkinliğini % 70'ten % 85'e çıkardığını belirtmiştir.

Saikia ve ark. (2015) yıldız meyvesinden elde edilen polifenolce zengin ekstraktı 3 farklı oranda (1:10, 1:15 ve 1:20) DE:20 olan maltodekstrin ile kaplayarak püskürtmeli kurutucuda enkapsüle etmişlerdir, elde edilen toz ürünlerin enkapsülasyon etkinliğinin sırasıyla % 62.99, % 74.10 ve % 79.07 olarak tespit edildiğini ve maltodekstrin konsantrasyonu artışının ürünlerin verimini arttırdığını belirtmişlerdir. Benzer şekilde Fang ve ark. (2012) Çin kocayemiş meyvesi suyu polifenoller DE:10 olan farklı oranlarda maltodekstrin ile kaplanarak sprey kurutucuda toz ürün haline getirdikleri çalışmada maltodekstrin konsantrasyonu arttıkça enkapsülasyon veriminin arttığını tespit etmişlerdir.

Santhalakshmy ve ark. (2015) jamun meyvesi (hint böğütleni) suyunu DE:20 olan %25 oranında maltodekstrin ile besleme katı madde oranı 14 °Brix olacak şekilde ayarlamış, besleme akış hızını 10mL/dk da sabit tutarak 140-160 °C sıcaklık aralığında püskürterek kurutmuşlardır. Hava giriş sıcaklığı meyve suyu tozu verimi dikkate alınarak optimize edilmiştir. Hava giriş sıcaklığının ürünün fizikokimyasal özellikleri üzerine önemli etkisi olduğu, toz üretimi için en iyi işlem koşullarının 140-150°C olduğu ve toz ürünlerde maksimum verimin diğer sıcaklıklara kıyasla 150°C de üretilen tozlarda tespit edildiği (%8.25) görülmüştür.

Tolun ve ark. (2016) üzüm posası ekstraktı DE:4-7 ve DE:17-20 olan maltodekstrin ile çekirdek: kaplama ajanı oranı 1:1 ve 1:2 olacak şekilde sprey kurutucuda enkapsüle etmişlerdir. Ön deneme çalışmalarında toz ürünlerin 100 °C hava giriş sıcaklığında elde edilemeyeceği gözlenmiştir, diğer yandan yüksek sıcaklığın fenolik bileşiklere olumsuz etkisi olmasından dolayı üst sınır olarak 180 °C seçilmiş ve çekirdek:kaplama ajanı konsantrasyonu 1:1 altında olduğunda besleme solüsyonun sprey kurutucu çemberine

yapışma yaptığı için bu oranın altına düşülmemiştir. Besleme akış hızı 12 mL /dk, hava akış hızı 35 m³/sa, besleme sıcaklığı 25 °C' de sabit tutularak kurutma 4 farklı sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir (120, 140, 160, 180 °C). Tüm sıcaklıklarda DE: 4-7 olan maltodekstrin ile kaplanan ürünlerin verimi DE:17-20 olan ürünlerden daha yüksek bulunmakla birlikte maksimum verim çekirdek:kaplama ajanı oranı 1:1 olduğunda tespit edilmiştir. Bu durumun yüksek dekstroz eşdeğerine sahip maltodekstrinlerin düşük olanlara kıyasla kurutma çemberine yapışma eğiliminden kaynaklandığı bu sebeple verimi düşürdüğü düşünülmektedir. DE:4-7 ve DE:17-20 olan maltodekstrin kaplama ajanı oranları 1:1 den 1:2 ye yükseltildiğinde verimin arttığı tespit edilmiştir. Kaplama ajanı olarak DE:4-7 olan maltodekstrin kullanımı durumunda verimin % 44.7-64.9 arasında değiştiği, maksimum verimin (% 64.9) 180 °C sıcaklıkta çekirdek:duvar materyali oranı 1:2 olduğunda elde edildiği görülmüştür.

Can Karaca ve ark. (2016) vişne suyu konsantresi ile yapmış oldukları püskürtmeli kurutma çalışmasında farklı hava giriş sıcaklıklarının (130-150 °C), besleme akış hızlarının (% 30-50), kaplama ajanı çeşitlerinin (DE: 6 ve DE: 12 maltodekstrin) ve vişne suyu oranının (toplam kuru maddede % 25-50) toz örneklerin verim üzerine etkisini incelemişlerdir. Besleme akış hızı, vişne içeriği ve taşıyıcı tipinin ürünlerin verim değerlerini istatistiksel olarak etkilediği ve optimum işlem koşulları olarak belirlenen 150 °C hava giriş sıcaklığı, % 30 pompa ayarı, % 25 vişne içeriği ve DE: 12 maltodekstrin kullanıldığında sprey kurutulmuş vişne tozlarının yüksek verime (>85%) sahip olduğu belirtilmiştir.

Jafari ve ark. (2017) nar suyunu DE: 18-20 olan 3 farklı orandaki maltodekstrin (% 25, 35 ve 45) ile ve 2 farklı hava giriş sıcaklığında (124-143 °C), sabit kurutma hava akış hızında (4500 m³ /sa) enkapsüle ettikleri çalışmada kurutma koşullarında nar suyu tozlarının ürün verimi yüksek maltodekstrin konsantrasyonlarında % 17-25 arasında bulunmuştur. Çalışmada verim oldukça düşük olmasına rağmen, kurutma ajanı olarak maltodekstrin kullanılarak portakal suyu tozu ile yapılan çalışmada % 18-35 arasında verim elde eden Chegini ve Ghobadian (2005) nın sonuçları ile uyumlu olduğu görülmüştür.

Atacan ve Yanık (2017) yaban mersininden elde edilen meyve suyu konsantresini kurutma ajanı olarak maltodekstrin (DE:8) kullanarak, püskürtmeli kurutucuda enkapsüle etmişlerdir. Optimum kurutma şartları olarak hava giriş sıcaklığını 130°C, maltodekstrin oranını için ise %71 olarak belirlenmişlerdir. Enkapsüle yaban mersini için kurutma verimi %75.8 olarak bildirmişlerdir. Benzer şekilde, Can (2017) yaban mersini ve çilek ekstraktlarını püskürtmeli kurutma tekniği ile mikroenkapsüle ettikleri çalışmada DE:8 maltodekstrini kaplama ajanı olarak kullanılmış ve optimum sıcaklık, özüt kütle yüzdesi ve besleme karışımı konsantrasyonu sırasıyla çilek için 120°C, % 23.26 ve 20 °Brix ve yaban mersini için 120°C, % 19.51 ve 20.03 °Brix olarak belirlemişlerdir. Araştırmacılar, optimum koşullarda üretilen çilek için kurutma verimi % 91.95 ve yaban mersini için % 91.20 olarak tespit etmişlerdir.

Mikroenkapsüle ürünlerin higroskopisite değerleri

Koç ve Kaymak-Ertekin (2016) toz ürünlerin depolama esnasında ortamdaki oransal nemden ne derece etkileneceği veya ne tür bir paketlenme malzemesi kullanılarak paketlenmesi gerektiği toz ürünün higroskopisitesi ile ilişkili olduğunu ve higroskopisitesi yüksek ürünlerin daha çok nem alacağı için fiziksel, kimyasal ve mikrobiyolojik açıdan bozulmaya daha yatkın olduklarını belirtmişlerdir. Araştırmamızda mikroenkapsüle ürünlerin higroskopisite değerlerinin 19.03-26.56 g/100g kuru madde aralığında değiştiği, maltodekstrin miktarı arttıkça örneklerin nem absorbe etme kabiliyetinin düştüğü tespit edilmiştir (Çizelge 4.14). Maltodekstrin miktarındaki artışın ürünlerin higroskopite değeri üzerine etkisinin istatistiksel olarak önemli olduğu görülmüştür ($p \leq 0.01$). Benzer şekilde Bhandari ve ark. (1993, 1997), Cai ve Corke (2000), Rodríguez-Hernández ve ark. (2005), Tonon ve ark. (2008), Horuz ve ark. (2012), Nunes ve ark. (2015) ve Saikia ve ark. (2015), püskürtmeli kurutma yöntemi ile yapmış oldukları enkapsülasyon çalışmalarında maltodekstrin konsantrasyonundaki artışın enkapsüle ürünlerin higroskopisitesini azalttığını belirtmişlerdir. Bu durumun, maltodekstrinin düşük higroskopisiteli ve etkili bir kaplama ajanı olması ile açıklanabileceği belirtilmiştir.

Mevcut araştırmadan elde edilen bulgulardan daha düşük olmakla birlikte Atacan ve Yanık (2017) yaban mersininden elde edilen meyve suyu konsantresini püskürtmeli kurutucu ile kurutarak elde ettikleri üründe higroskopisite değerini 14.49 g nem/100g kuru madde, Saikia ve ark. (2015) ürettikleri yıldız meyvesi ekstraktı tozunda %6.82, Caparino ve ark. (2012) ürettikleri mango tozunda % 16.5 ve Nunes ve ark. (2015) 17.83-20.47 g nem/100 g kuru madde olarak tespit etmiştir.

Frenk üzümü mikroenkapsüle ürünlerinin higroskopite değerlerinin Jiménez-Aguilar ve ark.'nın (2011) ürettikleri yaban mersini ekstraktı tozunda (% 26.5) ve Santhalakshmy ve ark.'nın (2015) ürettikleri java eriği suyu tozunda (% 17-25) belirlenen değerler ile benzerlik gösterdiği saptanmıştır.

Ersus ve Yurdagel (2007) antosiyanince zengin (125 mg/100g) siyah havuç ekstraktlarını taşıyıcı ve kaplama maddesi olarak DE: 10, 21 ve 29 olan maltodekstrinler kullanarak, 3 farklı hava giriş sıcaklığında (160, 180 ve 200 °C) ve besleme katı madde oranını % 20 de sabit tutarak püskürterek kurutmuşlardır. Optimum kurutma sıcaklığı olarak belirlen 160 °C' de DE: 10, DE:21 ve DE: 29 olan maltodekstrin kullanarak üretilen toz ürünler için higroskopik nem miktarlarının sırasıyla 72.83, 76.64 ve 83.33 g/100 g olduğunu belirtmişlerdir.

Vardin ve Yasar (2012) maltodekstrin dekstroz eşdeğerini artırmanın higroskopisite ile doğru ilişkili olduğunu, hava giriş sıcaklığı ile ters ilişkili olduğunu, Ersus ve Yurdagel (2007) maltodekstrin DE nin higroskopisite ile doğru orantılı olduğunu ifade etmiştir.

Vardin ve Yasar (2012) nar suyunu DE:7 ve DE:18 olan 2 farklı maltodekstrin ile çekirdek: maltodekstrin 1:1, 3:4 ve 1:2 oranlarında ve 110, 140, 170 °C sıcaklıklarda enkapsüle ettikleri çalışmada meyve suyu:maltodekstrin oranı azaldıkça (kullanılan maltodekstrin oranı arttıkça) ürünlerin higroskopisitelerinin azaldığını ifade etmişlerdir.

Mishra ve ark. (2014) amla suyunu 125-200 °C sıcaklıklarda % 3, 5, 7 ve 9 oranlarında maltodekstrin ile kaplayarak püskürtmeli kurutucuda mikroenkapsüle ettikleri çalışmada

%7 maltodekstrin konsantrasyonu kullanarak üretilen ürünlerin daha az higroskopik olduğunu tespit etmişlerdir.

Du ve ark. (2014) trabzon hurması pulpunu %25 ve %45 oranlarında DE:14-16 olan maltodekstrin ile püskürtmeli kurutucuda 110 °C’de enkapsüle ettikleri çalışmada %45 maltodekstrin ile kaplanan toz ürünün, 25.92 g/100g higroskopisite değeri ile iyi rekonstitüye özelliklere sahip olduğu belirtilmiştir.

Santhalakshmy ve ark. (2015) jamun meyvesi (hint böğütleni) suyunu DE:20 olan %25 oranında maltodekstrin ile besleme katı madde oranı 14 °Brix olacak şekilde karıştırarak besleme akış hızını 10ml/dk da sabit tutarak 140-160 °C sıcaklık aralığında püskürterek kuruttukları çalışmada sıcaklık değeri 140 °C den 160 °C’ ye çıktıkça ürünlerin higroskopisitenin 17.00 ile 25.33 g /100g arasında değiştiğini ve hava giriş sıcaklığının ürünün fizikokimyasal özellikleri üzerine önemli etkisi olduğunu rapor etmişlerdir.

Saikia ve ark. (2015) yıldız meyvesinden elde ettikleri polifenolce zengin ekstraktın etanol içeriğini 50 °C’ de vakum evaporatörde uzaklaştırmışlar ve 3 farklı oranda (1:10, 1:15 ve 1:20) DE: 20 olan maltodekstrin ile kaplayarak püskürtmeli kurutucuda toz ürün üretmişlerdir. 1:10, 1:15 ve 1:20 oranları kullanılarak elde edilen toz ürünlerin sırasıyla higroskopisite değerlerinin 9.45, 9.36 ve 8.32 g/100 g olduğu ve maltodekstrin miktarını arttırmanın ürünlerin higroskopite değerlerini istatistiksel olarak önemli düzeyde azalttığı tespit edilmiştir.

Mahdavi ve ark. (2016) DE: 18-20 olan maltodekstrin ile diken üzümü (sarıçalı) ekstraktlarını püskürtmeli kurutucu kullanarak ürettikleri toz ürünlerin higroskopisite değerini % 20.45 olarak tespit edilmiştir.

Can (2017), püskürtmeli kurutma tekniği ile ürettikleri çilek ekstraktı tozu için higroskopisite değerini 43.51 g nem/100 g kuru madde, yaban mersini ekstraktı için 41.99 g nem/100 g kuru madde, Igual ve ark. (2014) naranjilla meyve posasından ürettikleri toz üründe % 54, Cai ve Corke’un (2000) horoz ibiği çiçeği betasiyanin pigmentlerinden ürettikleri toz üründe ise % 45.3 ile % 49.5 arasında oldukça yüksek miktarlarda higroskopite değeri tespit etmişlerdir.

Zotarelli ve ark. (2017) mango pulpunu DE:10 olan maltodekstrin ile 0.42 L/sa besleme akış hızı, 35 m³/sa kurutma havası akışı ve 150 °C hava giriş sıcaklığında püskürtmeli kurutucu ile mikroenkapsüle ettikleri çalışmada elde edilen ürünün higroskopisitesini 23.9 g/100 g olarak saptamışlardır.

Mevcut araştırmadan elde edilen higroskopisite değerleri, yukarıda verilen literatürler ile kıyaslandığında enkapsüle ürünlerin daha az veya çok higroskopik olduğu görülmüştür. Higroskopisite değerlerindeki bu farklılıkların işlemler arasındaki farklılıklardan, örneğin doğasından ve higroskopisiteyi etkileyen diğer muhtemel faktörlerden kaynaklanabileceği ifade edilmiştir (Can 2017).

Mikroenkapsüle ürünlerin nem içeriği

Püskürtmeli kurutma işlemi ile elde edilen meyve esaslı toz ürünlerde nem içeriğinin ve su aktivitesinin kurutma işleminin performansını gösteren ve endüstriyel açıdan önem taşıyan parametreler olduğu ifade edilmiştir (Can Karaca ve ark. 2016). Saikia ve ark. (2015), ve Sahin-Nadeem ve ark. (2013), farklı çalışmalarda ürünlerin nem içeriklerinin kullanılan kaplama ajanının tipi ve konsantrasyonuna bağlı olduğunu belirtmişlerdir.

Çalışmada üretilen mikroenkapsüle ürünlerin nem içerikleri % 70 maltodekstrin ile kaplanarak üretilen ürün için % 3.08, % 80 maltodekstrin için %2.37 ve %90 maltodekstrin için % 2.63 olarak tespit edilmiştir. Örneklerin nem değerleri arasındaki farklılıkların istatistiksel olarak önemli olduğu ($p \leq 0.01$) ve kullanılan maltodekstrin miktarı arttıkça ürünlerin nem içeriğinde azalma meydana geldiği tespit edilmiştir (Çizelge 4.14). Santana ve ark. (2017), püskürtmeli kurutucu ile üretilen toz örneklerin nem içeriklerinin genel olarak % 5' den düşük olduğunu ve ürünlerin mikrobiyolojik olarak güvenli ve uzun süreli depolamaya uygun olduğunu belirtmişlerdir. Sonuçlar, mevcut çalışmada deneysel koşullar altında üretilen frenk üzümü mikroenkapsüle ürünlerin, genel olarak bu tip ürünler için istenen nem spesifikasyonuna (< %5) uygun olduğunu göstermektedir.

Abadio ve ark. (2004), Abadio ve ark. (2004), Grabowski ve ark. (2006), Kha ve ark. (2010), Fazaeli ve ark. (2012), Horuz ve ark. (2012), Vardin ve Yasar (2012), Mishra ve ark. (2014), Shishira ve ark. (2014), ve Nunes ve ark. (2015) püskürtmeli kurtucu ile yaptıkları enkapsülasyon çalışmalarında maltodekstrin miktarını arttırmanın ürünlerin nem içeriklerinde düşüşe yol açtığını tespit etmişlerdir. Bu durumun, kaplama materyali miktarını arttırmanın besleme içindeki katı maddeleri arttırması ve evapore olan nem miktarını düşürmesine yol açmasıyla açıklanabileceği bildirilmiştir (Fazaeli ve ark., 2012, Horuz ve ark., 2012, Vardin ve Yasar 2012).

Mevcut araştırma sonuçlarına göre elde edilen frenk üzümü mikroenkapsüle ürünlerinin nem içeriklerinin, Atacan ve Yanık (2017)'ın yaban mersininden elde ettikleri meyve suyu konsantresini püskürtmeli kurutucu ile kurutarak elde ettikleri meyve tozu ürünlerinde belirledikleri (% 3.51), Saénz ve ark. (2009)'nın hint inciri polifenol ekstraktı enkapsüle toz üründe belirledikleri (% 2.39) ve Du ve ark. (2014)'nın trabzon hurması toz örneklerinde belirledikleri (% 2.76) nem miktarı ile benzer, fakat Can Karaca ve ark. (2016)'nın ahududu, böğürtlen, çilek ve kırmızı yaban mersini suyu konsantreleri ile yapmış oldukları püskürtmeli kurutma çalışmalarında ürettikleri toz ürünlerin (%1.7-2.14), Zotarelli ve ark. (2017)'nın mango pulpu ekstraktı tozu (% 1.5), Can Karaca ve ark. (2016)'nın çilek suyu konsantresi tozu (% 2.1), Can Karaca ve ark. (2016)'nın vişne suyu konsantresi tozunda (% 1.3) ve Ferrari ve ark. (2012)'nın böğürtlen pulpu tozunda (% 1.74) belirledikleri nem miktarından yüksek, Ersus ve Yurdagel (2007)'in siyah havuç ekstraktı tozunda (% 5.47-6.03), Ma ve Dolan (2011)'nın yaban mersini ekstraktı tozunda (% 6.84-8.08), Mahdavi ve ark. (2016)'nın diken üzümü (sarıçalı) ekstraktı tozunda (% 3.48) nem değerlerinden daha düşük olduğu tespit edilmiştir.

Tonon ve ark. (2008) açai üzümü meyve ekstraktını DE:10 olan maltodekstrin (% 10, % 20 ve % 30) ile kaplayarak ürettikleri püskürterek kurutulmuş toz ürünlerin nem içeriklerinin % 0.64-2.89 arasında değiştiğini ve düşük nem içeriğine sahip ürünlerin daha higroskopik olduğu belirtmişlerdir.

Kha ve ark. (2010) gac meyvesi suyunu DE: 12 olan 3 farklı oranda (% 10, % 20 ve % 30) maltodekstrin ile 5 farklı sıcaklıkta (120, 140, 160, 180 ve 200 °C) püskürtmeli kurutucuda mikroenkapsüle ettikleri çalışmada farklı hava giriş sıcaklıklarının ve farklı

maltodekstrin oranlarının toz ürünlerin nem miktarını istatistiksel olarak önemli derecede etkilediğini ve maltodekstrin konsantrasyonu artışının örneklerin nem içeriklerinde azalmaya neden olduğunu tespit etmişlerdir. Benzer şekilde maltodekstrin oranını artırmanın ananas suyu tozlarının (Abadio ve ark. 2004), tatlı patates püresi tozlarının (Grabowski ve ark. 2006) ve kırmızı üzüm posası tozunun (Boonchu ve Utamaang 2015) nem içeriklerinde azalmaya neden olduğunu belirtmiştir.

Tolun ve ark. (2016) üzüm posası ekstraktı DE:4-7 ve DE:17-20 olan maltodekstrin ile çekirdek: kaplama ajanı oranı 1:1 ve 1:2 olacak şekilde püskürtmeli kurutucuda enkapsüle etmişlerdir. İki farklı dekstroz eşdeğerine sahip maltodekstrinin 1:1 oranlarından 1:2 oranına yükseltilmesi durumunda toz ürünlerin nem içeriklerinin azaldığı tespit edilmiştir.

Vardin ve Yasar (2012) nar suyunu DE:7 ve DE:18 olan 2 farklı maltodekstrin ile çekirdek: maltodekstrin 1:1, 3:4 ve 1:2 oranlarında ve 110, 140, 170 °C sıcaklıklarda enkapsüle ettikleri çalışmada püskürterek kurutulmuş toz ürünlerin nem içeriğinin maltodekstrin konsantrasyonu artışına bağlı olarak azaldığını ifade etmişlerdir.

Saikia ve ark. (2015) yıldız meyvesinden elde ettikleri polifenolce zengin ekstraktı 3 farklı oranda DE: 20 olan maltodekstrin ile kaplayarak püskürterek kuruttukları çalışmada 1:10, 1:15 ve 1:20 oranları kullanılarak elde edilen toz ürünlerin nem miktarının sırasıyla; % 4.98, % 2.85 ve % 3.73 olduğunu belirtmişlerdir.

Santhalakshmy ve ark. (2015) hint böğütleni suyunu DE: 20 olan % 25 oranında maltodekstrin ile püskürterek kuruttukları çalışmada toz ürünlerin nem miktarının 3.22-4.18 arasında değiştiğini tespit etmişlerdir.

Mikroenkapsüle ürünlerin çözünürlük özellikleri

Ray ve ark. (2016), püskürterek kurutulmuş enkapsüllerin suya eklendiklerinde derhal aktif maddelerini salgıladıklarını ve bu durumun aynı zamanda parçacıkların gözenekliliğine de bağlı olduğunu belirtmişlerdir. Litaratürde suda çözünürlüğün, su fazında ürünün davranışını gösteren ve toz ürünün rekonstitüsyonunu belirleyen önemli bir kriter olduğu ve tüketiciler için tozların hızlı ve tam rekonstitüye olmasının temel

kalite kriterlerinden biri olduğu belirtilmiştir. Bhandari ve ark. (1993), Al-Asheh ve ark. (2003) ve Goula ve ark. (2004), toz ürünlerin çözünürlüğünün, kurutulacak hammaddenin başlangıç kompozisyonundan, taşıyıcı ajanlardan, hava akış hızından ve düşük besleme hızından etkilenebileceğini belirtmişlerdir.

Siyah frenk üzümü ekstraktı mikroenkapsüle ürünlerinin çözünürlük değerlerinin % 95.57 ve % 98.93 arasında değiştiği ve enkapsülasyonda kullanılan kaplama materyali miktarı arttıkça örneklerin çözünürlük değerlerinin arttığı tespit edilmiştir (Çizelge 4.14). Maltodekstrin miktarındaki artışın ürünlerin çözünürlük değerleri üzerine etkisi istatistiksel olarak önemli bulunmuştur ($p \leq 0.01$).

Tonon ve ark. (2009) 4 farklı kaplama ajanı (DE:10 maltodekstrin, DE:20 maltodekstrin, gam arabik ve tapyoka nişastası) kullanarak sprey kurutucu ile ürettikleri acai meyvesi tozlarının çözünürlük değerlerini DE:10 maltodekstrin içeren ürün için % 94.44 ve DE:20 maltodekstrin içeren ürün için % 96.12 olarak tespit edilmiştir.

Fazaeli ve ark. (2012) siyah dut suyu polifenollerini enkapsüle ettikleri çalışmada DE:6, 9, 20 olan maltodekstrinleri %8, %12 ve %16 oranlarında kullanarak püskürtmeli kurutma sonucu toz ürünler elde etmişler ve kaplama ajanı konsantrasyonunu artırmanın çözünürlüğü istatistiksel olarak önemli derecede arttırdığını tespit etmişlerdir. Benzer şekilde, Horuz ve ark. (2012) ve Nunes ve ark. (2015) maltodekstrin oranını artırmanın çözünürlükte azalmaya neden olabildiğini belirtmişlerdir.

Tan ve ark. (2015) suda yüksek çözünürlüğün sulu sistemlerde biyoaktif bileşiklerin kullanımı için toz ürünlerin suda kolay ve etkili bir şekilde rekonstitüe olabildiğini belirtmiştir. Sultan (2017), çilek ekstraktı tozu için çözünürlük değerini % 98.30, yaban mersini ekstraktı tozu için % 96.27, Fazaeli ve ark. (2012) siyah dut suyu tozu için %87, Saikia ve ark. (2015) yıldız meyvesi tozu için %45.56, Mahdavi ve ark. (2016) diken üzümü (sarıçalı) ekstraktı tozu için %90.69, Santhalakshmy ve ark. (2015) jamun meyvesi (hint böğütleni) suyu tozu için % 87.67-99.67 ve Atacan ve Yanık (2017) yaban mersini konsantresi için çözünürlük değerini %97.2 olarak tespit etmişlerdir. Mevcut çalışmadan elde edilen bulgular literatür ile kıyaslandığında üretilen toz ürünlerin oldukça suda çözülebilir özellikte olduğunu göstermiştir.

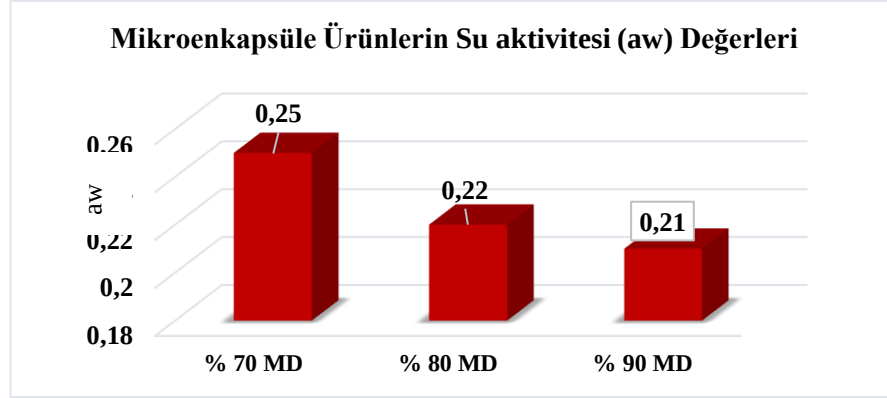
Saikia ve ark. (2015) yıldız meyvesinden elde ettikleri polifenolce zengin ekstraktı 3 farklı oranda maltodekstrin ile kaplayarak püskürtmeli kurutma yöntemiyle kurutmuşlar ve elde edilen toz ürünlerin çözünürlük değerlerinin; 1:10, 1:15 ve 1:20 maltodekstrin içeren ürünler için sırasıyla % 43.80, % 42.23 ve % 45.56 olduğunu belirtmişlerdir.

Daza ve ark. (2016) püskürtmeli kurutma çalışmalarında kullanılan kaplama materyali oranı arttıkça örneklerin nem miktarının arttığını ve düşük nem içerikli örneklerin daha yüksek higroskopisiteye sahip olduğu belirtmiştir. Tonon ve ark. (2008) bu ilişkinin ürün ve ortam arasındaki nem konsantrasyonu farkı ile açıklanabileceğini belirtmiştir.

Jafari ve ark. (2017) nar suyunu DE: 18-20 olan 3 farklı orandaki maltodekstrin (% 25, 35 ve 45) ile ve 2 farklı hava giriş sıcaklığında (124 ve 143°C) enkapsüle ettikleri ürünlerin suda çözünürlük indekslerinin %92-97 aralığında değiştiğini tespit etmişler, maltodekstrin seviyelerinin suda çözünürlük indeksi üzerine önemli etkisi olmadığı, fakat maltodekstrin seviyelerini artırmanın suda çözünürlük indeksini çok az da olsa azalttığını tespit etmişlerdir. Kha ve ark (2010)'da benzer şekilde farklı oranlarda kullanılan maltodekstrinlerin sprey kurutulmuş sumak ekstraktı üzerine istatistiksel olarak etkisi olmadığını belirtmiştir.

Mikroenkapsüle ürünlerin su aktivitesi değerleri

Mikroenkapsüle edilmiş siyah frenk üzümü ürünlerinin su aktivitesi değerleri % 70 maltodekstin kullanılarak elde edilen ürün için 0.25 aw, % 80 maltodekstrin için 0.22 aw ve % 80 maltodekstrin için 0.21 aw olarak tespit edilmiştir. Maltodekstrin miktarını artırmanın örneklerin su aktivitesi değerlerini düşürdüğü ve farklı oranlarda kullanılan maltodekstrinin, ürünlerin su aktivitesi üzerine istatistiksel olarak önemli etkisi olduğu görülmüştür ($p \leq 0.01$). Şekil 4.6'da farklı oranlarda maltodekstrin içeren toz ürünlere ait su aktivitesi grafikleri verilmiştir. Benzer şekilde püskürterek kurutulmuş karpuz tozlarında Oberoi ve ark. (2015) maltodekstrin oranını % 3' ten % 10'a artırmanın, Quek ve ark. (2007) % 3' ten % 5'e çıkarmanın ürünlerin su aktivitesi değerlerinde azalmaya neden olduğunu belirtmiştir.



Şekil 4.6. Farklı oranlarda maltodekstrin içeren mikroenkapsüle ürünlere ait su aktivitesi grafiği

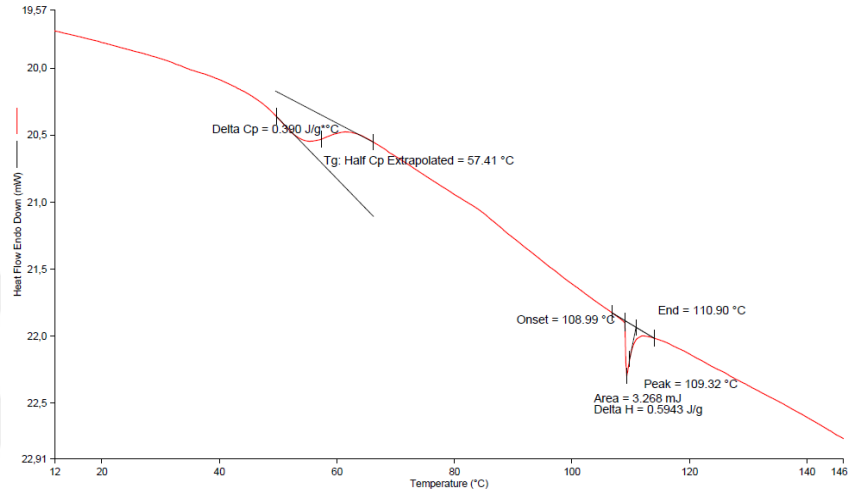
Can Karaca ve ark. (2016) ahududu, böğürtlen, çilek ve kırmızı yaban mersini suyu konsantrelerini püskürtmeli kurutma tekniği ile toz haline dönüştürerek elde ettiği ürünlerin su aktivitesi değerlerinin 0.20-0.29 aw arasında değiştiğini tespit etmişlerdir. Benzer su aktivitesi (<0.3) değerleri püskürtmeli kurutma işlemi ile elde edilmiş açai meyvesi tozu Tonon ve ark. (2008; 2009), siyah dut tozu Fazaeli ve ark. (2012), hint böğütleni suyu tozu Santhalakshmy ve ark. (2015), ve kuru üzüm tozu Papadakis ve ark. (2006) için de rapor edilmiştir.

Mevcut çalışmada elde edilen mikroenkapsüle ürünlerin su aktivitesi değerlerinin (0.21-0.25 aw), Du et al. (2014)'nın trabzon hurması pulpu tozunda (0.195 aw), Zotarelli ve ark. (2017)'nin mango pulpu tozunda (0.18 aw), Can Karaca ve ark. (2016)'nın vişne suyu konsantresi tozunda (0.18-0.19 aw) ve Vardin ve Yasar (2012)'nin nar suyu tozunda (0.1-0.8 aw) belirledikleri değerlerden daha yüksek olduğu tespit edilmiştir.

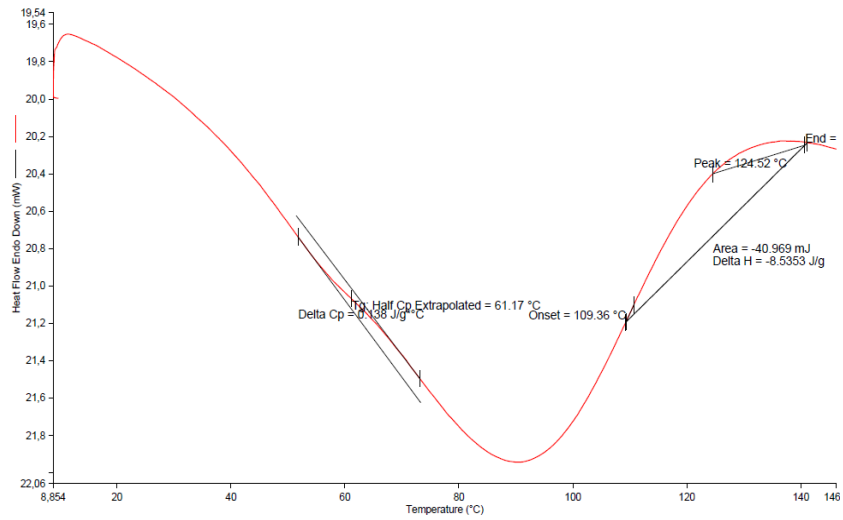
Fazaeli ve ark. (2012) siyah dut suyu tozları ile yapmış oldukları püskürtmeli kurutma çalışmasında kullanılan kaplama ajanı konsantrasyonun %8'den %12 veya 16'lara çıktıkça toz ürünlerin su aktivitesi değerlerinin azaldığını (0.15 -0.32), Kha ve ark. (2010) gac meyvesi suyunu enkapsüle ettikleri çalışmada kullanılan maltodekstrin oranının %10'dan %30'lara çıktıkça gac tozlarının su aktivitesi değerlerinin azaldığını (0.38-0.54) belirtmişlerdir.

Mikroenkapsüle ürünlerin camsı geçiş sıcaklık değerleri

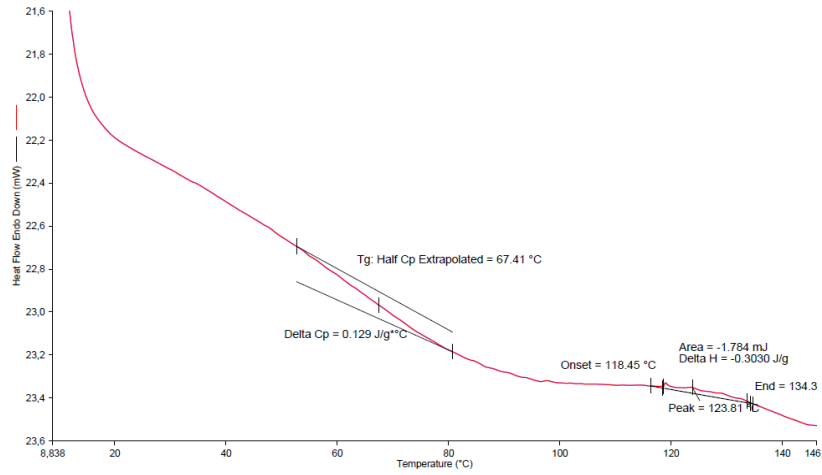
Şekil 4.7, Şekil 4.8 ve Şekil 4.9’da %70, %80 ve %90 oranlarında maltodekstrin ile kaplanan mikroenkapsüle ürünlere ait termogramlar verilmiştir.



Şekil 4.7. % 70 maltodekstrin içeren mikroenkapsüle ürüne ait termogram

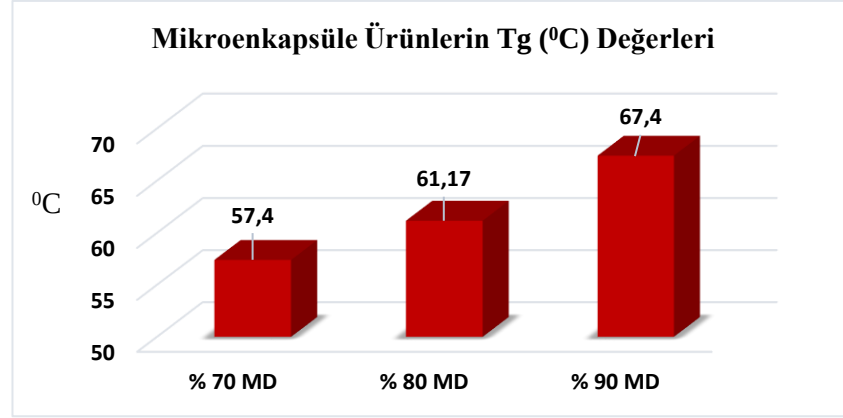


Şekil 4.8. % 80 maltodekstrin içeren mikroenkapsüle ürüne ait termogram



Şekil 4.9. % 90 maltodekstrin içeren mikroenkasüle ürüne ait termogram

Literatürde, püskürtmeli kurutucu ile elde edilen toz ürünlerin camsı geçiş sıcaklığının (Tg) ürünün ana çembere yapışıp yapışmayacağını gösteren çok önemli bir faktör olduğu belirtilmiştir (Can 2017). Frenk üzümü mikrokapsüllerinin camsı geçiş sıcaklık değerlerinin 57.4- 67.4 °C arasında değiştiği ve kullanılan maltodekstrin oranı arttıkça Tg değerlerinin arttığı ve farklı oranlarda kullanılan kaplama maddesinin ürünlerin Tg değerleri üzerinde istatistiksel olarak önemli etkisi olduğu tespit edilmiştir ($p \leq 0.01$). Şekil 4.10’da farklı oranlarda maltodekstrin içeren toz ürünlere ait camsı geçiş sıcaklık değerleri grafik üzerinde gösterilmiştir. Kullanılan maltodekstrin oranının %70’ den %90’a çıkarılması durumunda ürünlerin camsı geçiş sıcaklık değerlerinin 10 °C arttığı tespit edilmiştir. Benzer şekilde Fang ve ark. (2012) Çin kocayemiş meyvesi suyu polifenollerini DE:10 olan farklı oranlarda maltodekstrin ile kaplayarak sprey kurutucuda toz ürün haline getirdikleri çalışmada ve Can Karaca ve ark. (2016) vişne suyu konsantresi ile yapmış oldukları püskürtmeli kurutma çalışmasında maltodekstrin oranını artırmanın toz ürünlerin Tg değerini arttırdığını ifade etmişlerdir.



Şekil 4.10. Farklı oranlarda maltodekstrin içeren mikroenkapsüle ürünlere ait camsı geçiş sıcaklık değerleri

Santhalakshmy ve ark. (2015) hint böğütleni suyunu DE:20 olan % 25 oranında maltodekstrin ile kaplayarak mikroenkapsüle ettikleri toz ürünlerin Tg değerlerinin 55.85-71.78 °C arasında değiştiğini tespit etmişlerdir.

Can Karaca ve ark. (2016) vişne suyu konsantresi ile yapmış oldukları püskürtmeli kurutma çalışmasında vişne miktarı arttıkça, düşük molekül ağırlıklı şeker ve organik asitlerin konsantrasyonunun da artışına bağlı olarak toz ürünlerin Tg değerlerinin düştüğü ve vişne konsantrasyonu % 25’den % 50’ye çıktıkça ürünlerin Tg değerinde 57 °C’lik düşüşe neden olduğu tespit edilmiştir. Shrestha ve ark. (2007) portakal tozlarında portakal konsantrasyonun % 25’den % 50’ ye çıkarılmasının Tg değerlerinin 97 °C’ den 66 °C’ ye kadar düştüğü, Goula ve Adamopoulous (2004) portakal konsantrasyonun % 20’den % 80’ye yükseltildiğinde Tg değerlerinin 90 °C’ den 40 °C’ ye kadar düştüğünü belirtmiştir.

Daza ve ark. (2016) kaplama materyali olarak % 10, % 20 ve % 30 oranlarında gam arabik ve inulin kullandıkları bir çalışmada Brezilya’ya özgü bir meyve olan cagaita ekstraktını püskürtmeli kurutucuda mikroenkapsüle etmişlerdir. Tg yi en çok etkileyen parametrenin inülin kaplama ajanı konsantrasyonu olduğu; gam arabik ve inülin konsantrasyonundaki artışın örneklerin Tg değeri üzerine pozitif etkili olduğu belirtilmiştir. Benzer sonuçlar farklı oranlarda maltodekstrin kullanılarak üretilen tatlı patateslerde Grabowskiet ve ark. (2006) tarafından da elde edilmiştir. Daza ve ark. (2016) kaplama ajanı miktarı arttıkça örneklerin Tg değerinin yükselmesinin kaplama

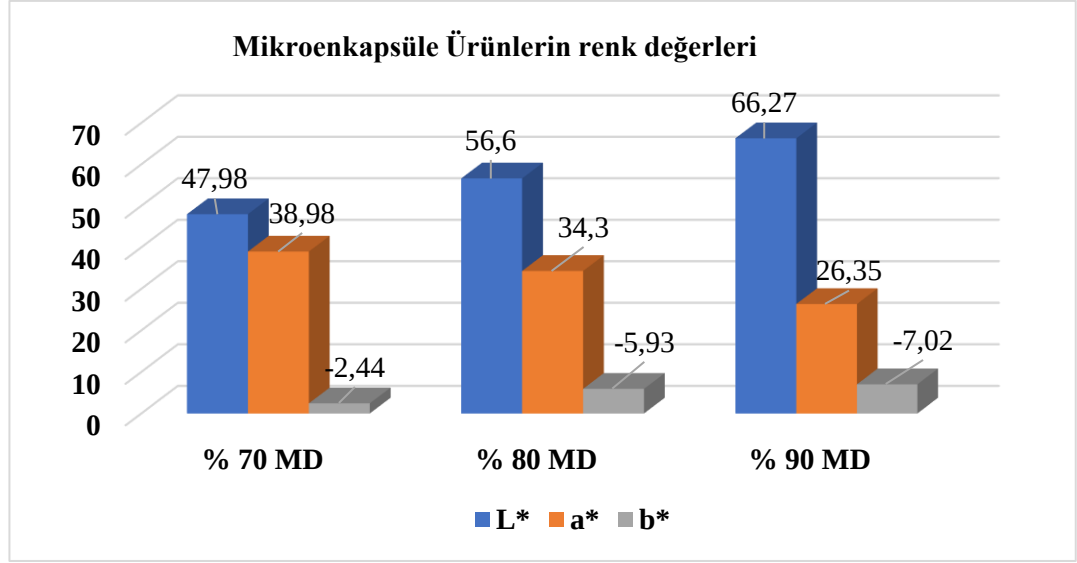
materyallerinin yüksek moleköl ağırlığına sahip olması ve moleköl hareketliliğini azaltması ile açıklanabileceğini belirtmiştir.

Atacan ve Yanık (2017) yaban mersininden elde edilen meyve suyu konsantresinden püskürtmeli kurutucu ile ürettikleri meyve tozu ürünlerinde camsı geçiş sıcaklığını; 85.6 °C olarak tespit etmiştir.

Can (2017) camsı geçiş sıcaklık değerlerini çilek ekstraktı tozları için 89.66°C, yaban mersini ekstraktı tozları için 88.92°C, Fazaeli ve ark. (2012) siyah dut suyu tozları için 76.4 °C, Cai ve Corke (2000) betacyanin tozları için Tg sıcaklık değerlerini 45.4-60.5 °C aralığında tespit etmişlerdir.

Mikroenkapsüle ürünlerin L* a* b* renk değerleri

Mikroenkapsülasyon ile elde edilen ürünlerin renk parametrelerinin kullanılan maltodekstrin miktarıyla önemli ölçüde değiştiği bilinmektedir (Vardin ve Yasar 2012; Nunes ve ark. 2015 ve Daza ve ark. 2016). Mikroenkapsülasyonda kullanılan maltodekstrin oranı arttıkça elde edilen ürünlerin L* (aydınlık) değerlerinde artış, a* (kırmızılık) değerlerinde düşüş ve -b (mavilik) değerlerinde artış görülmüştür. % 70 kaplama maddesi kullanılarak üretilen ürün renk değerleri L*:47.98, a*: 38.98 ve b*:-2.44; % 80 maltodekstrin için L*:56.60, a*:34.30, b*:-5.93 ve % 90 maltodekstrin için L*:66.27, a*:26.35 ve b*:-7.02 olarak ölçülmüş ve maltodekstrin konsantrasyonunun ürünlerin renk değerleri üzerine istatistiksel olarak önemli etkisi olduğu tespit edilmiştir (p≤0.01). Şekil 4.11’de farklı oranlarda maltodekstrin içeren toz ürünlere ait L* a* ve b* renk değerlerindeki değişim grafik olarak verilmiştir. Araştırmacılar, toz örneklerin L* değerindeki artışın kalite kaybının bir göstergesi olmadığını, daha çok duvar materyalinin dilüsyon etkisi ile ilişkili olduğunu bildirmişlerdir (Murugesan ve Orsat 2011, Comunian ve ark. 2011, Daza ve ark. 2016). Benzer sonuçlara Tuyen ve ark. (2010) ve Atacan ve Yanık (2017) çalışmalarında da rastlanmış ve yüksek miktarda eklenen beyaz renge sahip maltodekstrinin bu duruma neden olması ile açıklanmıştır.



Şekil 4.11. Farklı oranlarda maltodekstrin içeren mikroenkapsüle ürünlere ait L* a* b* renk değerleri

Mevcut araştırma sonuçlarına benzer şekilde; Murugesan ve Orsat (2011) siyah mürver suyunu püskürtmeli kurutucuda enkapsüle ettikleri çalışmada en yüksek L* değerinin 1:1 oranında hazırlanan maltodekstrin karışımında tespit edildiğini ve L* değerinin kaplama ajanı konsantrasyonu arttıkça yükseldiğini; Oberoi ve ark. (2015) maltodekstrin konsantrasyonu arttıkça örneklerin beyazlaştığını, karpuz tozu örneklerin L* değerinin arttığını ve maltodekstrin miktarındaki değişim ile birlikte ürünlerin a* ve b* değerlerinin istatistiksel olarak azaldığını, Quek ve ark. (2007) yüksek orandaki maltodekstrinle birlikte karpuz tozlarının kırmızı-turuncu rengini kaybettiğini, Grabowski ve ark. (2006) maltodekstrin miktarı artışının püskürterek kurutulmuş tatlı patates tozlarının L* değerini arttırdığını, a* değerini düşürdüğünü ve Abadio ve ark. (2004) ananas suyu tozlarında maltodekstrin miktarı artışının toz ürünlerin L* değerini arttırdığını belirtmişlerdir.

Saénz ve ark. (2009) Hint incirinin polifenol ekstraktı enkapsülasyonunda maltodekstrin kullandıkları ve optimum koşulları çekirdek: kaplama ajanı için 3:1 ve hava giriş sıcaklığını 140 °C olarak belirledikleri çalışmadan elde ettikleri toz ürünün renk değerlerini L*= 76.0; a*=24.4, b*= 2.13 olarak belirlemişlerdir.

Kha ve ark. (2010) gac meyvesi suyunu DE: 12 olan 3 farklı oranda (% 10, % 20 ve % 30) maltodekstrin ile 5 farklı sıcaklıkta (120, 140, 160, 180 ve 200 0C) püskürtmeli

kurutucuda mikroenkapsüle ettikleri çalışmada farklı hava giriş sıcaklıklarının ve farklı maltodekstrin oranlarının gac meyvesi tozlarının renk özelliklerini önemli derecede etkilediğini, yüksek konsantrasyonlardaki maltodekstrinin daha yüksek L^* değerlerine ve düşük a^* (kırmızılık) değerlerinin elde edilmesine neden olduğu tespit edilmiştir.

Ferrari ve ark. (2012) böğürtlen pulunu DE:20 olan maltodekstrin ile kaplayarak püskürtmeli kurutucuda elde ettikleri toz ürünlerde $L^*=36.83$, $a^*=23.45$, $b^*=3.84$ olarak bildirmişlerdir.

Mishra ve ark. (2014) amla suyunu 125-200 °C sıcaklıklarda % 3, 5, 7 ve 9 oranlarında maltodekstrin ile kaplayarak püskürtmeli kurutucuda mikroenkapsüle ettikleri çalışmada 200 °C altı hava giriş sıcaklığında üretilen ürünler için maltodekstrin konsantrasyonunun toz ürünlerin L^* değerlerini önemli derecede etkilediği ve 175 °C hava giriş sıcaklığı ve % 7 maltodekstrin konsantrasyonunda üretilen ürünlerin kabul edilebilir renge sahip olduğu rapor edilmiştir.

Daza ve ark. (2016)'nın kaplama materyali olarak gam arabik ve inulin kullandıkları Brezilyaya özgü bir meyve olan cagaita ekstraktını püskürteli kurutucuda mikroenkapsüle ettikleri çalışmada kaplama ajanı konsantrasyonu arttıkça örneklerin L^* değerlerinin arttığı ve kaplama ajanı:örnek oranı artışının materyalde seyreلمeye sebep olduğu için genel olarak en düşük a^* değerinin yüksek kaplama ajanı konsantrasyonu kullanıldığında elde edildiği tespit edilmiştir.

Zotarelli ve ark. (2017) mango pulunu DE:10 olan maltodekstrin ile 0.42 L/sa besleme akış hızı, 35 m³/sa kurutma havası akışı ve 150 °C hava giriş sıcaklığında püskürtmeli kurutucu ile mikroenkapsüle ettikleri çalışmada elde edilen ürünün L^* değerini 87.71, a^* değerini 1.51 ve b^* değerini 32.24 olarak tespit etmişlerdir.

Can (2017) maltodekstrin kullanarak yaptıkları enkapsülasyon çalışmasında L^* , a^* ve b^* değerlerini çilek ekstraktı tozu için sırasıyla 81.79, 24.53 ve 9.71; yaban mersini ekstraktı tozu için 60.64, 38.31 ve -4.87 olarak saptamıştır.

Jafari ve ark. (2017) nar suyunu DE:18-20 olan 3 farklı orandaki maltodekstrin (% 25, 35 ve 45) ile ve 2 farklı hava giriş sıcaklığında (124 ve 143°C) enkapsüle ettikleri çalışmada maltodekstrin seviyelerinin % 35' den % 45' e çıkarılmasının ürünlerin a* ve b* değerlerinde düşmeye neden olduğunu ve yüksek maltodekstrin konsantrasyonunda elde edilen toz ürünlerin düşük a* değerinin, içerdikleri düşük antosiyanin içeriği ile açıklanabileceğini belirtmişlerdir. Benzer şekilde Mahdavi ve Khazaei (2014), a* değeri ve antosiyanin içeriği arasında direkt bir korelasyon olduğunu belirtmiştir.

4.3.2. Mikroenkapsüle ürünlerin biyoaktif özellikleri

Çizelge 4.15' de % 70 (30 E:70 MD), % 80 (20 E:80 MD) ve % 90 (10 E: 90 MD) oranlarında maltodekstrin ile kaplanarak kurutulan frenk üzümü ekstraktlarından elde edilen 3 grup toz ürünün biyoaktif özellikleri verilmiştir. Biyoaktif özellikler açısından elde edilen ürünler arasındaki fark istatistiksel olarak önemli bulunmuştur ($p \leq 0.01$).

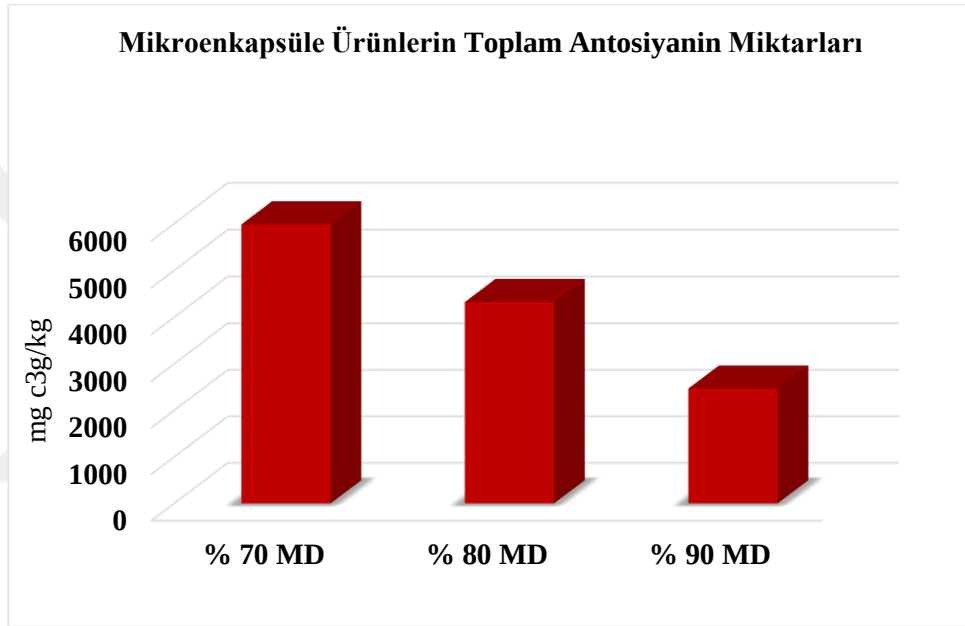
Çizelge 4.15. Mikroenkapsüle ürünlerin biyoaktif özellikleri

	MİKROENKAPSÜLE TOZ ÜRÜNLER		
	30 E: 70 MD	20 E: 80 MD	10 E: 90 MD
Toplam Antosiyanin Miktarı (mg cyn-3glu /kg)	5979.54±5.68a	4319.98±6.95b	2467±5.17c
Antosiyanin Muhafaza (%)	71.05±0.06c	78.01±0.13b	90.41±0.19a
Toplam Fenolik Madde (mg GAE /kg)	21836.65±181.88a	19454.38±371.84b	16813.66±447.21c
Ekstrakte Edilebilir Fraksiyon (mg GAE /kg)	19170.27±106.50a	16613.80±411.32b	13967.11±440.32c
Hidroliz Edilebilir Fraksiyon (mg GAE /kg)	2666.38±132.05a	2840.59±39.49a	2846.55±19.26a
Biyoalınabilir Fraksiyon (mg GAE /kg)	18566.85±515.71a	16946.95±241.70b	15707.95±428.85c
Biyoalınabilir Toplam Fenolik Madde (%)	85.03±2.45b	87.12±0.70b	93.45±2.63a
Antioksidan Kapasite (DPPH; μ mol TE /g)	60.81±0.35a	59.15±0.04b	58.07±0.07c
Antioksidan Kapasite (CUPRAC; μ mol TE /g)	88.89±4.12a	59.58±0.90b	36.15±3.42c

Aynı satırda yer alan farklı harfler sonuçların Fisher's LSD testine göre istatistiksel olarak farklı olduğunu göstermektedir ($p \leq 0.01$).

Mikroenkapsüle ürünlerin toplam antosiyanin miktarları

Mikroenkapsüle ürünlerin toplam antosiyanin miktarları %70, %80 ve %90 oranlarında kullanılan kaplama maddesi için sırasıyla 5979.54 mg/kg, 4319.98 mg/kg ve 2467.0 mg/kg olarak bulunmuştur. Maltodekstrin oranındaki artışın, ürünlerin toplam antosiyanin içeriği üzerine etkisi olduğu istatistiksel olarak da belirlenmiştir ($p \leq 0.01$). Şekil 4.12’de farklı oranlarda maltodekstrin içeren ürünlerin toplam antosiyanin miktarları görülmektedir.



Şekil 4.12. Farklı oranlarda maltodekstrin içeren mikroenkapsüle ürünlerin toplam antosiyanin içerikleri

Benzer şekilde Jafari ve ark. (2017) nar suyunu DE: 18-20 olan 3 farklı orandaki maltodekstrin (% 25, 35 ve 45) ile enkapsüle ettikleri çalışmada maltodekstrin miktarı arttıkça ürünlerin antosiyanin içeriklerinin azaldığını ve Ma ve Dolan (2011) yaban mersini ekstraktını 4 farklı oranda maltodekstrin (yaban mersini katı maddesi: maltodekstrin; 5:95, 10:90, 30:70, 50:50) kullanarak kuruttukları çalışmada maltodekstrin oranını arttırmanın nötrostatik bileşiklerin korunmasında daha etkili olduğunu, kurutma hava giriş sıcaklığı 145 °C, hava çıkış sıcaklığı 75 °C olarak çalışılan koşullarda mikroenkapsüle örneklerin antosiyanidin içeriklerinin % 70 maltodekstrin içeren ürün için 562.13 µg antosiyanidin/g yaban mersini katı madde, % 90 maltodekstrin içeren ürün

için 1104.54 µg antosiyanidin/g yaban mersini katı madde, %95 maltodekstrin içeren ürün için 1756.51 µg antosiyanidin/g yaban mersini katı madde olarak tespit ettiklerini belirtmişlerdir.

Püskürtmeli kurutma tekniği ile yapılan diğer enkapsülasyon çalışmalarında Bakowska-Barczak and Kolodziejczyk (2011) polifenolce zengin siyah frenk üzümü ekstraktını 3 farklı dekstroz eşdeğerine sahip maltodekstrin (DE: 11, DE:18, DE:21) ile kaplayarak ürettikleri toz ürünlerin antosiyanin içeriklerini 361-454 mg/100 g, Tonon ve ark. (2010) Acai meyvelerini DE:10 ve DE:20 olan maltodekstrinler kullanarak ürettikleri ürünlerin antosiyanin miktarını sırasıyla 3436.85 mg/100 ve 3402.30 mg/100 g, Turan ve ark. (2015) %10 kurutma ajanı kullanarak yaban mersini meyve suyundan püskürtmeli kurutma ile elde ettikleri toz ürünlerde toplam antosiyanin miktarını 17.71-19.27 mg cyn-3-glu/g KM, yaban mersini konsantresi tozunda 49.73 mg cyn-3-glu /100 g kuru toz, olarak bildirmişlerdir.

Kaplama maddesi olarak maltodekstrin kullanılan diğer araştırmalarda; Main ve ark. (1978) üzüm konsantresini DE:10-13 olan maltodekstrin ile mikroenkapsüle ederek elde ettikleri ürünün antosiyanin içeriğini 492 mg/100g kuru toz, Atacan ve Yanık (2017) yaban mersini suyu konsantresini % 71 maltodekstrin (DE:8) ile kaplayarak ürettikleri üründe toplam antosiyanin miktarını 0.35 mg cyn-3-glu/g KM olarak tespit etmişlerdir. Jiménez-Aguilar ve ark. (2011)'nın yapmış olduğu benzer bir çalışmada ise bu değerler 11.98- 15.70 mg cyn-3-glu/g briks olarak bulunmuştur. Can (2017) %76 maltodekstrin kullanarak ürettikleri çilek tozunda antosiyanin miktarını 0.28g cyn-3-glu/kg kuru toz, % 80 maltodekstrin kullanarak üretilende 1.52g cyn-3-glu /kg kuru toz, Flores ve ark. (2014a) yaban mersini tozu için toplam antosiyanin miktarını 1.32 mg cyn-3-glu /g toz, Ahmed ve ark. (2010) tatlı patates ununda 520-570 mg/100g KM, Fang ve Bhandari (2011) Çin kocayemişi tozunda 570 mg/100g KM olarak tespit etmişlerdir.

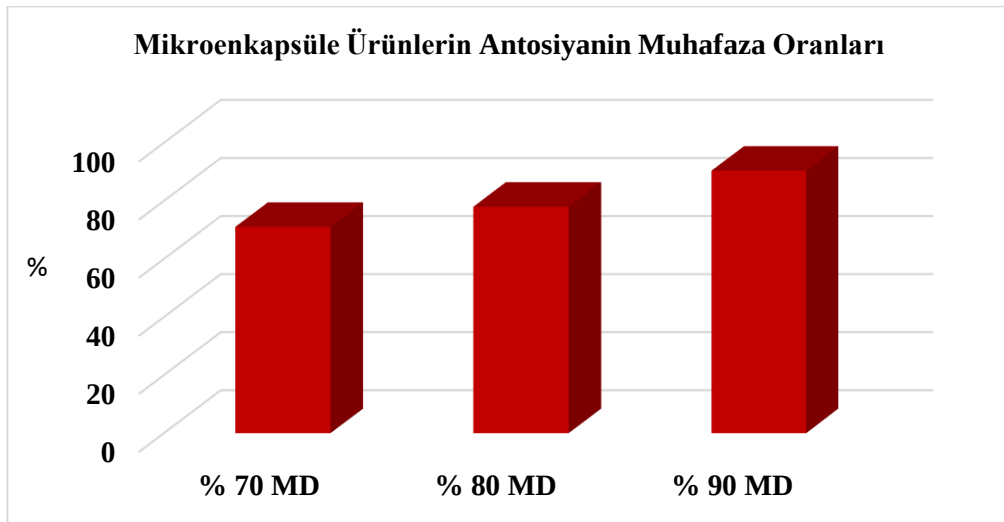
Ersus ve Yurdagel (2007) antosiyanince zengin (125 mg/100 g) siyah havuç ekstraktlarını taşıyıcı ve kaplama maddesi olarak DE: 10, 21 ve 29 olan maltodekstrinler kullanarak, 3 farklı hava giriş sıcaklığında (160, 180 and 200 °C) ve besleme katı madde oranını %20 de sabit tutarak püskürtmeli olarak kurutmuşlardır. Optimum kurutma sıcaklığı olarak

belirlen 160 °C’ de ürünlerin en yüksek antosiyanin içeriğe sahip olduğu DE:21 olan maltodekstrin ile kaplanan ürünlerin antosiyanin miktarının (630 mg antosiyanin/100 g kuru toz) DE:29 ve DE:10 olandan % 28.45 daha fazla olduğunu rapor etmişlerdir.

Ferrari ve ark. (2012) DE:20 olan maltodekstrin ile böğürtlen pulpunu katı madde içeriği 48 °Brix olacak şekilde karıştırarak hava giriş sıcaklığı 145 °C, hava çıkış sıcaklığı 75-80 °C, besleme akış hızı 0,49 kg/sa olan püskürtmeli kurutucu koşullarında ürettikleri toz ürünlerin antosiyanin miktarını 642.73 mg/100 g kuru toz olarak tespit etmişlerdir.

Mikroenkapsüle ürünlerin antosiyanin muhafaza oranları

Araştırmada, püskürtmeli kurutma tekniği ile üretilen mikroenkapsüle toz örneklerin antosiyanin muhafaza oranları % 70 maltodekstrin kullanılan ürün için % 71.05, % 80 için 78.01 ve % 90 maltodekstrin içeren ürünler için % 90.41 olarak tespit edilmiş, maltodekstrin oranı arttıkça antosiyanin muhafazasında meydana gelen artışın istatistiksel olarak önemli olduğu görülmüştür ($p \leq 0.01$). Sansone ve ark. (2011) bu durumun, çekirdek maddenin sıcaklık, ışık ve oksijen gibi dış faktörlerden kaynaklanan degradasyonuna karşı duvar materyalinin koruma sağlaması ile açıklanabileceğini belirtmiştir. Şekil 4.13’ de farklı oranlarda maltodekstrin içeren toz ürünlere ait antosiyanin muhafaza oranları verilmiştir.



Şekil 4.13. Farklı oranlarda maltodekstrin içeren mikroenkapsüle ürünlerin antosiyanin muhafaza miktarları

Garofulic ve ark. (2017) DE: 4-7 maltodekstrin ile enkapsüle edilmiş tozların polifenol bileşik konsantrasyonları incelendiğinde yüksek oranda kaplama materyali kullanılmasının polifenollerde yüksek koruma sağladığını ve duvar materyali oranı en düşük düzeyde tutulduğunda sıcaklığın termal degradasyona karşı hassas olan antosiyaninlerin muhafazası üzerinde negatif etkisi olduğunu tespit etmiştir. Souza ve ark. (2014) püskürtmeli kurutma koşulları göz önüne alındığında kaplama ajanı konsantrasyonu artışı moleküler hareketliliği kısıtladığı ve toz ürünlerin viskozitelerini arttırdığı için toplam fenolik madde kaybı ile kaplama ajanı konsantrasyonu arasında ters ilişki bulunduğunu ifade etmişlerdir.

Zoric ve ark. (2014; 2016) sıcaklık uygulamasının antosiyanin stabilitesindeki etkili faktörlerden biri olduğunu ve Routray ve Orsat (2011) düşük antosiyanin muhafazasının, onları termal duyarlılığa açık hale getirerek hızlı degradasyonlarına sebep olan katyonik kimyasal yapılarından kaynaklanan düşük stabiliteye sahip olmaları ile açıklanabileceğini belirtmişlerdir.

Araştırmamızda farklı maltodekstrin oranları ile kaplanarak üretilen toz ürünlerin antosiyanin muhafaza değerleri % 71.05-90.41 olarak belirlenmişken; püskürterek kurutulmuş böğürtlen tozunda % 69-80 (Ferrari ve ark. 2012), Çin kocayemişi tozunda % 94 (Fang ve Bhandari 2011), acai tozunda % 78-86 (Tonon ve ark. 2008) olarak saptanmıştır. Literatürde verilen bu antosiyanin muhafaza değerleri çalışmamızla uyumludur. Ancak, yaban mersini suyu tozunda % 43 (Wilkowska ve ark 2016) ve nar suyu tozunda % 70 (Santiago ve ark. 2016) olarak belirlenen değerlerden daha yüksek olduğu görülmüştür. Proses koşulları yanında biyoaktif bileşik muhafaza değerlerinin meyve çeşidi ve meyvenin içerdiği besleyici ve biyoaktif bileşiklerden de etkilendiği belirtilmiştir (Saikia ve ark. 2015).

Robert ve ark. (2010) nar suyu ve nar suyu etanol ekstraktını sırasıyla % 20.1-24.2 oranlarında maltodekstrin ile kaplayarak 153 °C optimum koşullarda sprey kurutucuda ürettikleri toz ürünlerde; nar suyundan üretilen toz ürünler için antosiyanin mikrokapsülasyon verimini % 86.6; nar suyu ekstraktından üretilen toz ürünler için antosiyanin mikrokapsülasyon verimini % 82 olarak tespit ettiklerini bildirmişlerdir.

Fang ve ark. (2011) Çin kocayemiş meyvesi suyu polifenollerini DE:10 olan maltodekstrin ile 1:1 oranında kaplayarak 150 °C hava giriş sıcaklığında spray kurutucuda toz ürün haline getirdikleri mikroenkapsüllerin püskürtmeli kurutma sonrası ürünün toplam antosiyanin muhafaza oranının % 94 olduğunu tespit etmişlerdir.

Ferrari ve ark. (2012) DE:20 olan maltodekstrin ile böğürtlen pulpunu katı madde içeriği 48 °Brix olacak şekilde ayarlayarak 145 °C’ de spray kurutucuda mikroenkapsüle ettikleri araştırmada toz ürünlerin antosiyanin muhafaza oranını % 84.17 olarak tespit etmişlerdir.

Mahdavi ve ark. (2016) diken üzümü (sarıçalı) ekstraktlarını farklı oranlarda (% 12, 25, 35 ve 50) DE:18-20 olan maltodekstrin kullanarak püskürtmeli kurutma tekniği ile enkapsüle ettikleri çalışmada, mikroenkapsülasyon etkinliğinin büyük oranda kaplama ajanına ve çekirdek/kaplama ajanı oranına bağlı olduğunu, verimin % 89.49-86.06 arasında olmakla birlikte çekirdek/duvar materyali oranı % 25 (1/4) olduğunda antosiyanin enkapsülasyon etkinliğinin istatistiksel olarak arttığını ($p \leq 0.05$) belirtmişlerdir (% 93.087).

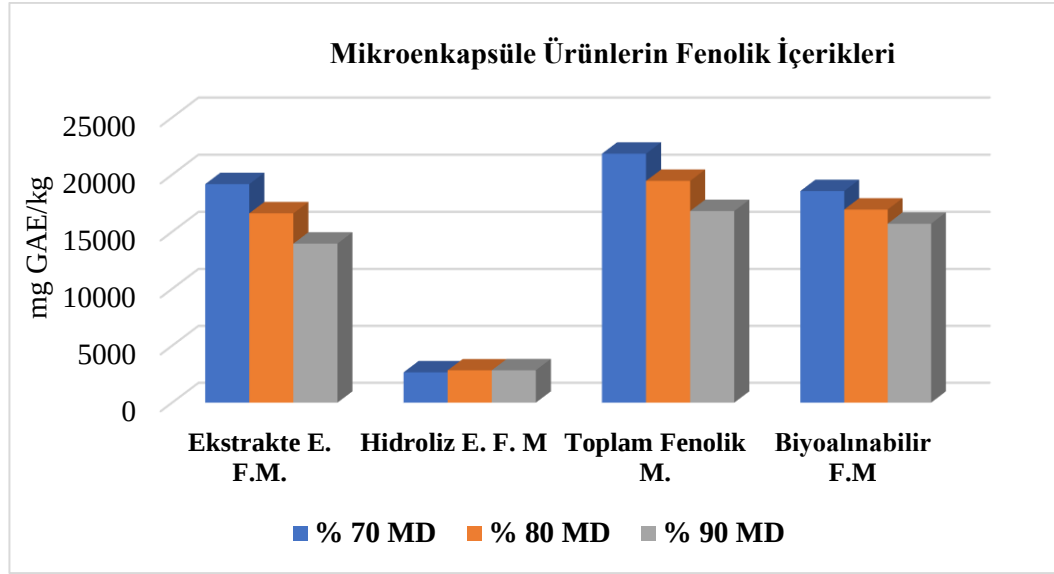
Garofulic ve ark. (2017) vişne suyu antosiyaninlerini enkapsüle ettikleri araştırmada kaplama ajanı:meyve suyu oranı etkisinin polifenol muhafazası üzerinde çok önemli olduğunu belirtmişler ve 2 farklı dekstroza eşdeğerine sahip maltodekstrin ile yapmış oldukları çalışmada antosiyanin korumasını DE:4-7 olan gruplarda % 65.39, en yüksek antosiyanin korumasını ise DE:13-17 olan grupta % 88.68 olarak tespit etmişlerdir. Antosiyanin enkapsülasyonda yüksek dekstroza eşdeğerli maltodekstrin kullanımının daha uygun olduğu, siyah havuç ekstraktları için Ersus ve Yurdagel (2007), siyah havuç suyu için Murali ve ark. (2015) ve nar suyu için Robert ve ark. (2010) tarafından rapor edilmiştir.

Mikroenkapsüle ürünlerin toplam fenolik madde içerikleri ve biyoelenebilirlikleri

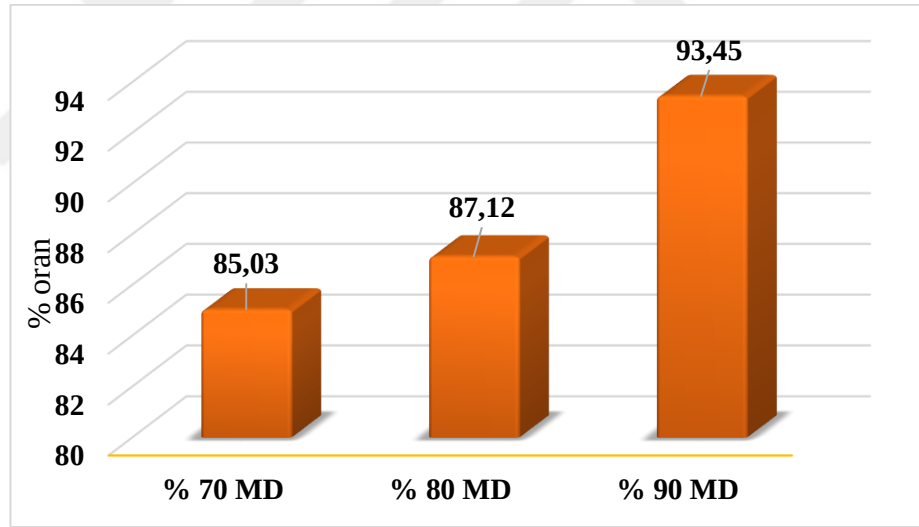
Şekil 4.14’de farklı oranlarda maltodekstrin içeren mikroenkapsüle ürünlere ait farklı fraksiyonlardaki toplam fenolik madde içerikleri verilmiştir. Mikroenkapsüle frenk üzümü ekstraktı ürünlerinden %70 maltodekstrin içeren örneklerin ekstrakte edilebilir ve

hidroliz edilebilir fraksiyonları ile toplam fenolik madde içerikleri sırasıyla, 19170.27, 2666.38, 21836.65 mg GAE/kg; %80 maltodekstrin içeren örneklerin 16613.80, 2840.59, 19454.38mg GAE/kg ve %90 maltodekstrin içeren örneklerin 13967.11, 2846.55, 16813.66 mg GAE/kg olarak tespit edilmiştir. Maltodekstrin miktarındaki artışın ürünlerin ekstrakte edilebilir fraksiyon ve toplam fenolik madde içeriklerini azalttığı ve bu etkinin istatistiksel olarak önemli olduğu, fakat hidroliz edilebilir fraksiyondaki azalmanın önemli etkisi olmadığı görülmüştür ($p \leq 0.01$). Mikroenkapsüle ürünlerin biyoalınabilir fraksiyonlarının toplam fenolik madde içeriklerinin de (15707.95-18566.85mg GAE/kg) kullanılan maltodekstrin konsantrasyonu arttıkça azaldığı ve bu azalışın istatistiksel olarak önemli olduğu görülmüştür ($p \leq 0.01$). Tolun ve ark. (2016) maltodekstrin konsantrasyonu arttıkça fenolik bileşik miktarında meydana gelen azalmanın, fenolik yapıda olmayan kaplama materyali oranının besleme solüsyonundaki artışı ile ilgili olduğunu belirtmiştir.

Şekil 4.15’de farklı oranlarda maltodekstrin içeren mikroenkapsüle ürünlerin toplam fenol içeriklerinin biyoalınabilirlikleri verilmiştir. Mikroenkapsüle ürünlerin toplam fenol içeriklerinin biyoalınabilirlikleri % 85.03-93.45 (Şekil 4.15) arasında değiştiği ve maltodekstrin konsantrasyonu artışının biyoalınabilir fenol miktarında artış sağladığı tespit edilmiştir. % 70 ve % 80 kaplama maddesi içeren ürünlerin biyoalınabilirlik değerleri arasında istatistiksel olarak önemli fark görülmezken, % 90 oranında maltodekstrin kullanımının ürünün biyoalınabilirliğini istatistiksel olarak arttırdığı görülmüştür.



Şekil 4.14. Farklı oranlarında maltodekstrin içeren mikroenkapsüle ürünlerin farklı fraksiyonlardaki toplam fenolik madde miktarları



Şekil 4.15. Farklı oranlarda maltodekstrin içeren mikroenkapsüle ürünlerin toplam fenol içeriklerinin biyoalınabilirlikleri

Saénz ve ark. (2009) optimizasyonda 140-160 °C sıcaklıkların kullanıldığı ve cevap olarak fenolik bileşiklerin belirlendiği çalışmada hava akış hızını 600 l/h, besleme hızını 10 ml/min ve atomizasyon basıncını 20 psi olarak belirlemişlerdir. Hint inciri polifenol ekstraktı enkapsülasyonunda maltodekstrinin kullanıldığı ve optimum koşullarının

çekirdek: kaplama ajanı için 3:1 ve inlet sıcaklığının 140 °C olduğu çalışmada püskürtmeli kurutma sonrası toplam polifenol içeriğinin 1812 mg GAE/g toz olduğunu bildirmişlerdir.

Murugesan ve Orsat (2011) siyah mürver suyunu, meyve suyu: maltodekstrin oranı; 5:1, 5:2, 5:3, 5:4 ve 1:1 olacak şekilde hazırlayarak farklı hava giriş sıcaklıkları (70, 80, 90, 100, 110 ve 120 °C) ve 2 farklı besleme akış hızında (180 mL/sa ve 300 mL/sa) püskürterek kuruttukları çalışma sonucunda hiçbir durumda maltodekstrin konsantrasyonu artışının örneklerin fenolik madde içeriklerini arttırmadığını tespit etmişlerdir.

Bakowska-Barczak ve ark. (2011) polifenolce zengin siyah frenk üzümü ekstraktını duvar materyali olarak kullanılan maltodekstrin (DE: 11, DE:18, DE:21) ile mikroenkapsüle ettikleri ürünlerin toplam polifenol konsantrasyonunun mevcut araştırma bulgularından daha düşük olmakla birlikte 914-1251 mg/100g arasında değiştiğini ve farklı DE sahip maltodekstrin kullanımının toplam polifenol içeriğini etkilemediğini belirtmişlerdir.

Ma ve Dolan (2011) yaban mersini ekstraktını 4 farklı oranda maltodekstrin (yaban mersini katı maddesi:maltodekstrin; 5:95, 10:90, 30:70, 50:50) kullanarak sprey kurutucu ile elde edilen mikroenkapsüle örneklerin toplam fenolik madde içerikleri %70 maltodekstrin içeren ürün için 24.61 mg GAE/g yaban mersini katı madde, %90 maltodekstrin içeren ürün için 30.15 mg GAE/g yaban mersini katı madde, %95 maltodekstrin içeren ürün için 33.53 mg GAE/g yaban mersini katı madde ve % toplam fenolik madde azalması sırasıyla %24, %17 ve %11 olarak rapor etmişlerdir. Flores ve ark. (2014)'nın gerçekleştirdiği yaban mersininden ekstrakte edilen antosiyaninlerin püskürtmeli kurutucu ile kurutulduğu çalışmada toz ürünlerin toplam fenolik madde miktarı 0.22-0.35 mg GAE/ mg ekstrakt, Jiménez-Aguilar ve ark.'nın (2011) yapmış olduğu benzer bir çalışmada ise bu değerler 18.24-23.69 mg GAE/g briks, Turan ve ark.'nın (2015) %10 kurutma ajanı kullanarak yaban mersini meyve suyundan püskürtmeli kurutma ile elde ettikleri toz ürünlerin toplam fenolik madde miktarı 7.68-9.07 mg GAE/g KM olarak bulunmuştur. Can (2017) maltodekstrin kullanarak püskürtmeli kurutma çalışması sonucu elde ettikleri ürünlerde çilek için toplam fenolik

madde miktarı 2.71 mg GAE/g kuru toz, yaban mersini için 5.54 mg GAE/g kuru toz olarak belirtmiştir. Turan ve ark. (2015) fenolik madde miktarlarını yaban mersini suyu tozu için 768.55 mg GAE/100 g kuru toz ve yaban mersini ekstraktı için 1089.7 mg GAE/100 g kuru toz olarak bildirmiştir.

Mishra ve ark. (2014) amla suyunu 125-200 °C sıcaklıklarda % 3, 5, 7 ve 9 oranlarında maltodekstrin ile kaplayarak sprey kurutucuda mikroenkapsüle etmişlerdir. Örneklerin toplam fenolik madde içeriklerin maltodekstrin % 5 de 9' a çıkarıldığında önemli derecede düştüğü ve bu durumun maltodekstrinin konsantrasyon etkisi ile açıklanabileceğini belirtmişlerdir.

Tolun ve ark. (2016) üzüm posası ekstraktını DE:4-7 ve DE:17-20 olan maltodekstrin ile çekirdek: kaplama ajanı oranı 1:1 ve 1:2 olacak şekilde sprey kurutucuda enkapsüle ettikleri çalışmada kaplama ajanı fenolik madde içermediği için örneklerin toplam fenolik madde içeriğinin kaplama ajanı konsantrasyonu arttıkça azaldığını tespit etmişlerdir. Benzer sonuç jaboticaba kabuğu ekstraktını enkapsüle eden Silva ve ark. (2013) tarafından da elde edilmiştir. Yazarlar, bu durumun fenolik yapıda olmayan kaplama materyali oranının besleme solüsyonundaki artışı ile ilgili olduğunu belirtmiştir.

Atacan ve Yanık (2017) yaban mersininden elde edilen meyve suyu konsantresinden püskürtmeli kurutucu ile ürettikleri meyve tozu ürünlerinde toplam fenolik madde miktarını 1.57 mg GAE/g kuru madde olarak tespit etmişlerdir.

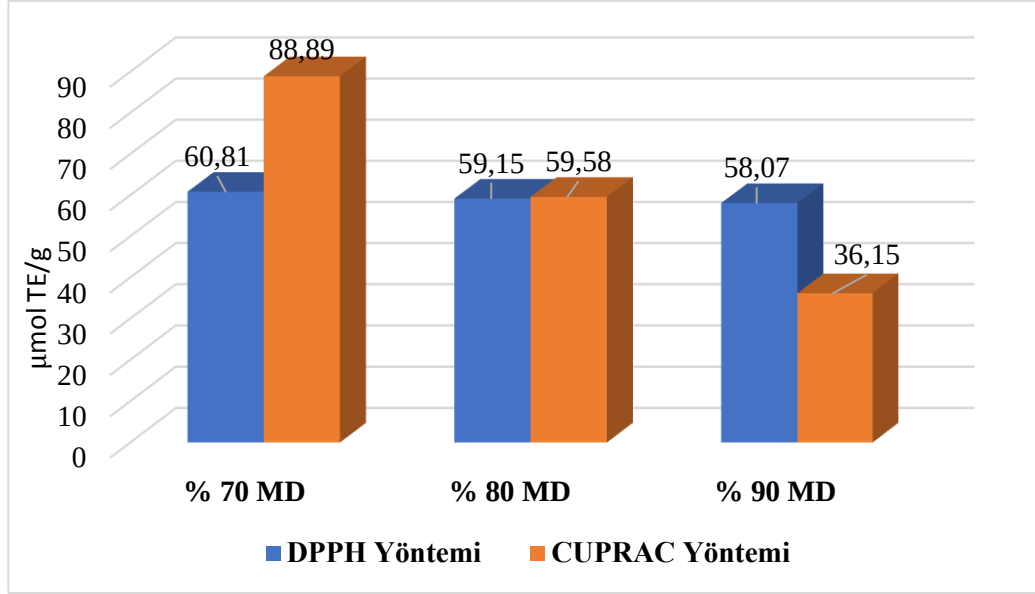
Can Karaca ve ark. (2017) çilek ve kırmızı yaban mersini suyu konsantrelerini, 40^o briks, püskürtmeli kurutma hava giriş sıcaklığı 150 °C ve pompa ayarı % 30 olarak belirlenen koşullarda toz haline dönüştürdükleri çalışmada çilek ve kırmızı yaban mersini tozları sırasıyla 21,2 ve 30.1 mg GAE/g KM ile yüksek toplam fenolik madde içeriğine sahip olduğunu saptamışlardır. Benzer şekilde, Tonon ve ark. (2010) açai pulpunu maltodekstrin, akasya gamı ve tapyoka nişastası gibi farklı taşıyıcı malzemelerin kullanıldığı enkapsülasyon çalışmasında taşıyıcı malzeme türünün elde edilen toz ürünlerin toplam fenolik madde içeriği üzerine etkili olduğunu ve en yüksek TFM

içeriğinin, akasya gamı ve maltodekstrin ile kurutulan üründe elde edildiğini belirtmişlerdir.

Araştırmamızda saptanan püskürterek kurutulmuş ürünlerin fenolik madde içeriklerinin literatür taraması sonucu kaynaklarda belirtilen bulgular ile kıyaslandığında karşılaşılan farklılıkların sebebinin, meyve çeşidi ve içerdiği fenolik bileşik miktarı, kullanılan ekstraksiyon metodu, püskürtmeli kurutucu çalışma koşulları, kullanılan kaplayıcı ajan çeşidi ve oranı gibi çeşitli faktörler kaynaklandığı düşünülmektedir.

Mikroenkapsüle ürünlerin antioksidan kapasiteleri

Püskürtmeli kurutma işleminde kullanılan maltodekstrin seviyesindeki artışın, mikroenkapsüle frenk üzümü ürünlerinin DPPH yöntemine göre antioksidan kapasiteleri üzerine istatistiksel olarak önemli etkisi olduğu, kaplama ajanı miktarı arttıkça antioksidan etkinin azaldığı tespit edilmiştir. Örneklerin DPPH yöntemine göre antioksidan kapasiteleri %70, %80 ve %90 maltodekstrin kullanılarak üretilen ürünler için sırasıyla 60.81 $\mu\text{mol TE/g}$, 59.15 $\mu\text{mol TE/g}$ ve 58.07 $\mu\text{mol TE/g}$ olarak ölçülmüştür. Benzer şekilde, Mishra ve ark. (2014) amla suyu mikroenkapsülasyonu ile ilgili yaptıkları çalışmada maltodekstrin konantrasyonu artışının DPPH radikal süpürme aktivitesini azalttığını tespit etmişlerdir. Souza ve ark. (2014) ve Silva ve ark. (2013) hiçbir aktif radikal içermeyen maltodekstrinin seviyesindeki artışın DPPH serbest radikal süpürme aktivitesinin azalmasına neden olduğunu belirtmiştir. Şekil 4.16' de farklı oranlarda maltodekstrin içeren mikroenkapsüle ürünlere ait DPPH ve CUPRAC yöntemlerine ait antioksidan kapasite değerleri verilmiştir.



Şekil 4.16. Farklı oranlarda maltodekstrin içeren mikroenkapsüle ürünlerin antioksidan kapasiteleri

Mikroenkapsüle frenk üzümü örneklerinin CUPRAC yöntemine göre antioksidan kapasiteleri 36.15 -88.89 $\mu\text{mol TE/g}$ aralığında belirlenmiş, maltodekstrin oranı arttıkça antioksidan kapasitenin azaldığı ve farklı oranda maltodekstrin içeren örneklerin antioksidan kapasiteleri arasındaki farklılığın istatistiksel olarak önemli olduğu tespit edilmiştir ($p \leq 0.01$).

Saénz ve ark. (2009) kaplama ajanı olarak maltodekstrin kullandıkları Hint inciri polifenol ekstraktı enkapsülasyonunda optimum püskürtmeli kurutma koşullarının çekirdek: kaplama ajanı için 3:1 ve inlet sıcaklığının 140°C olduğu şartlarda elde edilen toz ürünün DPPH yöntemine göre IC_{50} değerinin 33.3 mg/L olduğunu rapor etmişlerdir.

Tonon ve ark. (2010) acai meyvelerinin enkapsülasyonunda DE:10 ve DE:20 olan maltodekstrin kullandıkları çalışmada, püskürtmeli kurutma hava akış hızı $73 \text{ m}^3/\text{h}$ ve kompresör hava basıncı pressure 0.06 MPa., besleme akış hızı 15 g/dk, hava giriş ve çıkış sıcaklıkları 140°C ve 78°C olarak belirtilen koşullarda, DDPH yöntemine göre DE:10 maltodekstrin ile kaplanan toz ürünlerin daha yüksek antioksidan kapasiteye sahip olduğu belirlenmiş ve antioksidan kapasitelerinin DE:10 olan ürünler için 1165.84 $\mu\text{mol TE/g}$, DE:20 olan ürünler için ise 1101.73 $\mu\text{mol TE/g}$ olarak bildirmişlerdir.

Kha ve ark. (2010) 3 farklı oranda (%10, %20 ve % 30) maltodekstrin kullanarak yaptıkları bir çalışmada %10 ve %20 oranlarında maltodekstrin ilavesinin örneklerin toplam antioksidan kapasite değerleri üzerinde istatistiksel olarak önemli etkisi olmadığını, fakat konsantrasyon %20'den %30' a çıkarıldığında gac meyvesi tozlarında antioksidan kapasite kaybı yaşandığını rapor etmişlerdir.

Fang ve ark. (2011) Çin kocayemiş meyvesi suyunu DE:10 olan maltodekstrin ile 1:1 oranında kaplayarak püskürtmeli kurutucuda toz ürün haline getirdikleri mikroenkapsüllerin aspirasyon hızı %100 (35 m³/sa); atomizasyon hava rotametrosu 30 mm (439 L/sa), kurutma hava giriş sıcaklığı 150 °C, hava çıkış sıcaklığı 80 °C olarak belirlenen çalışma koşullarında DPPH yöntemine göre IC50 değerini 13.95 mg/mL olarak tespit edilmişlerdir.

Mishra ve ark. (2014) amla suyunu 125-200 °C sıcaklıklarda %5, %7 ve %9 oranlarında maltodekstrin ile kaplayarak püskürtmeli kurutucuda mikroenkapsüle ettikleri çalışmada maltodekstrin konsantrasyonu artışının örneklerin DPPH radikal süpürme aktivitesini azalttığını ve 175 °C hava giriş sıcaklığı ve %7 maltodekstrin konsantrasyonunda üretilen ürünlerin radikal süpürme etkisinin daha iyi olduğunu saptamışlardır.

Tolun ve ark. (2016) üzüm posası ekstraktı DE:4-7 ve DE:17-20 olan maltodekstrin ile kapladıkları bir çalışmada çekirdek:kaplama ajanı oranı 1:1 den 1:2 ye çıktığında DPPH antioksidan aktivitenin azaldığı tespit edilmiştir.

Atacan ve Yanık (2017) yaban mersininden elde edilen meyve suyu konsantresinden püskürtmeli kurutucu ile ürettikleri meyve tozu ürünlerinde IC50 değerini 38.6 mg/mL olarak saptamışlardır.

Mikroenkapsüle ürünlerin fenolik bileşik kompozisyonları

Çizelge 4.16'da mikroenkapsüle ürünlerde incelenen fenolik bileşik kompozisyonları ve miktarları verilmiştir. Püskürtmeli kurutma işleminde kullanılan maltodekstrin oranı arttıkça beklenildiği gibi mikroenkapsüle ürünlerde incelenen tüm fenolik bileşiklerin azaldığı ve farklı oranlarda maltodekstrin içeren toz ürünlerin fenolik bileşik miktarları

arasındaki farklılığın istatistiksel olarak önemli olduğu tespit edilmiştir ($p \leq 0.01$).

Farklı oranlarda maltodekstrin ile kaplanarak enkapsüle edilen ürünlerin içerdikleri fenolik bileşikler kimyasal yapılarına göre antosiyaninler, flavanoller, fenolik asitler ve flavonol glikozitler olarak gruplandırılmış ve üretilen ürünler arasında en yüksek toplam fenolik bileşik miktarı %70 maltodekstrin oranı kullanılarak enkapsüle edilen ürünlerde (5791.52 mg/kg), ardından %80 (4332.03 mg/kg) ve % 90 (2543.82 mg/kg) oranlarında maltodekstrin ile kaplanan ürünlerde tespit edilmiştir. Kaplama maddesi oranının % 70'den % 80'e (%10' luk artış) yükselmesi toz ürünlerin toplam polifenolik bileşik miktarında % 25 azalmaya, %70'den %90'a yükselmesi toplam polifenolik bileşik miktarında %56 oranında azalmaya neden olduğu görülmüştür. Maltodekstrin artışına bağlı olarak ürünlerin içerdiği fenolik bileşik miktarında meydana gelen bu azalma eğiliminin fenolik yapıda olmayan kaplama materyali oranının besleme solüsyonundaki artışı ile açıklanabileceği düşünülmektedir.

İncelenen tüm polifenol bileşikleri içerisinde antosiyanin bileşiklerinin % 70 maltodekstrin içeren üründe % 96.80 (5606.29 mg/kg), % 80 maltodekstrin içeren üründe % 96.64 (4186.48 mg/kg) ve % 90 maltodekstrin içeren üründe % 96.65 (2458.69 mg/kg) olmak üzere en yüksek oranlarda bulunduğu görülmüştür. İncelenen antosiyanin bileşiklerinden cyanidin chloride, delphinidin 3-O-rutinoside, pelargonidin chloride ve cyanidin 3 rutinoside major bileşikler olarak tespit edilmiş ve maltodekstrin konsantrasyonu % 70'den % 90'a çıktığında cyanidin chloride miktarının 1467.01 mg/kg'dan 680.03 mg/kg'a, delphinidin 3-O- rutinoside bileşiğinin 1274.19 mg/kg'dan 589.66 mg/kg'a, pelargonidin chloride bileşiğinin 1185.66 mg/kg'dan 486.83 mg/kg'a ve cyanidin 3 rutinoside bileşiğinin 1055.07mg/kg'dan 478.15 mg/kg'a düştüğü tespit edilmiştir.

Çizelge 4.16. Farklı oranlarda maltodekstrin içeren mikroenkapsüle ürünlerin fenolik bileşik kompozisyonları

BİLEŞİK (mg/kg)	MİKROENKAPSÜLE ÜRÜNLER		
	30 E: 70 MD	20 E: 80 MD	10 E: 90 MD
Cyanidin 3 glucoside	77.90±0.76a	45.01±0.74b	8.74±0.57c
Cyanidin 3-O sambubioside	TE	TE	TE
Cyanidin 3 rutinoside	1055.07±4.19a	800.57±6.02b	478.15±9.16c
Cyanidin 3 galactoside	73.64±0.81a	38.63±0.87b	2.86±0.36c
Cyanidin chloride	1467.01±11.28a	1122.84±9.75b	680.03±13.27c
Delphinidin 3-O- rutinoside	1274.19±9.26a	972.23±7.50b	589.66±9.11c
Delphinidin 3-O-glucoside	472.80±1.88a	349.28±2.04b	212.42±3.87c
Pelargonidin chloride	1185.66 ±6.94a	857.92±8.82b	486.83±11.62c
TOPLAM ANTOSİYANİN	5606.29	4186.48	2458.69
Catechin	9.71±0.08a	8.00±0.12ab	5.00±0.11c
Epigallaocatechin	34.95±0.50a	30.32±0.38b	19.96±0.13c
Epicatechin	5.43±0.06a	4.54±0.05b	2.72±0.65c
Epigallocatechin gallate	TE	TE	TE
Epicatechin gallate	TE	TE	TE
TOPLAM FLAVANOL	50.09	42.86	27.68
Chlorogenic acid	0.12±0.02	TE	TE
Salicylic acid	TE	TE	TE
Gentisic acid	1.51±0.05a	0.95±0.05b	0.15±0.03c
4 hydroxy benzoic acid	4.48±0.03a	2.96±0.13b	1.21±0.08c
Ellagic acid	3.94±0.50a	2.57±0.23b	1.29±0.10c
Caffeic acid	0.178±0.004	TE	TE
Vanillic acid	6.78±0.03a	4.99±0.17b	4.33±0.90c
Gallic acid	3.41±0.03a	1.70±0.04b	0.83±0.09c
Protocatechuic acid	1.48±0.22a	1.53±0.04b	0.76±0.09c
P-Cumaric acid	1.05±0.03a	0.77±0.03b	0.53±0.02c
TOPLAM FENOLİK ASİT	22.95	15.47	9.10
Myricetin 3-O-glucoside	20.51±0.15a	14.97±0.28b	8.28±0.12c
Myricetin 3-O-galactoside	TE	TE	TE
Myricetin 3-O-rhamnoside	2.37±0.05a	1.38±0.05b	0.49±0.01c
Quercetin 3-glucoside	TE	TE	TE
Quercetin 3-D-galactoside	TE	TE	TE
Quercetin hydrate	TE	TE	TE
Quercetin 3-O-rhamnoside	0.54±0.02a	0.320±0.006b	TE
Quercetin 3-D-xyloside	TE	TE	TE
Quercetin 3-O-rutinoside	36.49±0.36a	26.26±0.49b	14.24±0.21c
Isorhamnetin	TE	TE	TE
Isorhamnetin 3-O-rutinoside	43.32±0.55a	37.63±0.46b	21.38±0.17c
Isorhamnetin 3-O- glucoside	TE	TE	TE
Syringetin 3 glucoside	1.24±0.02a	1.18±0.01ab	1.14±0.02bc
Kaempferol	TE	TE	TE
Kaempferol 3 glucoside	TE	TE	TE
Kaempferol 3-O galactoside	2.24±0.09a	1.54±0.06b	0.86±0.04c
Kaempferol 3-B-D rutinoside	5.48±0.18a	3.94±0.04b	1.96±0.04c
TOPLAM FLAVONOL GLİKOZİT	112.19	87.22	48.35
TOPLAM FENOLİK BİLEŞİK	5791.52	4332.03	2543.82

TE: Tespit edilemedi. Aynı satırda yer alan farklı harler sonuçların Fisher's LSD testine göre istatistiksel olarak farklı olduğunu göstermektedir (p≤0.01).

Miktarları düşük olmakla birlikte flavonol glikozitler fenolik bileşikler antosiyaninlerden sonra ikinci sırada yer alan grup olarak tespit edilmişlerdir (87.22-112.19 mg/kg). Bu grup içinde %70 oranında maltodekstrin içeren üründe, 43.32 mg/kg, 36.49 mg/kg ve 20.51 mg/kg miktarları ile en yüksek oranda tespit edilen isorhamnetin 3-O-rutinoside, quercetin 3-O-rutinoside ve myricetin 3-O-glucoside bileşiklerinin, % 90 maltodekstrin ile kaplanan ürünlerde sırasıyla 21.38 mg/kg, 14.24 mg/kg ve 8.28 mg/kg'a düştükleri saptanmıştır.

Benzer azalma eğilimi flavanol ve fenolik asit gruplarında da görülmüştür. Maltodekstrin konsantrasyonunun %70'den % 90'a artırılması toplam flavanol bileşik miktarının 50.09 mg/kg' dan 27.68 mg/kg' a düşmesine neden olmuş ve flavanol sınıfının major bileşiği olarak tespit edilen epigallocateşin %70 maltodekstrin içeren üründe 34.95 mg/kg, % 90 maltodekstrin içeren üründe ise 19.96 mg/kg olarak tespit edilmiştir. %70 maltodekstrin ile kaplanan üründe toplam fenolik asit miktarı 22.95 mg/kg, % 90 maltodekstrin ile kaplanarak üretilen üründe ise 9.10 mg/kg olarak saptanmış ve fenolik asit grubunun temel bileşikler olarak saptanan vanillic acid ve 4 hydroxy benzoic acid bileşiklerinin miktarları ise maltodekstrin konsantrasyonu % 70'den % 90'a çıktıkça sırasıyla 6.78 mg/kg'dan 4.33 mg/kg'a 4.48 mg/kg'dan 1.21 mg/kg'a düştüğü görülmüştür.

Mevcut araştırma bulgularına benzer sonuçlar üzüm posası ekstraktını çekirdek: kaplama ajanı oranı 1:1 ve 1:2 olacak şekilde maltodekstrin ile 140 °C hava giriş sıcaklığında püskürtmeli kurutucu ile enkapsüle ettikleri çalışmada gallic acid, catechin, chlorogenic acid, cafeic acid, epicatechin ve rutin fenolik bileşik miktarlarının çekirdek:kaplama ajanı oranı 1:1 den 1:2 ye yükseldikçe azaldığını rapor eden Tolun ve ark. (2016), vişne suyunu maltodekstrin ile 1:1 ve 1:3 oranlarında kaplayarak enkapsüle ettikleri çalışmada kaplama ajanı konsantrasyonu artışının 150 °C hava giriş sıcaklığında elde ettikleri ürünlerin toplam antosiyanin, p-coumaric acid, toplam fenolik asit, quercetin 3 glycoside ve toplam flavonol glikozit bileşiklerinin miktarlarında azalmaya neden olduğunu belirten Garofulic et al. (2017) tarafından, alıç meyvesi kabuğu ekstraktından elde edilen prosiyanidinlerin DE:8 olan maltodekstrin ile çekirdek:duvar materyali 1:1 ve 1:3 oranlarında kaplanması ile püskürtmeli kurutma yöntemi ile üretilen mikrokapsüllerin, kaplama materyali miktarı artışının mikrokapsüllerin polifenol miktarının düştüğü tespit

eden Wyspianska ve ark. (2017) tarafından ve alıç meyvesi kabuğu ekstraktını enkapsüle eden Silva ve ark. (2013) tarafından da elde edilmiştir.

4.4. Konsantre Frenk Üzümü Ekstraktının Depolama Stabilitesi

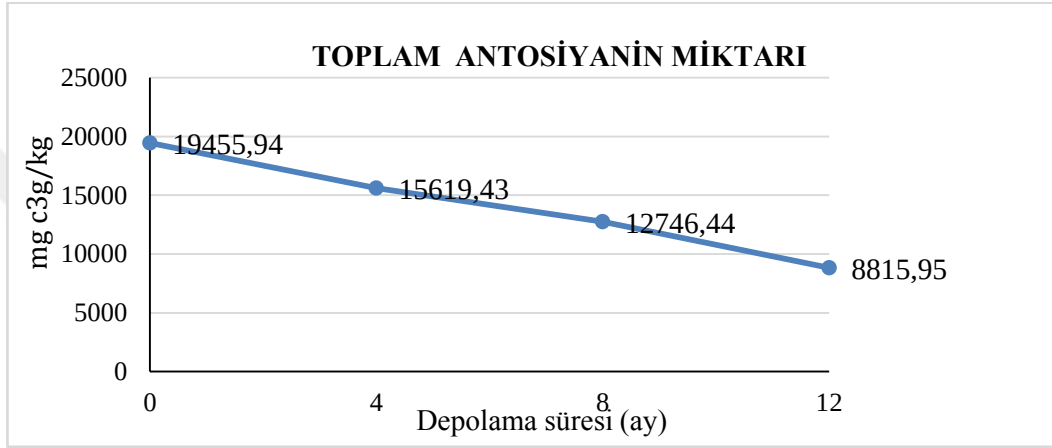
Doğal renklendirici gıda katkı maddesi ve fonksiyonel ürünlerin geliştirilmesinde kullanılabilecek gıda bileşeni olarak sıvı formda üretilen konsantre frenk üzümü ekstraktı biyoaktif bileşiklerin depolama stabiliteleri incelenmek üzere +4 °C'de 12 ay süresince depolanmıştır. Konsantre ürünün depolanmasının 0. 4. 8. ve 12. aylarında, toplam antosiyanin miktarı, ekstrakte edilebilir (EEF), hidroliz edilebilir (HEF) ve biyoalınabilir fraksiyonlar (BAF), toplam fenolik madde (TFM) konsantrasyonları, toplam fenolik madde içeriğinin % biyoalınabilirliği, antioksidan kapasiteleri (DPPH ve CUPRAC) ve fenolik bileşik kompozisyonları Çizelge 4.17 ve Çizelge 4.18'de verilmiştir.

Çizelge 4.17. Konsantre frenk üzümü ekstraktının biyoaktif özelliklerinin depolama stabiliteleri

	KONSANTRE EKSTRAKT			
	0.AY	4.AY	8.AY	12.AY
Toplam Antosiyanin Miktarı (mg cyn-3glu /kg)	19455.94±7.05a	15619.43±13.04b	12746.44±14.15c	8815.95±13.30d
Toplam Fenolik Madde (mg GAE /kg)	73949.53±493.09a	71163.57±1308.89b	27709.64±25.33c	20758.43±350.88d
Ekstrakte Edilebilir Fraksiyon (mg GAE /kg)	62747.77±599.18a	60643.67±1345.71b	21532.10±26.11c	15513.78±318.63d
Hidroliz Edilebilir Fraksiyon (mg GAE /kg)	11201.76±269.07a	10519.90±45.75b	6177.53±0.79c	5244.65±41.56d
Biyoalınabilir Fraksiyon (mg GAE /kg)	52947.29±941.25a	43943.65±1979.63b	16082.83±79.96c	11819.08±22.41d
Biyoalınabilir Toplam Fenolik Madde (%)	71.60±1.21a	61.73±1.67b	58.04±0.32c	56.95±0.90c
Antioksidan Kapasite (DPPH; µmol TE /g)	162.05±1.70a	158.26±0.81b	153.00±2.38c	147.20±1.19 d
Antioksidan Kapasite (CUPRAC; µmol TE /g)	377.49±6.35a	354.68±10.15b	339.64±7.49bc	329.13±2.95c

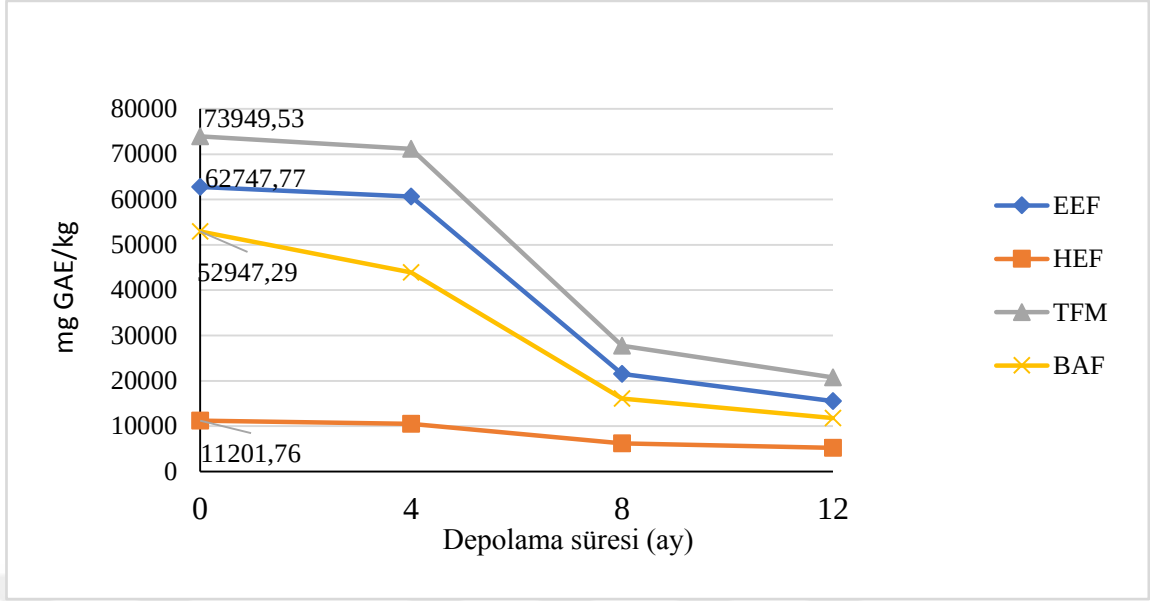
Aynı satırda yer alan farklı harfler sonuçların Fisher's LSD testine göre istatistiksel olarak farklı olduğunu göstermektedir (p≤0.01).

Şekil 4.17’de konsantre frenk üzümü ekstraktının depolama süresi boyunca toplam antosiyanin miktarında meydana gelen değişimler görülmektedir. Konsantre frenk üzümü ekstraktının başlangıçta 19455.94 mg cyn-3glu/kg olarak belirlenirken, toplam antosiyanin miktarı 4. ayda 15619.43 mg cyn-3glu/kg, 8. ayda 12746.44 mg cyn-3glu/kg ve 12. ay sonunda ise 8815.95 mg cyn-3glu/kg olarak ölçülmüş, depolama süresi uzadıkça ürünün içerdiği toplam antosiyanin miktarının istatistiksel olarak önemli miktarda azaldığı ($p \leq 0.01$) tespit edilmiştir.



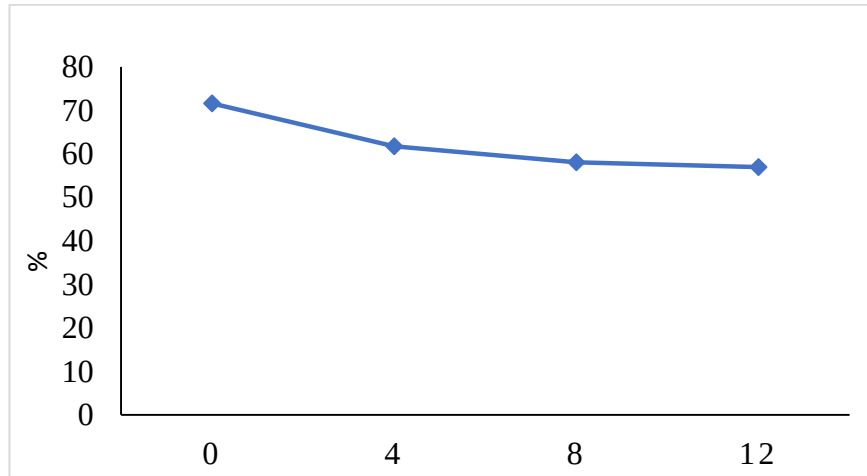
Şekil 4.17. Konsantre frenk üzümü ekstraktının depolama süresince toplam antosiyanin miktarı

Ekstrakte edilebilir ve hidroliz edilebilir fraksiyonlar ile toplam fenolik madde ve biyoalınabilir fenolik madde başlangıç miktarları sırasıyla 62747.77, 11201.76, 73949.53 ve 52947.29 mg GAE /kg olarak çok yüksek düzeylerde tespit edilen ürünün depolama süresince fenolik madde içeriklerinin istatistiksel olarak önemli düzeyde azaldığı ($p \leq 0.01$) görülmüştür. Şekil 4.18’de konsantre frenk üzümü ekstraktının depolama süresi boyunca fenolik madde içeriklerinde meydana gelen azalma verilmiştir.



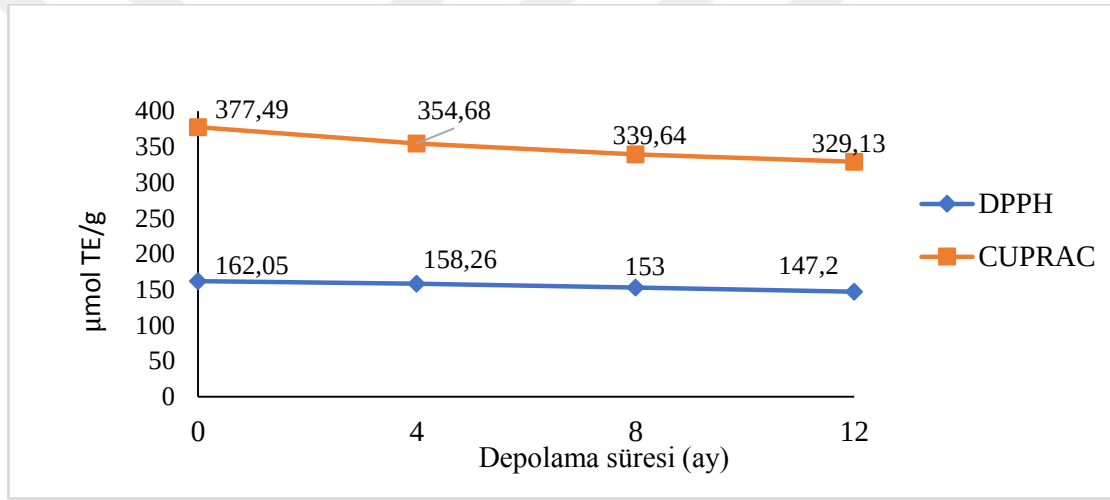
Şekil 4.18. Konsantre frenk üzümü ekstraktının depolama süresince farklı fraksiyonlardaki toplam fenolik madde içerikleri

Şekil 4.19’de konsantre frenk üzümünün depolama süresi boyunca toplam fenolik madde içeriğinin % biyoalınabilirliğinde meydana gelen değişimler verilmiştir. Depolama başlangıcında konsantre frenk üzümü ekstraktının % 71.60 olarak belirlenen toplam fenolik madde içeriğinin % biyoalınabilirliği depolama süresi sonunda % 56.95’e düştüğü ve depolama süresinin istatistiksel olarak önemli etkisi olduğu tespit edilmiştir ($p \leq 0.01$). Ancak 8. aydan sonra depolama süresindeki artışın ürünün toplam fenolik madde içeriğinin % biyoalınabilirliğini önemli düzeyde değiştirmedeği görülmüştür.



Şekil 4.19. Konsantre frenk üzümü ekstraktın depolama süresince toplam fenolik madde içeriğinin % biyoalınabilirliği

Şekil 4.20’de konsantre frenk üzümü ekstraktının depolama süresi boyunca antioksidan kapasitelerinde meydana gelen değişimler görülmektedir. Konsantre frenk üzümü ekstraktının başlangıç DPPH ve CUPRAC yöntemlerine göre antioksidan kapasite değerleri sırasıyla 377.49 $\mu\text{mol TE/g}$ ve 162.05 $\mu\text{mol TE/g}$ olarak tespit edilmiş ve depolama süresi boyunca antioksidan aktivitenin azalarak 12. ay sonunda 329.13 $\mu\text{mol TE/g}$ ve 147.2 $\mu\text{mol TE/g}$ ’a kadar düştüğü tespit edilmiştir. Depolama süresinin konsantre ekstraktın DPPH yöntemine göre antioksidan kapasitesi üzerine istatistiksel olarak önemli düzeyde ($p \leq 0.01$) etkisi olduğu tespit edilmiş, fakat 8. aydan sonra depolama süresindeki artışın ürünün CUPRAC yöntemine göre antioksidan kapasitesinde önemli düzeyde düşüşe neden olmadığı gözlenmiştir.



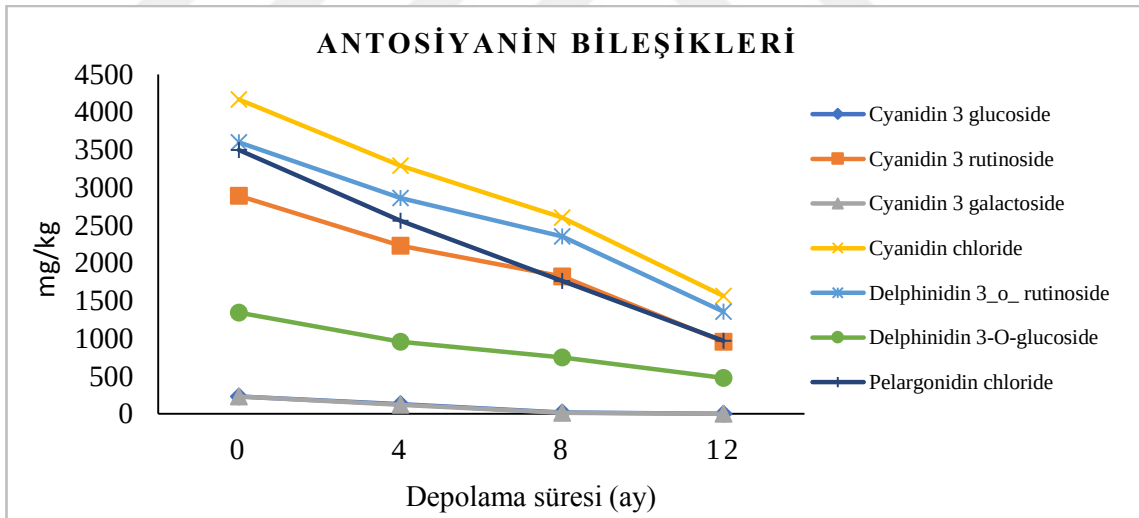
Şekil 4.20. Konsantre frenk üzümü ekstraktının depolama süresince antioksidan kapasitesindeki değişiklikler

Çizelge 4.18. Konsantre ekstrakt 0. 4. 8. ve 12. ay fenolik bileşik depolama stabilitesi

KONSANTRE EKSTRAKT				
BİLEŞİK (mg/kg)	0.AY	4.AY	8.AY	12.AY
Cyanidin 3 glucoside	228.90±6.77a	128.00±2.74b	16.18±2.20c	2.81±1.75d
Cyanidin 3-O sambubioside	TE	TE	TE	TE
Cyanidin 3 rutinoside	2888.68±33.42a	2228.49±12.62b	1820.14±7.63c	954.87±15.41d
Cyanidin 3 galactoside	228.40±4.73a	121.60±4.97b	13.55±1.70c	TE
Cyanidin 3.5-di-O-glucoside	4168.65±56.80a	3289.08±38.89b	2600.26±14.00c	1562.18±19.20d
Delphinidin 3-O- rutinoside	3598.24±47.96a	2859.68±30.00b	2352.34±10.69c	1354.05±16.99d
Delphinidin 3-O-β-D-glu.	1342.84±21.30a	956.85±16.84b	748.36±4.93c	474.96±7.32d
Pelargonidin 3.5-di-O-gluc.	3495.01 ±44.37a	2558.97±16.80b	1760.38±8.57c	969.77±15.05d
Pelargonidin 3-O-rutinoside	TE	TE	TE	TE
Peonidin 3-O rutinoside	TE	TE	TE	TE
Peonidin 3-O- glucoside	TE	TE	TE	TE
Petunidin 3-O-glucoside	TE	TE	TE	TE
Malvidin 3-O-glucoside	TE	TE	TE	TE
TOPLAM ANTOSİYANİN	15950.72	12142.68	9311.21	5318.24
Catechin	14.257±0.16a	10.07±0.35b	7.80±0.11c	1.27±0.01d
Epigallaocatechin	45.351±0.65a	30.16 ±0.33b	29.130±2.32b	4.46±0.12c
Epicatechin	6.73±0.11a	3.98 ±0.02b	3.84±0.31b	0.54±0.01c
Epigallocatechin gallate	0.38±0.03a	0.23±0.01b	0.15±0.02c	0.112±0.003d
Epicatechin gallate	TE	TE	TE	TE
TOPLAM FLAVANOL	66.72	44.44	40.92	6.38
Chlorogenic acid	1.63±0.18a	1.34±0.11b	0.845±0.007c	0.19±0.01d
Salicylic acid	1.33±0.04a	0.21±0.07b	0.00	0.00
Gentisic acid	3.23±0.22	TE	TE	TE
4 hydroxy benzoic acid	6.73±0.12a	4.64±0.07b	2.29±0.04c	0.50±0.04d
Ellagic acid	16.40±1.16a	15.41±0.67a	13.40±0.20b	6.21±0.27c
Caffeic acid	2.03±0.12a	1.26±0.10b	0.97±0.02c	0.63±0.02d
Vanillic acid	27.86±0.98a	26.44±0.83b	24.85±0.17c	19.12±0.71d
Gallic acid	8.87±0.76a	5.13±0.10b	5.08±0.13b	1.84±0.22c
Protocatechuic acid	4.05±0.41a	3.66 ±0.05b	3.05±0.24c	1.58±0.05d
P-Cumaric acid	4.47±0.11a	3.61±0.06b	3.26±0.05c	2.60±0.04d
TOPLAM FENOLİK ASİT	76.60	61.70	53.75	32.67
Myricetin 3-O-glucoside	70.91±0.49a	70.88±1.23a	59.68±0.22b	40.53±0.64c
Myricetin 3-O-galactoside	TE	TE	TE	TE
Myricetin 3-O-rhamnoside	12.99±0.45a	11.83±0.26b	11.46±0.06b	6.40±0.15c
Quercetin 3-glucoside	TE	TE	TE	TE
Quercetin 3-D-galactoside	TE	TE	TE	TE
Quercetin hydrate	TE	TE	TE	TE
Quercetin 3-O-rhamnoside	3.59±0.08a	3.00±0.07b	2.702±0.007c	1.38±0.06d
Quercetin 3-D-xyloside	TE	TE	TE	TE
Quercetin-3-O-rut. hydrate	126.03±0.92a	115.21±2.60b	96.35±0.59c	47.04±0.71d
Isorhamnetin	TE	0.00	0.00	0.00
Isorhamnetin 3-O-rutinoside	12.78±0.48a	12.33±0.80a	11.98±0.07a	4.60±0.39b
Isorhamnetin 3-O- glucoside	TE	TE	TE	TE
Syringetin 3 glucoside	3.28±0.23a	3.18±0.10a	2.03±0.16b	0.60±0.07c
Kaempferol	0.132±0.007a	0.106 ±0.002b	0.082±0.005c	0.00
Kaempferol 3-B-D gluc.	TE	TE	TE	TE
Kaempferol 3-O galactoside	10.84±0.40a	9.16±0.29b	8.93±0.02b	5.27±0.16c
Kaempferol 3-B-D rut.	17.17±0.26a	13.29±0.22b	6.88±0.09c	4.03±0.12d
TOPLAM FLAVONOL GLİKOZİT	257.72	238.99	200.09	109.85
TOPLAM FENOLİK BİLEŞİK	16351.76	12487.81	9605.97	5467.14

TE: tespit edilemedi. Aynı satırda yer alan farklı harfler sonuçların Fisher's LSD testine göre istatistiksel olarak farklı olduğunu göstermektedir ($p \leq 0.01$).

Konsantre frenk üzümü ekstraktının içerdiği başlangıç toplam antosiyanin miktarı 15950.72 mg/kg'dan depolama süresi sonunda 5318.24 mg/kg' a, toplam flavanol glikozit miktarın 66.72 mg/kg'dan 6.38 mg/kg'a, toplam fenolik asit miktarının 76.60 mg/kg'dan 32.67 mg/kg'a ve toplam flavanol glikozit miktarının 257.72 mg/kg'dan 109.85 mg/kg'a düştüğü ve depolama süresi uzadıkça fenolik bileşik konsantrasyonlarında meydana gelen azalmanın istatistiksel olarak önemli olduğu görülmüştür ($p \leq 0.01$). Depolama süresi sonunda ürünün, yüksek oranda toplam flavanol glikozit bileşik (% 42.70) ve toplam fenolik asit (% 42.65), ardından % 33.34 oranda toplam antosiyanin bileşik grubunun korunduğu; flavanol bileşiklerde ise depolama süresi boyunca en yüksek oranda kayıplar (%90.44) meydana geldiği tespit edilmiştir. Konsantre frenk üzümü ekstraktının depolama başlangıcında 16351.76 mg/kg olarak belirlenen fenolik bileşik içeriğinin depolama süresi sonunda 5467.14 mg/kg' a düştüğü ve depolama süresi boyunca incelenen fenolik bileşiklerde %66.60 oranda kayıplar meydana geldiği görülmüştür. Şekil 4.21'de antosiyanin bileşiklerinde depolama süresi boyunca meydana gelen değişimler görülmektedir.



Şekil 4.21. Konsantre frenk üzümü ekstraktında depolama süresince antosiyanin bileşiklerdeki değişiklikler

Literatür taraması sonucu frenk üzümü veya üzüksü meyvelerden sıvı konsantre formda üretilmiş bir gıda katkı maddesi ve içeriklerine dair herhangi bir kaynağa ulaşılamadığından tartışma yapılamamıştır. Elde edilen sonuçların bu anlamda literatüre büyük katkı sağlayacağı düşünülmektedir.

4.5. Mikroenkapsüle Ürünlerin Depolama Stabiliteleri

Frenk üzümü toplam antosiyanin içeriğinin cevap olarak belirlendiği ekstraksiyon koşulları optimizasyon çalışması sonucunda elde edilen antosiyanince zengin ekstraktlar 3 farklı oranda maltodekstrin ile kaplanarak püskürtmeli kurutucu tekniği ile enkapsüle edilmişler ve sıcaklığa karşı hassas antosiyanin bileşiklerce zengin frenk üzümü mikroenkapsüllerinin antosiyanin degradasyonuna karşı korunması amacıyla +4 °C’ de depolanmasına karar verilmiştir. Çizelge 4.19’ da %70 (30 E:70 MD), Çizelge 4.20’de %80 (20 E:80 MD) ve Çizelge 4.21’de %90 (10E:90 MD) oranlarında maltodekstrin içeren mikroenkapsüle ürünlerin biyoaktif özellikleri verilmiştir. Biyoaktif özellikler açısından elde edilen ürünler arasındaki fark istatistiksel olarak önemli bulunmuştur ($p \leq 0.01$).

Çizelge 4.19. % 70 maltodekstrin içeren mikroenkapsüle ürünün depolama süresince biyoaktif özelliklerindeki değişimler

	30 E:70 MD			
	0.AY	4.AY	8.AY	12.AY
Toplam Antosiyanin Miktarı (mg cyn-3glu /kg)	5979.54±5.68a	5621.69±7.81b	5315.08±11.59c	4964.49±4.35d
Antosiyanin Muhafaza (%)	71.05±0.06a	66.80±0.09b	63.16±0.14c	58.99±0.05d
Toplam Fenolik Madde (mg GAE /kg)	21836.65±181.88a	21235.45±368.64b	12445.48±9.07c	10403.03±62.22d
Ekstrakte Edilebilir Fraksiyon (mg GAE /kg)	19170.27±106.50a	18683.06±352.80b	10741.68±9.51c	8890.82±54.84d
Hidroliz Edilebilir Fraksiyon (mg GAE /kg)	2666.38±132.05a	2552.38±35.37a	1703.80±0.44b	1512.20±10.29c
Biyoalınabilir Fraksiyon (mg GAE /kg)	18566.85±515.71a	16280.06±183.93b	8712.10±84.35c	6987.83±22.09d
Biyoalınabilir Toplam Fenolik Madde (%)	85.03±2.45a	76.68±1.19b	70.00±0.66c	67.17±0.20c
Antioksidan Kapasite (DPPH; μ mol TE /g)	60.81±0.35a	59.97±0.54a	58.49±0.90b	56.43±0.08c
Antioksidan Kapasite (CUPRAC; μ mol TE /g)	88.89±4.12a	81.48±0.69b	75.78±1.21c	72.77±0.73c

Aynı satırda yer alan farklı harfler sonuçların Fisher’s LSD testine göre istatistiksel olarak farklı olduğunu göstermektedir ($p \leq 0.01$).

Çizelge 4.20. % 80 maltodekstrin içeren mikroenkapsüle ürünün depolama süresince biyoaktif özelliklerindeki değişimler

	20E:80 MD			
	0.AY	4.AY	8.AY	12.AY
Toplam Antosiyanin Miktarı (mg cyn-3glu /kg)	4319.98±6.95a	4119.30±3.75b	3807.20±7.65c	3586.67±8.21
Antosiyanin Muhafaza (%)	78.01±0.13a	74.39±0.07b	68.75±0.14c	64.77±0.15d
Toplam Fenolik Madde (mg GAE /kg)	19454.38±371.84a	17664.44±177.84b	12472.14±29.12c	8921.18±11.19d
Ekstrakte Edilebilir Fraksiyon (mg GAE /kg)	16613.80±411.32a	14950.33±185.32b	10749.55±27.37c	7423.64±19.20d
Hidroliz Edilebilir Fraksiyon (mg GAE /kg)	2840.59±39.49a	2714.10±29.53b	1722.59±1.75c	1497.54±10.02d
Biyoalınabilir Fraksiyon (mg GAE /kg)	16946.95±241.70a	15349.70±161.38b	10239.63±38.67c	7014.68±13.13d
Biyoalınabilir Toplam Fenolik Madde (%)	87.12±0.70	86.91±1.38	82.10±0.39	78.63±0.16
Antioksidan Kapasite (DPPH; µmol TE /g)	59.15±0.044a	58.32±0.0016b	58.21±0.035c	57.89±0.01d
Antioksidan Kapasite (CUPRAC; µmol TE /g)	59.58±0.90a	58.13±1.05a	47.71±0.25b	44.67±0.12c

Aynı satırda yer alan farklı harfler sonuçların Fisher's LSD testine göre istatistiksel olarak farklı olduğunu göstermektedir ($p \leq 0.01$).

Çizelge 4.21. % 90 maltodekstrin içeren mikroenkapsüle ürünün depolama süresince biyoaktif özelliklerindeki değişimler

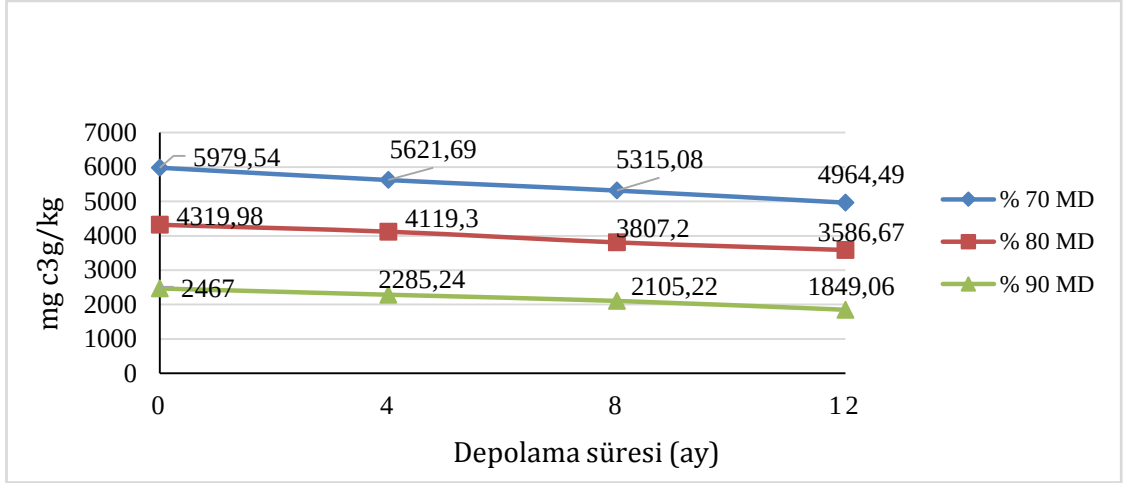
	10E: 90MD			
	0.AY	4.AY	8.AY	12.AY
Toplam Antosiyanin Miktarı (mg cyn-3glu /kg)	2467.0±5.17a	2285.24±5.63b	2105.22±7.32c	1849.06±8.35d
Antosiyanin Muhafaza (%)	90.41±0.19a	83.75±0.21b	77.15±0.27c	67.77±0.31d
Toplam Fenolik Madde (mg GAE /kg)	16813.66±447.21a	15168.94±250.79b	11756.43±3.18c	8751.86±30.24d
Ekstrakte Edilebilir Fraksiyon (mg GAE /kg)	13967.11±440.32a	12448.83±225.22b	10113.71±1.31c	7216.10±10.62d
Hidroliz Edilebilir Fraksiyon (mg GAE /kg)	2846.55±19.26a	2720.11±75.88b	1642.72±1.8c	1535.77±26.35d
Biyoalınabilir Fraksiyon (mg GAE /kg)	15707.95±428.85ab	13696.27±65.06b	10145.66±45.24 ^c	7039.06±32.75d
Biyoalınabilir Toplam Fenolik Madde (%)	93.45±2.63a	92.11±1.74a	86.30±0.40b	80.43±0.51c
Antioksidan Kapasite (DPPH; µmol TE /g)	58.07±0.07a	57.61±0.23a	56.52±0.04b	55.76±0.54c
Antioksidan Kapasite (CUPRAC; µmol TE /g)	36.15±3.42a	37.72±0.20a	28.36±0.70b	25.16±0.16b

Aynı satırda yer alan farklı harfler sonuçların Fisher's LSD testine göre istatistiksel olarak farklı olduğunu göstermektedir ($p \leq 0.01$).

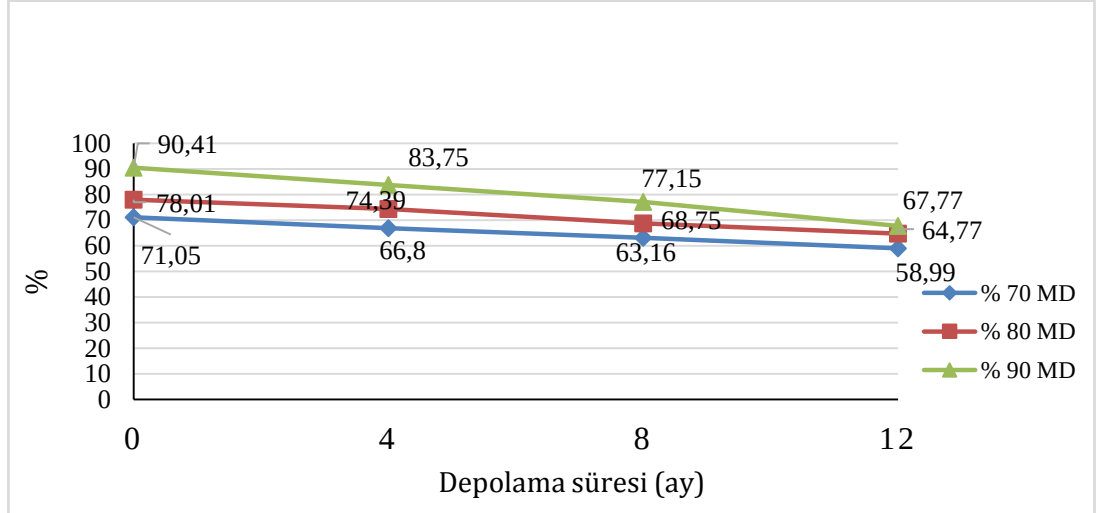
Literatürde depolama sıcaklığı ve süresinin püskürterek kurutulmuş toz ürünlerin fenolik bileşik kompozisyonu ve miktarları üzerine direkt etkileri bulunduğu belirtilmiştir. Önceki çalışmalarda depolama sıcaklığı artışının Çin kocayemişi tozlarının (Cheng ve ark. 2017; Fang ve Bhandari 2011) ve vişne suyu tozlarının (Zoric ve ark. 2017) fenolik bileşik miktarlarını azalttığı ifade edilmiştir. Ayrıca Ferrari ve ark. (2013) ve Zoric ve ark. (2014; 2016) sıcaklık uygulamasının ve depolama sıcaklığının antosiyanin stabilitesinde en etkili faktör olduğunu ve antosiyanin pigmentlerinin sıcaklığa karşı oldukça hassas bileşikler olduğu için sıcaklık artışının daha hızlı antosiyanin degradasyonuna sebep olduğunu belirtmişlerdir. Antosiyanin stabilitesi ve depolama sıcaklığı arasındaki bu ters etki açai pulpunun antosiyanin stabilitesini inceledikleri çalışmada 20 °C’de depolanan örneklerin 4 °C’de depolanan örneklerle kıyasla antosiyanin degradasyonlarının 3.5 kat daha fazla olduğunu tespit eden Pacheco-Palencia ve ark. (2007), 25 °C’de depolanan siyah havuç mikrokapsüllerinin 4 °C’de depolanan örneklerle göre antosiyanin pigmentleri degradasyonunun 3 kat daha fazla olduğunu bildiren Ersus ve Yurdagel (2007) ve 35 °C’de depolanan açai suyu tozlarının antosiyanin degradasyonunun 25 °C’de depolanan ürünlere göre daha fazla olduğunu belirten Tonon ve ark. (2010) ve daha birçok araştırmacı tarafından rapor edilmiştir.

4.5.1. Depolama süresince mikrokapsüle ürünlerin toplam antosiyanin miktarları ve antosiyanin muhafaza stabiliteleri

Şekil 4.22 ve Şekil 4.23’ de farklı oranlarda maltodekstrin ile kaplanarak üretilen mikrokapsüle ürünlerin toplam antosiyanin miktarlarına ve antosiyanin muhafaza oranlarına ait depolama stabiliteleri görülmektedir.



Şekil 4.22. Farklı oranlarda maltodekstrin içeren mikroenkapsüle ürünlerin depolama süresince toplam antosiyanin içeriklerindeki değişim



Şekil 4.23. Farklı oranlarda maltodekstrin içeren mikroenkapsüle ürünlerin depolama süresince antosiyanin muhafaza oranlarındaki değişim

Mikroenkapsüle ürünlerden başlangıç toplam antosiyanin miktarı en yüksek olan (5979.54 mg/kg) % 70 kaplama maddesi içeren toz ürünün 12 ay süresince antosiyanin içeriğinde azalma meydana geldiği ve antosiyanin miktarında meydana gelen bu değişimin istatistiksel olarak önemli olduğu görülmüştür ($p \leq 0.01$). Başlangıç antosiyanin içeriği 5979.54 mg/kg olan ürün 4. ayda 5621.69 mg/kg, 8. ayda 5315.08 mg/kg, 12. ayda 4964.49 mg/kg olarak ölçülmüş ve depolama süresi sonunda %16.98 toplam antosiyanin bileşik kaybı olduğu tespit edilmiştir. Kurutma sonrası %71.05'i muhafaza edilen toplam antosiyanin miktarının depolama süresi boyunca azaldığı ve 12. ay sonunda bu oranın %

58.99'a düştüğü, toplam antosiyanin bileşiklerinin 12 ay depolama sonunda % 83.02' sinin korunduğu ve antosiyanin muhafazasında meydana gelen azalmanın istatistiksel olarak önemli olduğu belirlenmiştir ($p \leq 0.01$).

Başlangıç antosiyanin içeriği 4319.98 olan %80 maltodekstrin ile kaplanarak üretilen mikroenkapsüle ürünün antosiyanin miktarının depolama süresince düştüğü ve bu değişimin istatistiksel olarak önemli olduğu saptanmıştır ($p \leq 0.01$). Toz ürünün antosiyanin içeriğinin 4. ayda 4119.30mg/kg'a, 8. ayda 3807.20 mg/kg'a, 12. ayda 3586.67 mg/kg'a düştüğü gözlenmiş ve depolama sonunda %16.97' lik toplam antosiyanin kaybı olduğu tespit edilmiştir. Kurutma sonrası antosiyanin muhafaza oranı % 78.01 olarak tespit edilen toplam antosiyanin miktarının depolama süresi boyunca giderek azaldığı ve 12. ay sonunda bu oranın % 64.77'ye düştüğü, toplam antosiyanin bileşiklerinin 12 ay depolama sonunda % 83.07' lik kısmının korunduğu ve antosiyanin muhafazasında meydana gelen azalmanın istatistiksel olarak önemli olduğu belirlenmiştir ($p \leq 0.01$).tespit edilmiştir.

Püskürtmeli kurutma sonrası başlangıç antosiyanin içeriği 2467.0 olan % 90 maltodekstrin ile kaplanarak üretilen ürünün antosiyanin miktarının depolama süresince düştüğü ve bu değişimin istatistiksel olarak önemli olduğu görölmüştür ($p \leq 0.01$). Toz ürünün antosiyanin içeriğinin 4. ayda 2285.24mg/kg'a, 8. ayda 2105.22 mg/kg'a, 12. ayda 1849.06 mg/kg'a düştüğü gözlenmiş ve depolama sonunda % 25.05' lik toplam antosiyanin kaybı olduğu tespit edilmiştir. Kurutma sonrası antosiyanin muhafazası % 90.41 olarak en yüksek oranda tespit edilmesine rağmen %90 maltodekstrin içeren ürünün toplam antosiyanin miktarının depolama süresi boyunca giderek azaldığı ve 12 ay depolama sonunda % 74.95 oranında en düşük düzeyde korunduğu tespit edilmiştir.

Mevcut araştırma bulgularına zıt olarak Wyspianska ve ark. (2017) alıç meyvesi kabuğu ekstraktından elde edilen prosiyanidinlerin maltodekstrin ile çekirdek:duvar materyali 1:1 ve 1:3 oranlarında kaplanması ile üretilen mikrokapsüllerin depolama stabiliteilerini inceledikleri çalışmada toz ürünlerin 20 °C de 12 ay depolanmasında procyanidin degradasyonun gözlendiğini fakat püskürtmeli kurutmada kullanılan kaplama ajanı miktarı arttıkça depolama süresince kayıpların azaldığını tespit etmişlerdir.

Antosiyanin bileşiklerinin diğer fenolik bileşiklere göre daha hassas oldukları belirtilmesine rağmen, çalışmamızın sonuçları depolama boyunca ürünlerin toplam antosiyanin stabilitesinin toplam fenolik bileşik stabilitelerinden daha iyi olduğunu göstermiştir. Fang ve ark. (2011) Çin kocayemiş meyve suyu polifenollerini DE:10 olan maltodekstrin ile kaplayarak püskürtmeli kurutucu yöntemiyle ürettikleri mikroenkapsüllerin 6 ay boyunca farklı sıcaklık (4 °C, 25 °C ve 40 °C)' ta antosiyanin stabilitelerini inceledikleri araştırmada, mevcut araştırma bulgularından farklı olarak toz ürünlerin fenolik madde stabilitelerinin antosiyanin stabilitesinden daha iyi olduğunu ve ürünlerin toplam antosiyanin içeriklerinin depolama süresi boyunca azaldığını saptamışlardır. Ayrıca yüksek depolama sıcaklığında daha düşük antosiyanin muhafaza ile karşılaşıldığını ve Çin kocayemiş meyvesinin antosiyanin muhafazasının 6 ay depolama sonunda 4 °C' de % 73-93, 25 °C' de % 63-91, 40 °C' de ise % 6-91 arasında olduğunu belirtmişlerdir.

Mevcut araştırma bulgularına paralel olarak, siyah frenk üzümü fenolik bileşenlerinin enkapsülasyonu üzerine yapılan başka bir çalışmada Bakowska-Barczak ve Kolodziejczyk (2011) kaplama ajanı olarak maltodekstrin kullanımının daha yüksek antosiyanin ve polifenol koruması sağladığını, püskürterek kurutulmuş toz ürünlerin 8 °C' de 12 ay depolama sonunda toplam antosiyanin muhafazasının % 65-84, 25 °C' de 12 ay depolama sonunda ise % 76-68 arasında olduğunu tespit etmişlerdir. Her iki sıcaklıkta toz ürünlerin yüksek depolama stabilitesine sahip olduğunu ve insan sağlığı için faydalı biyoaktif bileşikleri içeren siyah frenk üzümü polifenol mikroenkapsüllerinin fonksiyonel gıdaların bileşiminde umut vaad eden gıda katkı maddesi olarak kullanılabileceğini belirtmişlerdir.

Depolama süresinin antosiyanin stabilitesi üzerine tespit edilen negatif etkisi farklı meyveler kullanılarak yapılan diğer enkapsülasyon çalışmalarında birçok araştırmacı tarafından da gözlenmiştir. Ersus ve Yurdagel (2007) mikroenkapsüle siyah havuç pigmentlerinin stabilitelerini belirlemek için püskürterek kurutulmuş ürünleri 4 °C ve 25 °C' de depoladıkları çalışmada 25 °C' de 64 gün depolama sonunda antosiyanin kaybının % 33; 4 °C sıcaklıkta % 1 olduğunu ve yüksek hava giriş sıcaklığının (>160-180 °C) daha fazla antosiyanin kaybına yol açtığını, fakat DE:21 olan maltodekstrin kullanımı

durumunda kurutma prosesi sonunda toz ürünlerin en yüksek antosiyanin içeriğine sahip olduğunu belirtmişlerdir. Tonon ve ark. (2010) tarafından yapılan çalışmada acai meyvelerinin püskürterek kurutulmasında DE:10 ve DE:20 olan maltodekstrin kullanılmış ve ürünlerin antosiyanin stabilitesini 25 °C ve 35 °C depolama sıcaklıklarında 120 gün boyunca izlenmiştir. DE:10'nun en iyi pigment korunmasına sahip olduğunu ve toz ürünlerin 120 günlük depolama süresi boyunca antosiyanin miktarlarında azalma olduğunu tespit edilmiştir. Robert ve ark. (2010) nar suyu ve nar suyu etanol ekstraktını sırasıyla % 20.1-24.2 oranlarında maltodekstrin ile kaplayarak 153 °C optimum koşullarda püskürtmeli kurutucuda ürettikleri toz ürünlerin 60 °C'de 56 gün boyunca antosiyanin ve polifenol bileşikler açısından depolama stabilitesini incelemişlerdir. Depolama boyunca biyoaktif bileşiklerin degradasyon hızının çok düşük olduğu ve maltodekstrin ile kaplanan mikroenkapsüllerin polifenol ve antosiyanin koruma etkisinin çok iyi olduğu belirtilmiştir.

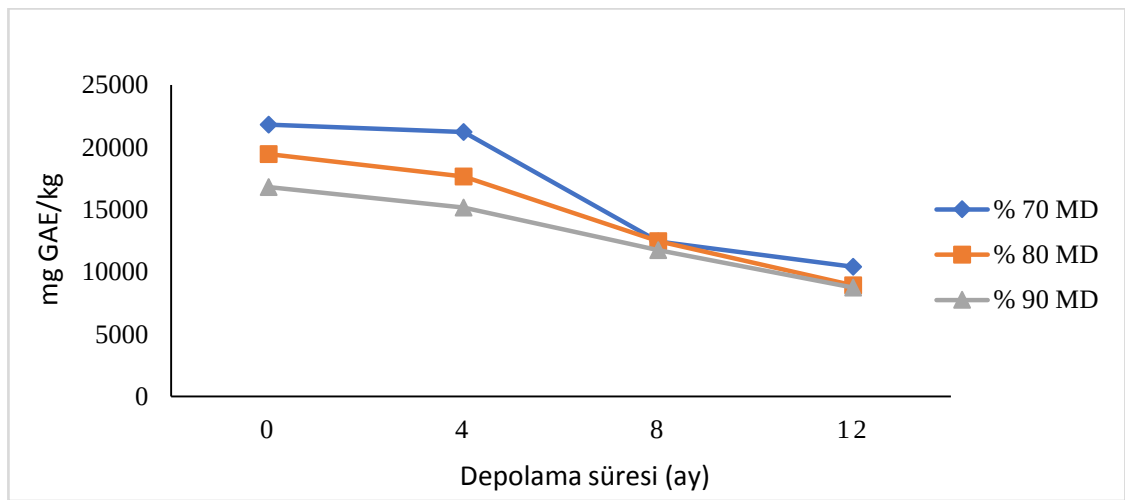
4.5.2. Depolama süresince mikroenkapsüle ürünlerin toplam fenolik madde ve biyoaktivite stabiliteeleri

% 70 maltodekstrin kullanılarak üretilen mikroenkapsüle ürünün kurutma sonrası 19170.27 mg/kg olarak tespit edilen ekstrakte edilebilir fraksiyondaki fenolik madde miktarının depolama süresince azaldığı ve 12. ay sonunda 8890.82 mg/kg'a kadar düştüğü ve ekstrakte edilebilir fraksiyondaki fenolik maddelerin % 46.38 oranında muhafaza edildiği belirlenmiştir. 2666.38 mg/kg olarak belirlenen başlangıç hidroliz edilebilir fraksiyondaki fenolik madde miktarının da benzer şekilde depolama süresince kademeli olarak azaldığı ve hidroliz edilebilir fraksiyondaki fenolik maddelerin % 56.71' inin korunduğu tespit edilmiştir. Ekstrakte edilebilir ve hidroliz edilebilir fraksiyonların toplamı olarak belirlenen toplam fenolik madde içeriğinin ise depolama süresi sonunda % 47.64' lük kısmının muhafaza edildiği görülmüştür.

% 80 maltodekstrin kullanılarak üretilen mikroenkapsüle toz ürün için ise püskürtmeli kurutma sonrası ekstrakte edilebilir ve hidrolize edilebilir fraksiyonların başlangıç miktarları sırasıyla 16613.80 mg/kg ve 2840.59 mg/kg olarak belirlenmiştir. Depolama süresince her iki fraksiyondaki fenolik madde miktarının giderek azaldığı ve bu azalmanın istatistiksel olarak önemli olduğu saptanmıştır ($p \leq 0.01$). Depolama süresi

sonunda ekstrakte ve hidroliz edilebilir fraksiyondaki fenolik madde miktarlarının sırasıyla 7423.64 mg/kg ve 1497.54 mg/kg'a düştüğü ve ekstrakte edilebilir fraksiyonda % 44.64, hidroliz edilebilir fraksiyonda ise % 52.72'lik koruma sağlandığı tespit edilmiştir. Başlangıç toplam fenolik madde miktarı 19454.38 mg/kg olarak belirlenen mikroenkapsüle ürünün toplam fenolik madde içeriğinin 12. ay sonunda 8921.18 mg/kg'a kadar düştüğü ve depolama süresince % 45.86'lık kısmının korunduğu tespit edilmiştir.

Mikroenkapsülasyon sonrası ekstrakte edilebilir fraksiyondaki fenolik madde miktarı 13967.11 mg/kg, hidroliz edilebilir fraksiyondaki fenolik madde miktarı 2846.55 mg/kg olarak ölçülen % 90 maltodekstrin kullanarak üretilen ürünün depolama boyunca fenolik madde miktarında istatistiksel olarak önemli azalma meydana geldiği ve 12. ay sonunda fenolik maddelerin sırasıyla 7216.10 mg/kg ve 1535.77 mg/kg'a kadar düştüğü, ekstrakte edilebilir fraksiyondaki fenolik madde miktarında % 51.67, hidroliz edilebilir fraksiyondaki fenolik madde miktarında % 53.95'lik muhaza sağlandığı tespit edilmiştir. %90 maltodekstrin içeren ürünün toplam fenolik madde içeriğinin depolama süresince azaldığı ve 16813.66 mg/kg (0. ay) dan 8751.86 mg/kg (12. ay) düştüğü saptanmış ve depolama boyunca toplam fenolik maddelerin % 52.05'lik oranda korunduğu gözlenmiştir. Şekil 4.24'te farklı oranlarda maltodekstrin ile kaplanarak üretilen mikroenkapsüle ürünlerin toplam fenolik bileşiklerinin depolama süresince değişimi verilmiştir.



Şekil 4.24. Farklı oranlarda maltodekstrin içeren mikroenkapsüle ürünlerin toplam fenolik madde miktarlarının depolama süresince değişimi

Depolama süresince toplam fenolik madde miktarındaki en yüksek muhafaza oranı %90 maltodekstrin ile kaplanan üründe gözlenmiştir. Sonuçlara göre yüksek oranda maltodekstrin kullanımının toplam fenolik madde miktarının depolama stabilitesini arttırdığı söylenebilir. Benzer sonuçlar, nar çekirdeği ekstraktını dört farklı tip maltodekstrin (DE:14-17, DE:18-20, DE:13-17 ve DE:16.5-19.5) ile kaplayarak 160 °C hava giriş sıcaklığında, ekstrakt: maltodekstrin oranları 1:1 ve 1:3 olan çalışma şartlarında püskürterek ürettikleri mikrokapsüllerin, 90 gün boyunca 4 °C’de depolamada toplam fenolik madde miktarları arasında istatistiksel olarak fark görülmediğini ve yüksek oranlardaki kaplama materyalinin mikroenkapsüllerde daha uzun depolama stabilitesi sağladığını rapor eden Çam ve ark. (2014) tarafından elde edilmiştir.

Bakowska-Barczak ve Kolodziejczyk (2011) siyah frenk üzümü polifenollerini maltodekstrin ile kaplayarak püskürterek kurutma yöntemiyle elde ettikleri ürünlerin stabilitesini inceledikleri çalışmada 12 ay depolama sonunda toz ürünlerin toplam polifenol muhafazalarının 8 °C’ de % 95-98 arasında değiştiğini ve 25 °C’ de ise % 89-92 arasında olduğunu tespit etmişlerdir. Bu değerler çalışmamızda elde edilen verilerden daha yüksektir.

Farklı meyveler kullanılarak yapılan enkapsülasyon çalışmalarında mikroenkapsüllerin toplam fenolik madde içerikleri depolama boyunca meydana gelen benzer azalma eğilimi birçok araştırmacı tarafından da teyit edilmiştir. Tonon ve ark. (2009) % 6 oranında dört farklı kaplama ajanı (DE:10 maltodekstrin, DE:20 maltodekstrin, gam arabik ve tapyoka nişastası) kullanarak püskürtmeli kurutucu ile ürettikleri acai meyvesi tozlarının stabilitesini inceledikleri çalışmada, 40 °C’ de 15 gün depolama süresi sonunda maltodekstrin ve gam arabik ile üretilen ürünlerin toplam fenolik madde içeriklerindeki muhafazasının en yüksek olduğunu; 40 °C de 15 gün depolama sonunda fenolik içerik DE: 10 maltodekstrin için 0. gün 137.96, 15.gün 137.45; DE:20 maltodekstrin için 0. Gün 135.42, 15.gün 135.63, mg GAE/g kuru toz olarak belirtmişlerdir.

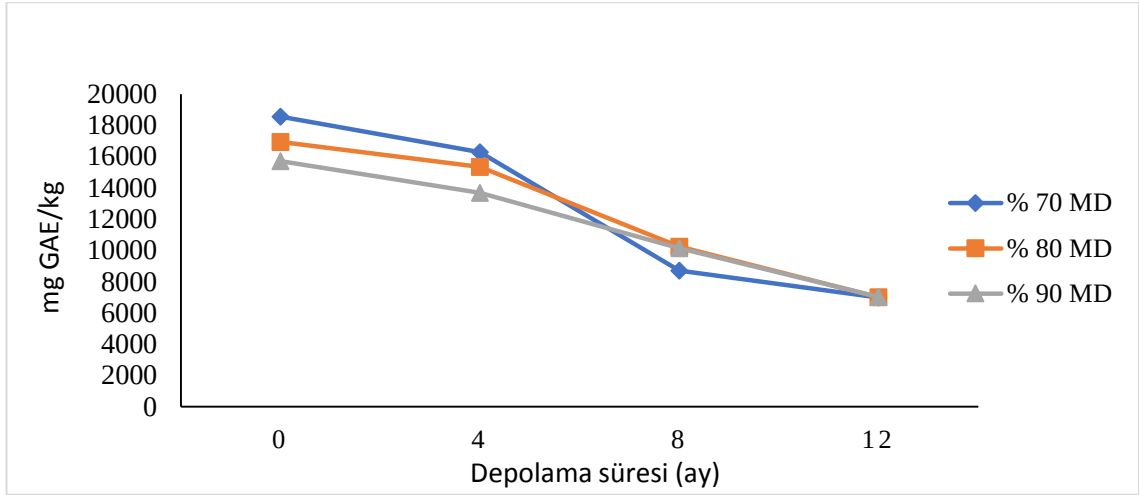
Fang ve Bhandari (2011) Çin kocayemiş tozlarının 6 ay boyunca 4, 25 ve 40 °C depolama sıcaklıklarında toplam polifenol stabilitesini inceledikleri araştırmada, püskürtmeli kurutma sonrası toplam fenolik madde muhafaza oranı % 96 olan ürünün 4°C 6 ay

depolama sonunda toplam fenolik madde miktarlarının % 6-8; 25 °C depolamada % 6-9 ve 40 °C depolamada % -37 arasında azaldığını, uzun depolama süreci boyunca ürünlerin toplam fenolik madde içeriklerinin azaldığını belirtmişlerdir.

Murugesan ve Orsat (2011) püskürtmeli kurutma için farklı hava giriş sıcaklıkları (70, 80, 90, 100, 110 ve 120 °C) ve 2 farklı besleme akış hızı oranı (180 ml/sa ve 300 ml/sa) belirledikleri çalışmada siyah mürver suyunu işlem koşullarını aspirasyon gaz akış hızı 35m³/sa, atomizasyon basıncı 5.5 bar olacak şekilde sabitleyerek enkapsüle etmişlerdir. 5 farklı kaplama materyali (soya protein tozu, izole edilmiş soya proteini, gam arabik, soya sütü tozu ve maltodekstrin) kullanılan çalışmada tüm kaplama materyalleri için, toplam katı madde: duvar materyali oranı 5:1, 5:2, 5:3, 5:4 ve 1:1 olacak şekilde hazırlanmıştır. Püskürtmeli kurutma sonrası elde edilen en iyi 3 toz ürün toplam fenolik madde stabilitesi açısından 3 farklı ambalaj malzemesinde (kağıt, polietilen, polietilen-vakum ambalaj) ve 3 farklı ortam koşulunda (20 °C ışıklı, 20 °C karanlık, 5 °C buzdolabı karanlık) 90 gün boyunca incelenmiştir. Depolama stabilitesi için maltodekstrin ile kaplanan ürünlerde toplam katı madde: duvar materyali oranı 5:4 olarak seçilmiştir. 3 farklı depolama ortamı içinde 5 °C buzdolabı koşullarında depolamanın toplam fenolik maddenin muhafazası ve toz ürünlerin fiziksel özellikleri için en iyi yöntem olduğu bildirmişlerdir. Depolama çalışması sonucu en düşük toplam fenolik madde kaybı nedeniyle maltodekstrinin en uygun duvar materyali olduğu sonucuna varılmıştır.

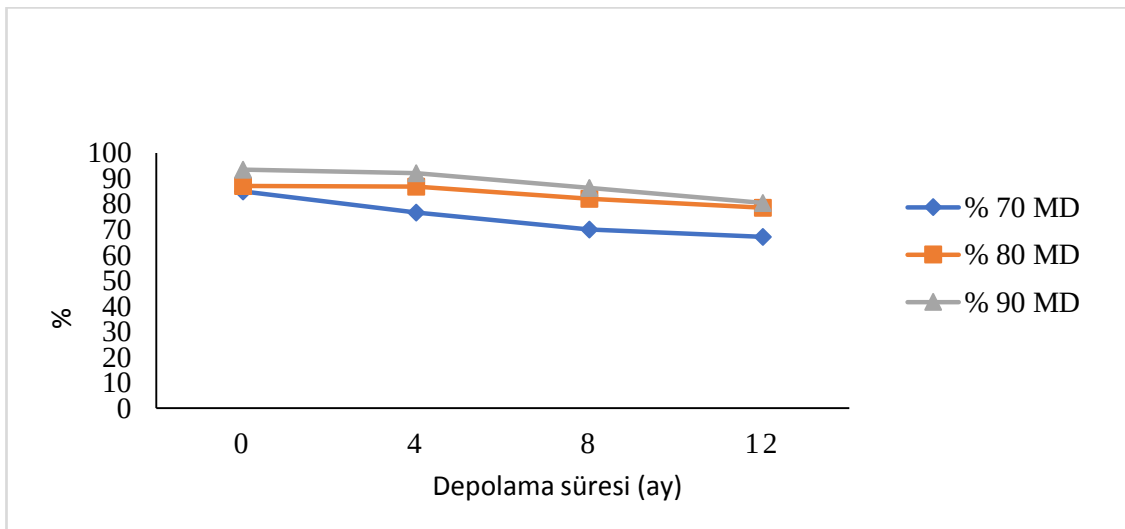
Şekil 4.25 ve Şekil 4.26'da farklı oranlarda maltodekstrin ile kaplanarak üretilen mikroenpsüle ürünlerin depolama süresince biyoalınabilir fraksiyondaki fenolik madde miktarı ve toplam fenolik maddenin % biyoalınabilirliklerindeki değişimler verilmiştir.

Kurutma sonrası % 70 maltodekstrin içeren ürünün biyoalınabilir fraksiyondaki fenolik madde miktarı ve buna bağlı olarak hesaplanan toplam fenolik maddenin % biyoalınabilirliğinin sırasıyla 18566.85 mg/kg ve % 85.03 olduğu, depolama süresi boyunca bu miktarların azaldığı ve 12. ay sonunda sırasıyla 6987.83 mg/kg ve % 67.17'ye kadar düştüğü, depolama süresi sonunda ürünün biyoalınabilir fraksiyondaki fenolik madde miktarı ve toplam fenolik maddenin % biyoalınabilirliğinin de % 37.64 ve % 79'luk koruma sağlandığı görülmüştür.



Şekil 4.25. Farklı oranlarda maltodekstrin içeren mikroenkapsüle ürünlerin biyoalınabilir fraksiyonundaki fenolik madde miktarının depolama süresince değişimi

% 80 maltodekstrin içeren ürünün biyoalınabilir fraksiyondaki fenolik madde miktarı ve toplam fenolik maddenin % biyoalınabilirliği 0. ayda sırasıyla 16946.95 mg/kg ve % 87.12 iken, depolama süresi boyunca bu miktarların azalmış ve 12. ay sonunda sırasıyla 7014.68 ve % 78.63 olarak belirlenmiştir. Depolama süresi sonunda ürünün biyoalınabilir fraksiyondaki fenolik madde miktarı ve toplam fenolik maddenin % biyoalınabilirlik değerlerinde % 41,40 ve % 90.25' lik koruma sağlandığı görülmüştür.

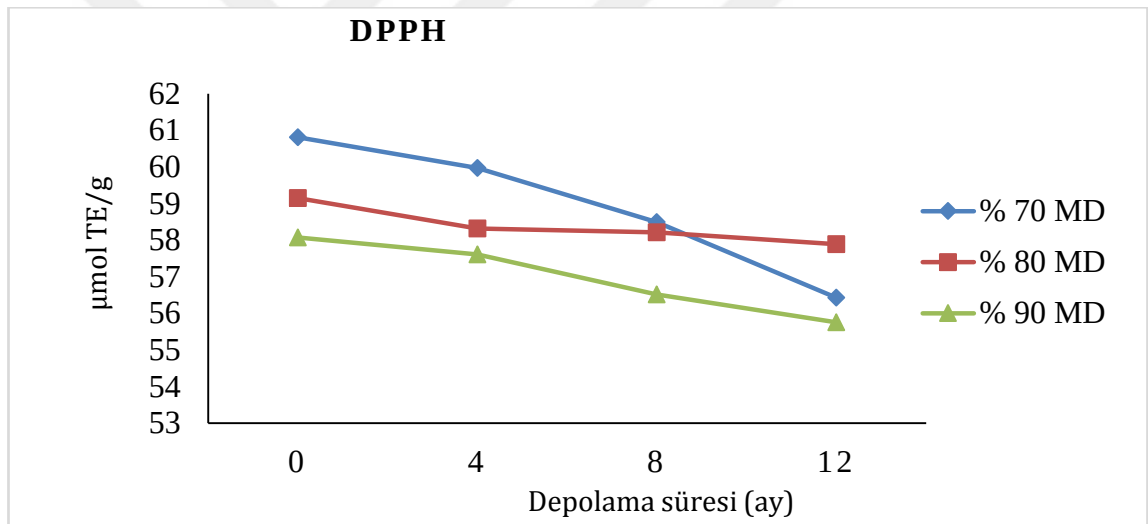


Şekil 4.26. Farklı oranlarda maltodekstrin içeren mikroenkapsüle ürünlerin toplam fenolik maddenin % biyoalınabilirliğinin depolama süresince değişimi

Püskürtmeli kurutma sonrası % 90 maltodekstrin içeren ürünün biyoalınabilir fraksiyondaki fenolik madde miktarı ve toplam fenolik maddenin % biyoalınabilirliği sırasıyla 13696.27 mg/kg ve % 93.45 den, depolama süresi boyunca azalmış ve depolama süresi sonunda ürünün biyoalınabilir fraksiyondaki fenolik madde miktarı % 44.82 ve toplam fenolik maddenin % biyoalınabilirliği % 86.07’ oranında korunmuştur.

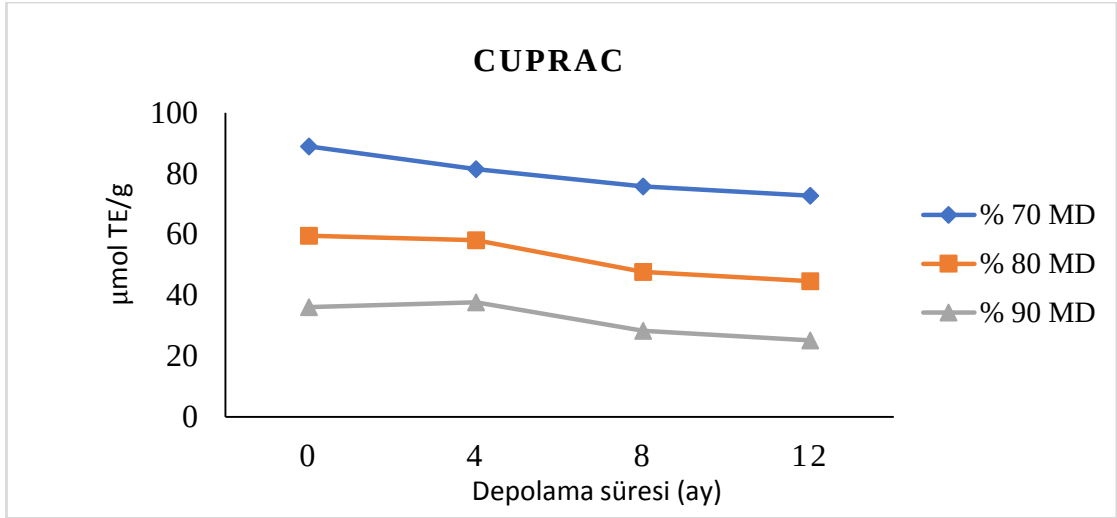
4.5.3. Depolama süresince mikroenkapsüle ürünlerin antioksidan kapasitelerinin stabilitesi

Şekil 4.27 ve Şekil 4.28’ de farklı oranlarda maltodekstrin ile kaplanarak üretilen mikroenkapsüle ürünlerin depolama süresince DPPH ve CUPRAC yöntemlerine göre antioksidan kapasitelerindeki değişimler görülmektedir.



Şekil 4.27. Farklı oranlarda maltodekstrin içeren mikroenkapsüle ürünlerin depolama süresince DPPH yöntemine göre antioksidan kapasitelerindeki değişimler

Elde edilen sonuçlara göre % 70 maltodekstrin içeren mikroenkapsüle üründe, kurutma sonrası belirlenen DPPH yöntemine göre belirlenen antioksidan kapasitenin 12 ay depolama süresince azaldığı; 0. ayda 60.81 $\mu\text{mol TE/g}$ olan değer 12. ay sonrasında 56.43 $\mu\text{mol TE/g}$ 'a düştüğü, ancak ürünün antioksidan kapasitesinin % 92.8 oranında korunduğu gözlenmiştir. CUPRAC yöntemine göre değerlendirildiğinde ise; kurutma sonrası 88.9 $\mu\text{mol TE/g}$ olarak belirlenen antioksidan kapasitenin 12 ay depolama süresi sonunda 72.77 $\mu\text{mol TE/g}$ 'a düştüğü ve depolama süresince antioksidan kapasitenin % 81.87 oranında korunduğu tespit edilmiştir.



Şekil 4.28. Farklı oranlarda maltodekstrin içeren mikroenkapsüle ürünlerin depolama süresince CUPRAC yöntemine göre antioksidan kapasitelerindeki değişimler

%80 maltodekstrin içeren örneğinin, kurutma sonrası belirlenen DPPH yöntemine göre antioksidan kapasitesi 12 ay depolama süresince azaldığı; 0. ayda 59.15 $\mu\text{mol TE/g}$ olan değer 12 ay sonrasında 57.89 $\mu\text{mol TE/g}$ 'a düştüğü ve bu yöntemle göre ürünün antioksidan kapasitesinin % 97.87 oranında korunduğu gözlenmiştir. Depolama süresince benzer azalma CUPRAC yöntemine göre de gerçekleşmiş olmasına rağmen CUPRAC yöntemine göre belirlenen azalma DPPH yönteminden daha yüksek olarak saptanmıştır. CUPRAC yöntemine göre 0. ayda 59.58 $\mu\text{mol TE/g}$ olarak belirlenen değer 12 ay depolama süresi sonunda 44.67 $\mu\text{mol TE/g}$ 'a düşmüş ve depolama süresince antioksidan kapasite % 74.97 oranında korunmuştur.

Mikroenkapsüle ürünlerden % 90 maltodekstrin içeren örnekte kurutma sonrası belirlenen DPPH ve CUPRAC yöntemlerine göre antioksidan kapasite 12 ay depolama süresince azaldığı ve sırasıyla; 0. ayda 58.07 $\mu\text{mol TE/g}$ ve 36.15 $\mu\text{mol TE/g}$ olan değerlerin 12 ay sonrasında 55.76 $\mu\text{mol TE/g}$ ve 25.16 $\mu\text{mol TE/g}$ 'a düştüğü saptanmıştır. Buna göre ürünün antioksidan kapasitesi % 96.02 (DPPH) ve % 69.6 (CUPRAC) oranında korunduğu tespit edilmiştir. Yöntemler arasında belirlenen bu farklılığın, DPPH ve CUPRAC yöntemlerinin antioksidan kapasiteyi oluşturan farklı bileşenlere duyarlılık göstermesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Mikroenkapsüle ürünlerin antioksidan kapasitelerindeki depolama süresince meydana gelen azalma, depolama periyodu boyunca fenolik bileşenlerde ve antosiyaninlerde oluşan kayıplar ile ilişkilendirilmiştir. Literatürde yer alan birçok çalışmada benzer gözlemler elde edilmiştir. Tonon ve ark. (2009) tarafından yapılan araştırmada 4 farklı kaplama ajanı (DE:10 maltodekstrin, DE:20 maltodekstrin, gam arabik ve tapyoka nişastası) kullanarak püskürtmeli kurutucu ile ürettikleri acai meyvesi tozlarının 40 °C 15 gün süre depolama sonunda maltodekstrin ve gam arabik ile üretilen ürünlerin ORAC yöntemine göre antioksidan kapasitesinin en yüksek olduğu, 40 °C de 15 gün depolama sonunda DE:10 maltodekstrin için 0. Gün 2376.29, 15. Gün 2387.74 $\mu\text{mol TE /g}$ kuru toz; DE:20 maltodekstrin için 0. Gün 2390.46, 15.gün 2355.97 $\mu\text{mol TE /g}$ kuru toz olarak belirlenmiştir. Tonon ve ark. (2010) yaptıkları başka bir araştırmada acai meyvelerinin püskürterek kurutulmasında DE:10 ve DE:20 olan maltodekstrin kullanılmış ve ürünlerin antioksidan kapasitesi 25 °C ve 35 °C depolama sıcaklıklarında 120 gün boyunca izlenmiştir. Maltodekstrin 10 DE' nin en yüksek antioksidan kapasiteye (DPPH) sahip olduğu, ancak ürünlerin 120 günlük depolama süresi boyunca antioksidan kapasitelerinde azalma olduğu tespit edilmiştir.

Fang ve ark. (2011) Çin kocayemiş meyvesi suyunu DE:10 olan maltodekstrin ile kaplayarak püskürtmeli kurutucuda toz ürün haline getirdikleri mikroenkapsüllerin 6 ay boyunca 4 °C, 25 °C ve 40 °C sıcaklıklıklarda antioksidan kapasitesini inceledikleri çalışmada, tüm sıcaklıklarda depolama süresi uzadıkça ürünlerin antioksidan kapasite değerlerinin azaldığını rapor etmişlerdir.

Zoric ve ark. (2017) kaplama maddesi olarak maltodekstrin kullanarak vişne suyundan ürettikleri püskürterek kurutulmuş toz ürünlerin 4 °C depolama sıcaklığında 0-3-6-9 ve 12. aylarda antioksidan kapasite stabilitelerini inceledikleri araştırmada, ürünlerin DPPH yöntemine göre antioksidan kapasitelerinin değerlerinin depolama süresi arttıkça azaldığını, antioksidan kapasite değerlerinde meydana gelen azalmanın depolama boyunca fenolik bileşiklerin azalmasından kaynaklanabileceğini ifade etmişlerdir. Tüm bu çalışmalar, mevcut araştırma sonuçları ile uyumlu olarak depolama süresinin biyoaktif bileşiklerin korunması için çok önemli bir faktör olduğunu ve uzun depolama süresinin

püskürterek kurutulmuş ürünlerin antioksidan kapasite değerlerinde azalmaya neden olduğunu göstermiştir.

4.5.4. Depolama süresince mikroenkapsüle ürünlerin fenolik bileşiklerinin stabilitesi

12 ay boyunca 4 °C’de depolanan ve farklı oranlarda maltodekstrin içeren mikroenkapsüle ürünlerin 0. 4. 8. ve 12. aylardaki antosiyanin, flavanol, fenolik asit ve flavonol glikozit bileşik içerikleri Çizelge 4.22, Çizelge 4.23 ve Çizelge 4.24’te verilmiştir. Elde edilen ürünlerde incelenen fenolik bileşik konsantrasyonlarının depolama süresi boyunca istatistiksel olarak azaldığı görülmüştür ($p \leq 0.01$).

Toplam antosiyanin miktarı açısından değerlendirildiğinde, % 70, % 80 ve % 90 maltodekstrin içeren ürünlerin sırasıyla kurutma sonrası, 5606.29 mg/kg, 4186.48 mg/kg ve 2458.69 mg/kg toplam antosiyanin içeriğinin depolama sonunda, 4560.42 mg/kg, 2842.45 mg/kg, 1446.50 mg/kg’a düştüğü ve depolama süresi sonunda sırasıyla % 18.66, 32.1 ve 41.6 oranında bir kayıp meydana geldiği görülmüştür. İncelenen fenolik bileşikler içerisinde major grup olarak belirlenen antosiyaninler cyanidin 3 glucoside, cyanidin 3 rutinoside, cyanidin 3 galactoside, cyanidin chloride, delphinidin 3-o-rutinoside, delphinidin 3-O-glucoside ve pelargonidin chloride bileşiklerinden oluşmaktadır ve her bir antosiyanin bileşiğinin depolama stabilitesi diğerinden farklı olduğu tespit edilmiştir. Antosiyanin sınıfının major pigmentleri olarak belirlenen cyanidin chloride, delphinidin 3-o-rutinoside, cyanidin 3 rutinoside ve pelargonidin chloride’in depolama boyunca muhafaza oranlarının farklı oranda maltodekstrin içeren ürünlerde sırasıyla % 55.17-80.04, % 55.37-79.84, % 68.68-79.33 ve % 65.05-85.15 aralığında değiştiği saptanmıştır. Nikkhah ve ark. (2007) ve Mazza ve Manitiati 1993, bazı antosiyaninlerin molekül yapılarına bağlı olarak diğerlerinden daha kararlı olduğunu belirtmişlerdir.

Şekil 4.29’da farklı oranlarda maltodekstrin ile kaplanarak üretilen mikroenkapsüle ürünlerin toplam antosiyanin bileşik içeriklerine ait depolama stabilitesi grafiği verilmiştir. Şekil 4.30, Şekil 4.31 ve Şekil 4.32’de sırasıyla %70, 80 ve 90 oranlarında maltodekstrin içeren ürünlerin antosiyanin bileşik profillerine ait depolama stabiliteleri görülmektedir.

Çizelge 4.22. %70 maltodestrin içeren mikroenkapsüle ürünün fenolik bileşiklerinin depolama stabilitesi

BİLEŞİK (mg/kg)	70 MD			
	0.AY	4.AY	8.AY	12.AY
Cyanidin 3 glucoside	77.90±0.76a	65.13±6.12b	64.96±6.13b	64.26±3.87b
Cyanidin 3-O sambubioside	TE	TE	TE	TE
Cyanidin 3 rutinoside	1055.07±4.19a	999.79±26.92ab	942.35±15.98bc	902.27±80.26c
Cyanidin 3 galactoside	73.64±0.81a	59.28±4.24b	59.16±3.94b	59.05±5.74b
Cyanidin 3.5-di-O-glucoside	1467.01±11.28a	1372.26±31.20b	1257.36±9.04c	1174.23±106.25c
Delphinidin 3-O- rutinoside	1274.19±9.26a	1190.32±28.75b	1085.69±12.33c	1017.30±93.68c
Delphinidin 3-O-β-D-glu.	472.80±1.88a	417.36±9.99b	405.32±10.16b	401.83±33.77b
Pelargonidin 3.5-di-O-gluc.	1185.66 ±6.94a	1119.71±33.14ab	1080.36±21.28b	940.62±87.61c
Pelargonidin 3-O-rutinoside	TE	TE	TE	TE
Peonidin 3-O rutinoside	TE	TE	TE	TE
Peonidin 3-O- glucoside	TE	TE	TE	TE
Petunidin 3-O-glucoside	TE	TE	TE	TE
Malvidin 3-O-glucoside	TE	TE	TE	TE
TOPLAM ANTOSİYANİN	5606.29	5223.85	4895.20	4560.42
Catechin	9.71±0.08a	9.12±0.11b	6.36±0.08c	2.37±0.07d
Epigallaocatechin	34.95±0.50a	34.02±0.45b	33.52±0.41b	10.71±0.0c9
Epicatechin	5.43±0.06a	4.98±0.12b	4.19±0.02c	1.38±0.05d
Epigallocatechin gallate	TE	TE	TE	TE
Epicatechin gallate	TE	TE	TE	TE
TOPLAM FLAVANOL	50.09	48.12	44.07	14.46
Chlorogenic acid	0.12±0.02a	0.11±0.02a	0.105±0.002a	0.05±0.02b
Salicylic acid	TE	TE	TE	TE
Gentisic acid	1.51±0.05a	1.38±0.09b	1.15±0.04c	0.41±0.04d
4 hydroxy benzoic acid	4.48±0.03a	4.48±0.10a	3.82±0.05b	1.10±0.08c
Ellagic acid	3.94±0.50a	3.31±0.25b	2.55±0.12c	1.81±0.12d
Caffeic acid	0.178±0.004a	0.135±0.021b	0.09±0.018c	0.027±0.001d
Vanillic acid	6.78±0.03a	5.99±0.06b	5.69±0.04c	5.19±0.04d
Gallic acid	3.41±0.03a	3.38±0.14a	2.88±0.04b	0.93±0.26c
Protocatechuic acid	1.48±0.22a	1.35±0.18a	0.68±0.03b	0.17±0.05c
P-Cumaric acid	1.05±0.03a	1.05±0.06a	0.97±0.02b	0.02±0.02c
TOPLAM FENOLİK ASİT	22.95	21.19	17.94	9.71
Myricetin 3-O-glucoside	20.51±0.15a	19.22±0.13b	17.85±0.05c	10.94±0.13d
Myricetin 3-O-galactoside	TE	TE	TE	TE
Myricetin 3-O-rhamnoside	2.37±0.05a	2.36±0.06a	2.08±0.03b	1.00±0.02c
Quercetin 3-glucoside	TE	TE	TE	TE
Quercetin 3-D-galactoside	TE	TE	TE	TE
Quercetin hydrate	TE	TE	TE	TE
Quercetin 3-O-rhamnoside	0.54±0.02a	0.49±0.06a	0.423±0.005b	0.213±0.006c
Quercetin 3-D-xyloside	TE	TE	TE	TE
Quercetin-3-O-rut. hydrate	36.49±0.36a	35.26±0.28b	28.65±0.03c	16.02±0.36d
Isorhamnetin	TE	TE	TE	TE
Isorhamnetin 3-O-rutinoside	43.32±0.55a	41.28±0.24b	38.26±0.18c	22.77±0.50d
Isorhamnetin 3-O- glucoside	TE	TE	TE	TE
Syringetin 3 glucoside	1.24±0.02a	1.23±0.06a	0.76±0.02b	0.40±0.01c
Kaempferol	TE	TE	TE	TE
Kaempferol 3-B-D gluc.	TE	TE	TE	TE
Kaempferol 3-O galactoside	2.24±0.09a	1.82±0.09b	1.66±0.03c	0.88±0.01d
Kaempferol 3-B-D rutinoside	5.48±0.18a	5.13±0.07b	2.62±0.03c	2.26±0.05d
TOPLAM FLAVONOL				
GLİKOZİT	112.19	106.79	92.30	54.48
TOPLAM FENOLİK BİLEŞİK	5791.52	5399.95	5049.51	4639.07

TE: Tespit edilemedi. Aynı satırda yer alan farklı harfler sonuçların Fisher's LSD testine göre istatistiksel olarak farklı olduğunu göstermektedir (p≤0.01).

Çizelge 4.23. %80 maltodestrin içeren mikroenkapsüle ürünün fenolik bileşiklerinin depolama stabilitesi

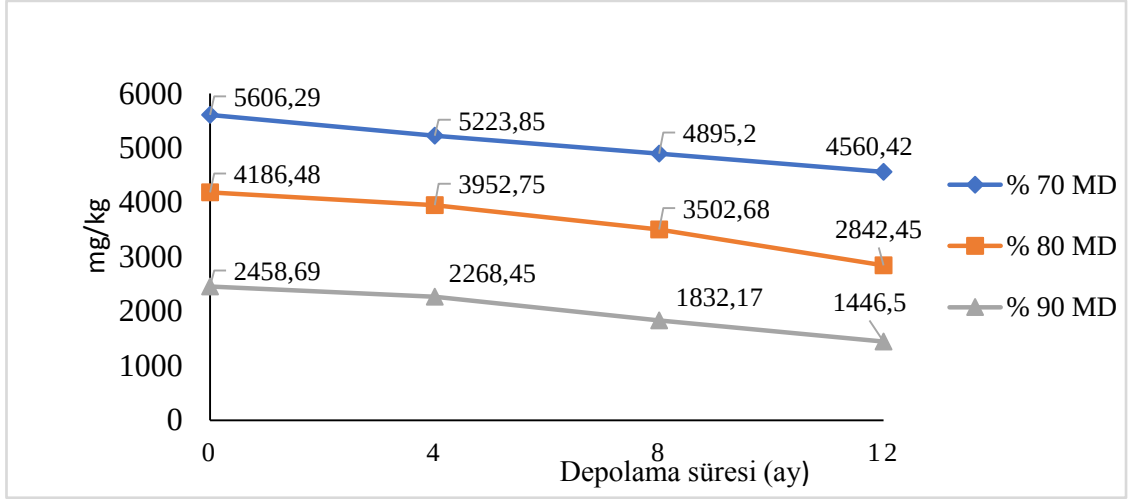
BİLEŞİK (mg/kg)	80 MD			
	0.AY	4.AY	8.AY	12.AY
Cyanidin 3 glucoside	45.01±0.74a	38.06±1.33b	34.10±2.57b	29.67±4.19c
Cyanidin 3-O sambubioside	TE	TE	TE	TE
Cyanidin 3 rutinoside	800.57±6.02a	769.02±11.65b	680.16±7.55c	585.18±25.80d
Cyanidin 3 galactoside	38.63±0.87a	31.22±1.44b	27.10±0.80c	22.08±4.49d
Cyanidin 3.5-di-O-glucoside	1122.84±9.75a	1059.53±14.45b	910.25±7.59c	729.28±35.46d
Delphinidin 3-O- rutinoside	972.23±7.50a	918.54±14.68b	860.47±6.86c	632.02±30.73d
Delphinidin 3-O-β-D-glu.	349.28±2.04a	316.23±5.01b	280.24±5.24c	255.04±13.10d
Pelargonidin 3.5-di-O-gluc.	857.92±8.82a	820.14±17.57b	710.36±6.91c	589.18±28.91d
Pelargonidin 3-O-rutinoside	TE	TE	TE	TE
Peonidin 3-O rutinoside	TE	TE	TE	TE
Peonidin 3-O- glucoside	TE	TE	TE	TE
Petunidin 3-O-glucoside	TE	TE	TE	TE
Malvidin 3-O-glucoside	TE	TE	TE	TE
TOPLAM ANTOSİYANİN	4186.48	3952.75	3502.68	2842.45
Catechin	8.00±0.12a	7.96±0.09a	7.74±0.16b	3.11±0.10c
Epigallaocatechin	30.32±0.38a	29.55±0.76a	24.41±0.96b	13.19±0.19c
Epicatechin	4.54±0.05a	4.49±0.02ab	4.42±0.09b	1.90±0.07c
Epigallocatechin gallate	TE	TE	TE	TE
Epicatechin gallate	TE	TE	TE	TE
TOPLAM FLAVANOL	42.86	42.0	36.57	18.20
Chlorogenic acid	TE	TE	TE	TE
Salicylic acid	TE	TE	TE	TE
Gentisic acid	0.95±0.05a	0.83±0.05b	0.804±0.004b	0.19±0.02c
4 hydroxy benzoic acid	2.96±0.13a	2.79±0.23a	2.23±0.03b	0.72±0.04c
Ellagic acid	2.57±0.23a	2.22±0.26b	1.78±0.06c	0.96±0.09d
Caffeic acid	TE	TE	TE	TE
Vanillic acid	4.99±0.17a	4.32±0.06b	4.17±0.07bc	4.02±0.17c
Gallic acid	1.70±0.04a	1.62±0.04ab	1.58±0.07b	0.53±0.05c
Protocatechuic acid	1.53±0.04a	1.27±0.12b	0.89±0.01c	0.22±0.06d
P-Cumaric acid	0.77±0.03a	0.75±0.04a	0.668±0.004b	0.38±0.03c
TOPLAM FENOLİK ASİT	15.47	13.80	12.12	7.02
Myricetin 3-O-glucoside	14.97±0.28a	14.29±0.11b	14.15±0.03b	7.54±0.14c
Myricetin 3-O-galactoside	TE	TE	TE	TE
Myricetin 3-O-rhamnoside	1.38±0.05a	1.20±0.09b	1.06±0.02c	0.55±0.01d
Quercetin 3-glucoside	TE	TE	TE	TE
Quercetin 3-D-galactoside	TE	TE	TE	TE
Quercetin hydrate	TE	TE	TE	TE
Quercetin 3-O-rhamnoside	0.320±0.006a	0.257±0.014b	0.250±0.008b	0.109±0.005c
Quercetin 3-D-xyloside	TE	TE	TE	TE
Quercetin-3-O-rut. hydrate	26.26±0.49a	25.21±0.28b	21.60±0.02c	11.66±0.32d
Isorhamnetin	TE	TE	TE	TE
Isorhamnetin 3-O-rutinoside	37.63±0.46a	35.07±0.56b	32.67±0.36c	15.43±0.62d
Isorhamnetin 3-O- glucoside	TE	TE	TE	TE
Syringetin 3 glucoside	1.18±0.01a	1.17±0.05a	0.77±0.01b	0.22±0.04c
Kaempferol	TE	TE	TE	TE
Kaempferol 3-B-D gluc.	TE	TE	TE	TE
Kaempferol 3-O galactoside	1.54±0.06a	1.41±0.06b	1.07±0.05c	0.62±0.04d
Kaempferol 3-B-D rutinoside	3.94±0.04a	3.66±0.11b	1.95±0.04c	1.70±0.05d
TOPLAM FLAVONOL				
GLİKOZİT	87.22	82.27	73.52	37.83
TOPLAM FENOLİK BİLEŞİK	4332.03	4090.82	3624.89	2905.5

TE: Tespit edilemedi. Aynı satırda yer alan farklı harfler sonuçların Fisher's LSD testine göre istatistiksel olarak farklı olduğunu göstermektedir ($p \leq 0.01$).

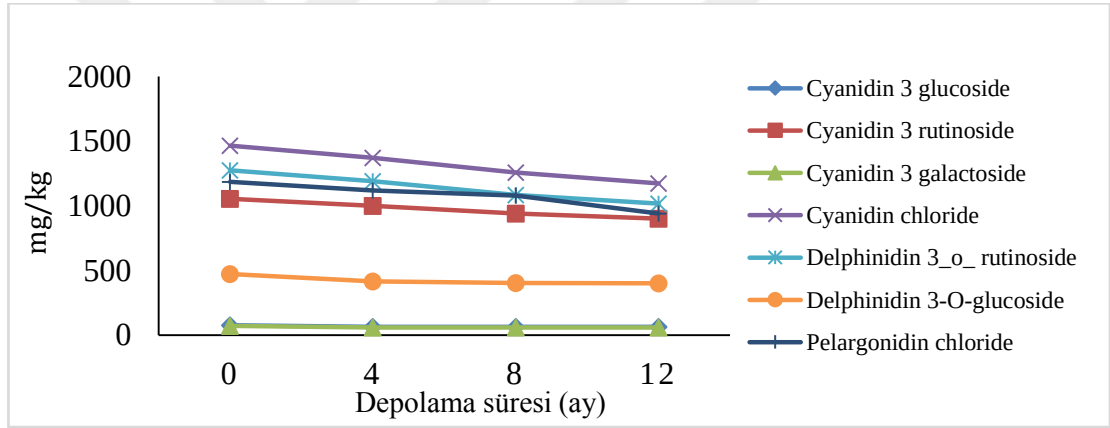
Çizelge 4.24. %90 maltodestrin içeren mikroenkapsüle ürünün fenolik bileşiklerinin depolama stabilitesi

BİLEŞİK (mg/kg)	90 MD			
	0.AY	4.AY	8.AY	12.AY
Cyanidin 3 glucoside	8.74±0.57a	3.75±0.92b	TE	TE
Cyanidin 3-O sambubioside	TE	TE	TE	TE
Cyanidin 3 rutinoside	478.15±9.16a	448.76±14.76b	360.23±5.73c	311.02±2.82d
Cyanidin 3 galactoside	2.86±0.36a	1.57±0.04b	TE	TE
Cyanidin 3.5-di-O-glucoside	680.03±13.27a	627.36±22.70b	530.52±5.03c	375.20±2.48d
Delphinidin 3-O- rutinoside	589.66±9.11a	542.82±19.30b	420.36±5.70c	326.49±2.39d
Delphinidin 3-O-β-D-glu.	212.42±3.87a	189.19±6.60b	150.78±5.25c	123.04±2.95d
Pelargonidin 3.5-di-O-gluc.	486.83±11.62a	454.98±14.59b	370.28±5.72c	310.75±2.93d
Pelargonidin 3-O-rutinoside	TE	TE	TE	TE
Peonidin 3-O rutinoside	TE	TE	TE	TE
Peonidin 3-O- glucoside	TE	TE	TE	TE
Petunidin 3-O-glucoside	TE	TE	TE	TE
Malvidin 3-O-glucoside	TE	TE	TE	TE
TOPLAM ANTOSİYANİN	2458.69	2268.45	1832.17	1446.50
Catechin	5.00±0.11a	4.72±0.08b	4.57±0.08c	2.14±0.03d
Epigallaocatechin	19.96±0.13a	18.43±0.48b	18.05±0.03b	8.72±0.19c
Epicatechin	2.72±0.65a	2.58±0.65b	2.40±0.04c	1.31±0.02d
Epigallocatechin gallate	TE	TE	TE	TE
Epicatechin gallate	TE	TE	TE	TE
TOPLAM FLAVANOL	27.68	25.73	25.02	12.17
Chlorogenic acid	TE	TE	TE	TE
Salicylic acid	TE	TE	TE	TE
Gentisic acid	0.15±0.03a	0.118±0.004b	0.11±0.01b	TE
4 hydroxy benzoic acid	1.21±0.08a	1.11±0.10a	0.91±0.02b	0.41±0.05c
Ellagic acid	1.29±0.10a	1.23±0.09ab	1.12±0.03b	0.59±0.13c
Caffeic acid	TE	TE	TE	TE
Vanillic acid	4.33±0.90a	3.86±0.07b	3.10±0.10c	2.61±0.07d
Gallic acid	0.83±0.09a	0.77±0.02a	0.76±0.06a	0.45±0.03b
Protocatechuic acid	0.76±0.09a	0.67±0.05ab	0.65±0.03b	0.18±0.01c
P-Cumaric acid	0.53±0.02a	0.44±0.01b	0.42±0.01c	0.371±0.004d
TOPLAM FENOLİK ASİT	9.10	8.20	7.07	4.61
Myricetin 3-O-glucoside	8.28±0.12a	7.90±0.12b	7.41±0.14c	4.13±0.06d
Myricetin 3-O-galactoside	TE	TE	TE	TE
Myricetin 3-O-rhamnoside	0.49±0.01a	0.31±0.02b	0.265±0.003c	0.21±0.03d
Quercetin 3-glucoside	TE	TE	TE	TE
Quercetin 3-D-galactoside	TE	TE	TE	TE
Quercetin hydrate	TE	TE	TE	TE
Quercetin 3-O-rhamnoside	TE	TE	TE	TE
Quercetin 3-D-xyloside	TE	TE	TE	TE
Quercetin-3-O-rut. hydrate	14.24±0.21a	13.82±0.26b	12.04±0.07c	6.67±0.07d
Isorhamnetin	TE	TE	TE	TE
Isorhamnetin 3-O-rutinoside	21.38±0.17a	19.43±1.82b	17.03±0.05c	8.39±0.04d
Isorhamnetin 3-O- glucoside	TE	TE	TE	TE
Syringetin 3 glucoside	1.14±0.02a	1.13±0.06a	0.72±0.02b	0.061±0.01c
Kaempferol	TE	TE	TE	TE
Kaempferol 3-B-D gluc.	TE	TE	TE	TE
Kaempferol 3-O galactoside	0.86±0.04a	0.78±0.02b	0.60±0.04c	0.31±0.02d
Kaempferol 3-B-D rutinoside	1.96±0.04a	1.92±0.03a	1.04±0.01b	0.98±0.02c
TOPLAM FLAVONOL				
GLİKOZİT	48.35	45.29	39.11	20.75
TOPLAM FENOLİK				
BİLEŞİK	2543.82	2347.67	1903.37	1484.03

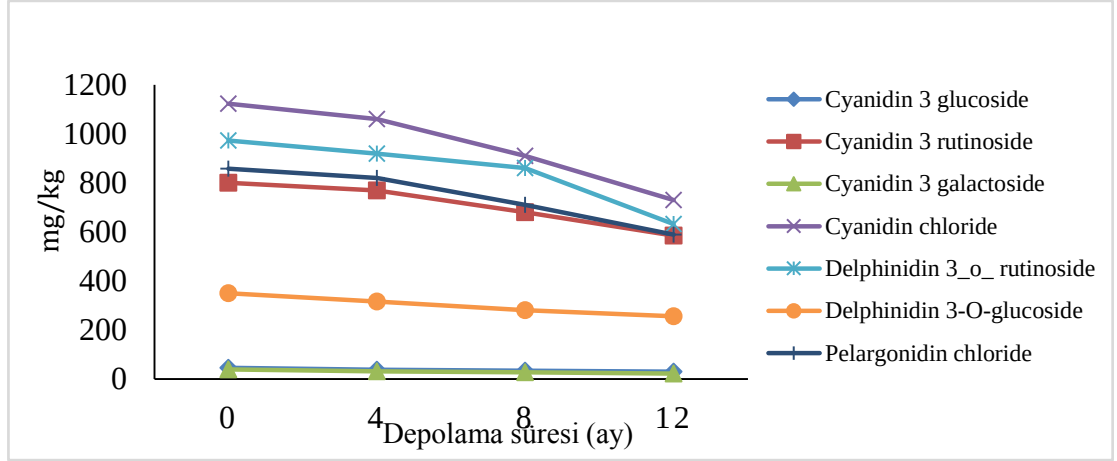
TE: Tespit edilemedi. Aynı satırda yer alan farklı harfler sonuçların Fisher's LSD testine göre istatistiksel olarak farklı olduğunu göstermektedir (p≤0.01).



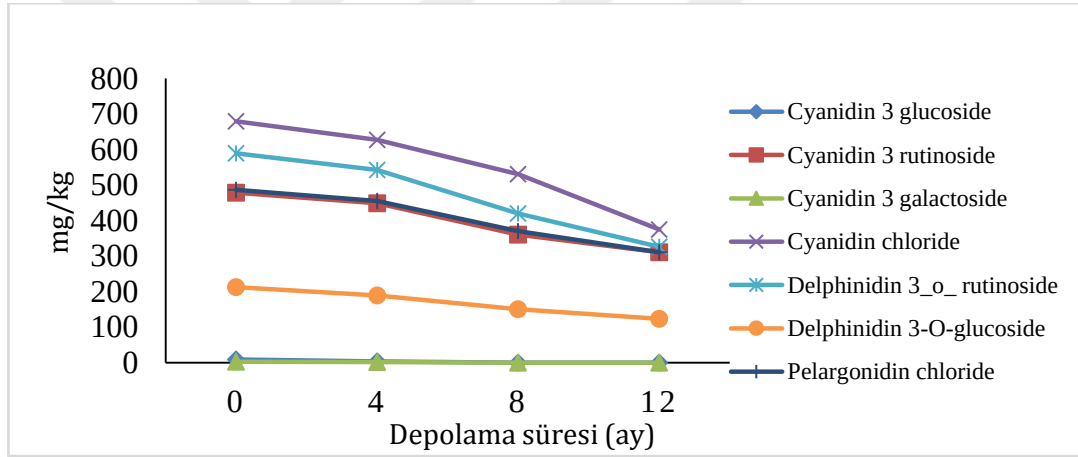
Şekil 4.29. Farklı oranlarda maltodekstrin içeren mikroenkapsüle ürünlerin toplam antosiyanin bileşiklerinin depolama süresince değişimi



Şekil 4.30. %70 maltodekstrin içeren mikroenkapsüle ürünlerin antosiyanin bileşiklerinin depolama süresince değişimi



Şekil 4.31. %80 maltodekstrin içeren mikroenkapsüle ürünlerin antosiyanin bileşiklerinin depolama süresince değişimi

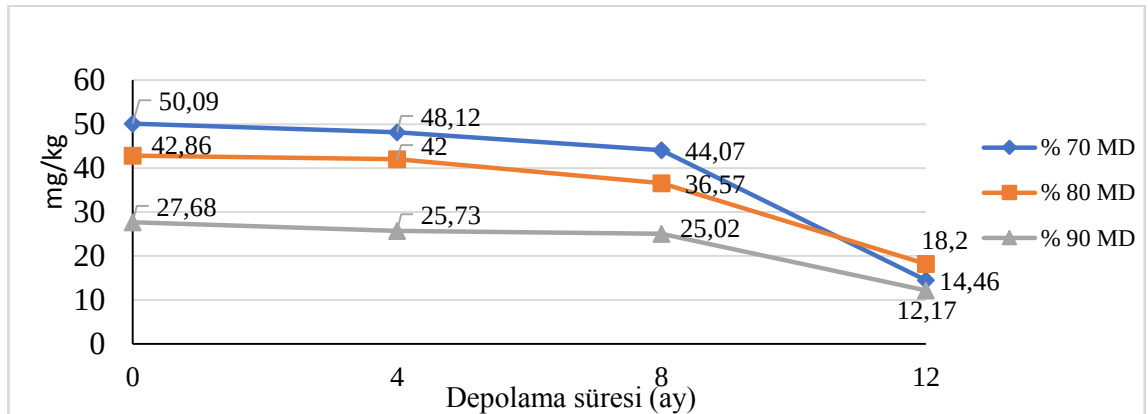


Şekil 4.32. %90 maltodekstrin içeren mikroenkapsüle ürünlerin antosiyanin bileşiklerinin depolama süresince değişimi

Tüm mikroenkapsüle ürünlerde cyanidin 3-glucoside bileşiğinin depolama boyunca muhafazasının % 0-85 aralığında değiştiği tespit edilmiştir. % 70 ve % 80 maltodekstrin ile kaplanarak üretilen toz ürünlerde 12 ay depolama süresince muhafaza oldukça yüksek oranda tespit edilirken, % 90 maltodekstrin içeren üründe 6. aydan sonra bu bileşiğin tamamen degrade olduğu gözlenmiştir. Cyanidin 3 galactoside bileşiğinin de benzer eğilim içinde olduğu tespit edilmiştir. Bu bulgu, daha önce toplam antosiyanin miktarı kaybının en yüksek oranda % 90 maltodekstrin içeren üründe tespit edildiği sonucunu desteklemektedir. Cheng ve ark. (2017) püskürterek kurutulmuş Çin kocayemişi meyvesi

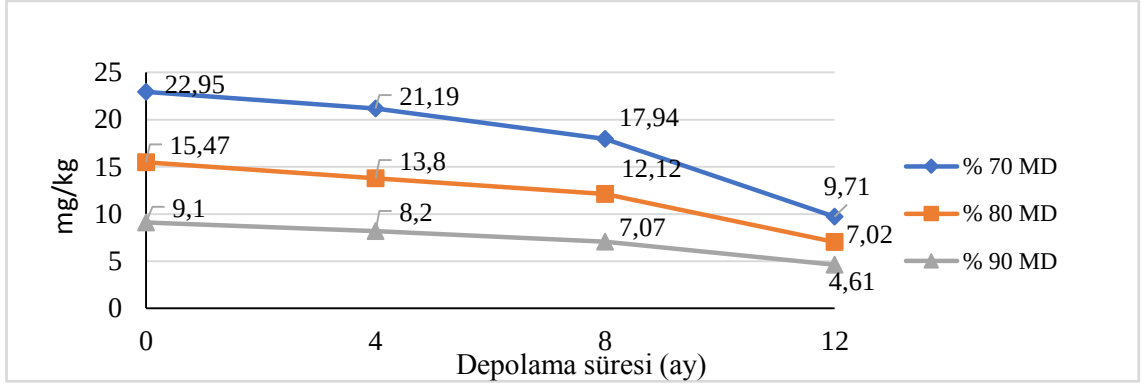
tozlarının içerdiği cyanidin 3-glucoside bileşiği miktarının 4 °C ve 25 °C’lerde 50 gün depolama süresince istatistiksel olarak önemli derecede azaldığını ve bu bileşik muhafazasının 4 °C’de 50 gün depolama süresi sonunda % 80, 6 ay sonunda % 71.73-89.92 aralığında olduğunu tespit etmişlerdir.

Farklı oranlarda maltodekstrin içeren tüm ürünlerde püskürtmeli kurutma sonrası çok düşük miktarlarda tespit edilen toplam flavanol bileşiklerinin degradasyonu üzerine depolama süresinin açık bir etkisi olduğu ve en yüksek kayıpların bu grupta olduğu görülmüştür. Toplam flavanol bileşiklerinde muhafaza oranlarının % 28.27-43.97 arasında değiştiği ve en yüksek depolama stabilitesine % 90 maltodekstrin içeren ürünün sahip olduğu tespit edilmiştir. Şekil 4.33’de farklı oranlarda maltodekstrin ile kaplanarak üretilen mikroenpsüle ürünlerin toplam flavanol bileşik içeriklerine ait depolama stabilitesi grafiği verilmiştir. Flavanol grubunda yer alan catechin, epigallocatechin ve epicatechin bileşiklerinde depolama süresince sırasıyla % 57.2-75.6, % 56.32-69.36 ve % 51.84-74.59 kayıplar meydana geldiği saptanmıştır. Araştırma sonuçlarına göre flavanol grubu bileşiklerin depolama boyunca oldukça düşük stabiliteye sahip ve sıcaklığa karşı hassas oldukları söylenebilir. Bu çıkarım, alıç meyvesi kabuğu ekstraktı mikrokapsüllerinin içerdiği (-,+)-epicatechin procyanidinlerinde 20 °C de 12 ay depolama süresi boyunca degradasyon gözlemlendiğini fakat kaplama ajanı olarak kullanılan maltodekstrin konsantrasyonu artışının degradasyonu azalttığını belirten Wyspianska ve ark. (2016)’nın çalışmaları ile desteklenmektedir.



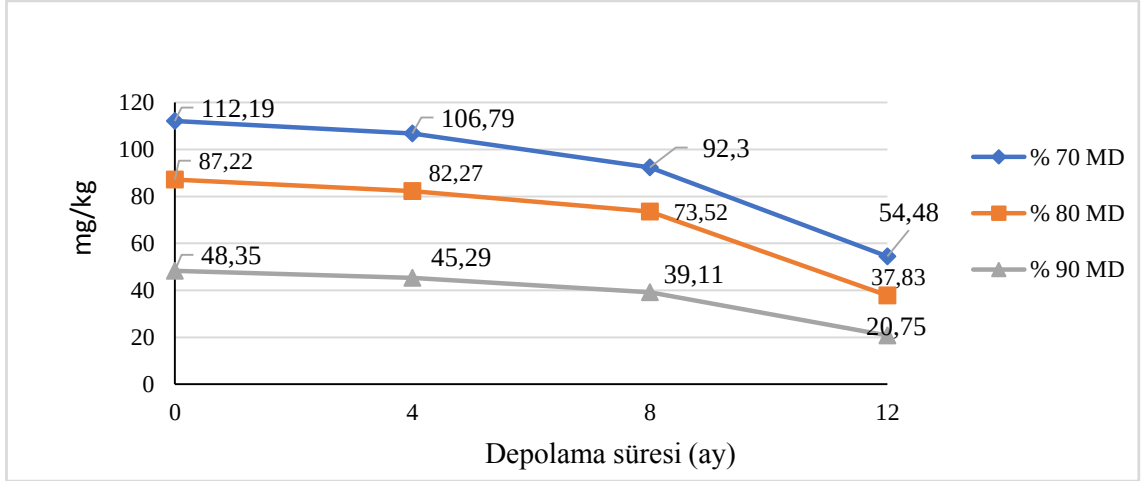
Şekil 4.33. Farklı oranlarda maltodekstrin içeren mikroenapsüle ürünlerin toplam flavanol bileşiklerinin depolama süresince değişimi

Şekil 4.34'te farklı oranlarda maltodekstrin ile kaplanarak üretilen mikroenkapsüle ürünlerin toplam fenolik asit içeriklerine ait depolama stabilitesi grafiği verilmiştir. İncelenen fenolik bileşik grupları içinde en düşük içeriğe sahip olduğu belirlenen toplam fenolik asit sınıfının depolama boyunca muhafazasının farklı oranlarda maltodekstrin ile kaplanan ürünlerde % 45.6-57.69 arasında olduğu, en yüksek muhafazanın %90 maltodekstrin içeren üründe meydana geldiği tespit edilmiştir. Beklenildiği üzere depolama süresi uzadıkça fenolik asitlerin degradasyonunda daha fazla artış görülmüştür. Benzer şekilde, püskürterek kurutulmuş vişne suyu tozlarının fenolik asit (neochlorogenic acid, p-coumaric acid, chlorogenic acid, caffeic acid ve ferulic acid) stabilitesinin incelendiği araştırmada fenolik asitlerin 4 °C de 3 ay boyunca %85'inin korunduğu, 37 °C' de 12 ay depolama süresi sonunda % 30'unun korunduğu bildirilmiştir (Zoric ve ark. 2017). İncelenen fenolik asit bileşikleri içerisinde vanillic acid, 4 hydroxy benzoic acid, ellagic acid ve gallic acid major bileşikler olarak saptanmışlar ve tüm mikroenkapsüle ürünlerde depolama süresi sonunda kayıplar sırasıyla % 19.44-39.73, % 66.12-75.68, % 54.06-62.65 ve % 45.79-72.73 olarak tespit edilmiştir. p-coumaric acid muhafazasının ise depolama boyunca oldukça geniş bir skalada değiştiği (% 1.90-70.0) görülmüştür. Zoric ve ark. (2017) vişne suyu tozu örneklerinde bu bileşiğin muhafazasını % 31.4-52.8 olarak bildirmişlerdir. Cheng ve ark. (2017) püskürterek kurutulmuş Çin kocayemişi tozlarının 4 °C 50 gün depolama süresi sonunda mevcut araştırma sonuçları ile uyumlu olarak gallic acid muhafazasının %67.38 olduğunu, püskürterek kurutulmuş Çin kocayemişi stabilitesinin incelendiği başka bir çalışmada Fang ve Bhandari (2011) 4 °C' de 6 ay depolama süresi sonunda ise aynı bileşiğin mevcut araştırma bulgularından daha yüksek olarak % 84.80-92.86 oranında korunduğunu tespit etmişlerdir. Çalışmada, 12 ay depolama süresi sonunda tüm ürünlerde %11.49-23.68 olarak tespit edilen protocatehuic acid muhafazasını, Cheng ve ark. (2017) 4 °C' de 50 gün depolama süresi sonunda Çin kocayemişi tozları için % 37.59 olarak bildirmişlerdir.



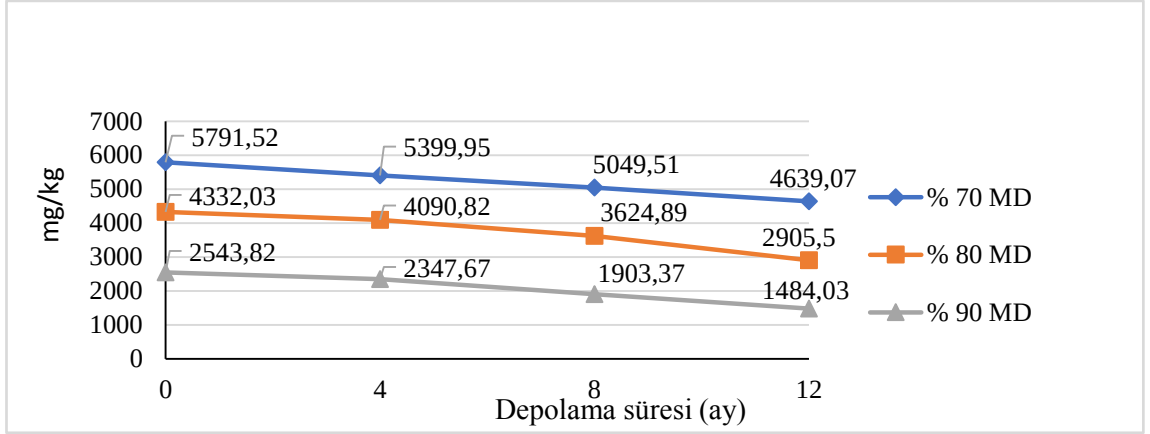
Şekil 4.34. Farklı oranlarda maltodekstrin içeren mikroenkapsüle ürünlerin toplam fenolik asit bileşiklerinin depolama süresince değişimi

Şekil 4.35’de farklı oranlarda maltodekstrin ile kaplanarak üretilen mikroenkapsüle ürünlerin toplam flavonol glikozit içeriklerine ait depolama stabiliteleri verilmiştir. Depolama süresi sonunda toplam flavonol glikozitlerin en yüksek % 70 maltodekstrin içeren üründe (% 48.56), ardından sırasıyla % 80 (% 43.37) ve % 90 (% 42.92) maltodekstrin içeren ürünlerde korunduğu tespit edilmiştir. Zoric ve ark. (2017) maltodekstrin ile kaplanarak enkapsüle edilen vişne suyu örneklerinin toplam flavonol glikozitlerinin 4 °C’de 12 ay depolama süresi sonunda mevcut araştırma bulgularından daha yüksek olmakla birlikte % 60’ nının korunduğunu ifade etmişlerdir. İncelenen flavonol glikozitleri içerisinde major bileşik olarak tespit edilen isorhamnetin 3-O-rutinoside’ in depolama süresi sonunda muhafazası %39.24-52.56 aralığında ölçülmüştür. Isorhamnetin 3-O-rutinoside’in ardından sırasıyla en yüksek oranlarda tespit edilen quercetin 3-O-rutinoside ve myricetin 3-O-glucoside bileşikleri muhafazalarının sırasıyla % 43.90-46.84 ve % 49.87-53.34 aralığında değiştiği tespit edilmiştir.



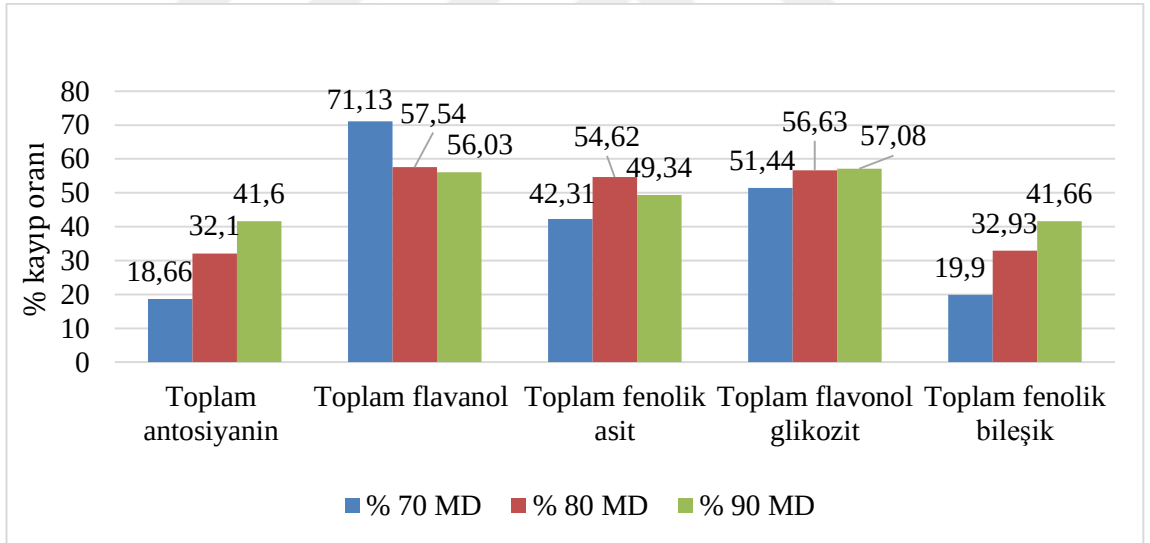
Şekil 4.35. Farklı oranlarda maltodekstrin içeren mikroenkapsüle ürünlerin toplam flavonol glikozit bileşiklerinin depolama süresince değişimi

Şekil 4.36’ da farklı oranlarda maltodekstrin ile kaplanarak üretilen mikroenkapsüle ürünlerin toplam polifenolik bileşik içeriklerinin depolama süresince değişimi verilmiştir. Frenk üzümü mikroenkapsüle ürünlerinin toplam polifenol bileşik içeriğinin % 70 MD içeren ürün için 5791.52 mg/kg’ dan 4639.07 mg/kg’ a düştüğü ve 4 °C’ de 12 ay boyunca % 19.9 oranında kayıp meydana geldiği, % 80 MD içeren üründe 4332.03 mg/kg’ dan 2905.5 mg/kg’ a azalmayla birlikte % 32.9 oranında kayp meydana geldiği ve 90 MD içeren ürünün toplam polifenolik bileşik miktarında ise 2543.8 mg/kg’ dan 1484 mg/kg’ a azalmayla birlikte % 41.66 oranında bir kayıp meydana geldiği tespit edilmiştir. Artan depolama süresi ürünlerin polifenol içeriklerinde istatistiksel olarak önemli bir azalmaya neden olduğu görülmüştür. Mevcut araştırma bulgularına benzer sonuçlar, Fang ve Bhandari (2011), Zoric ve ark. (2017), Cheng ve ark. (2017) ve Wyspianska ve ark. (2017) tarafından da rapor edilmiştir.



Şekil 4.36. Farklı oranlarda maltodekstrin içeren mikroenkapsüle ürünlerin toplam fenolik bileşiklerinin depolama süresince değişimi

Şekil 4.37’de farklı oranlarda maltodekstrin içeren toz ürünlerin toplam antosiyanin, toplam flavanol, toplam fenolik asit ve toplam flavonol glikozit bileşiklerinde depolama süresi boyunca meydana gelen kayıp oranları verilmiştir.



Şekil 4.37. Farklı oranlarda maltodekstrin içeren mikroenkapsüle ürünlerin depolama süresi boyunca fenolik bileşik gruplarında meydana gelen kayıp oranları

Genel bir değerlendirme ile fenol bileşik gruplarının stabilitesi incelendiğinde araştırma sonuçları antosiyanin grubunun diğer gruplara kıyasla depolama stabilitesinin daha iyi olduğunu, flavanol bileşik grubunun ise en düşük depolama stabilitesine sahip olduğunu göstermiştir. Mevcut araştırma bulgularından farklı olarak Zoric ve ark. (2017)

maltodekstrin ile kaplanarak üretilen vişne suyu tozlarının 4 °C’ de 12 ay boyunca antosiyanin (cyanidin-3-sophoroside, cyanidin-3-glucosil rutinosid, cyanidin-3-glucoside ve cyanidin-3-rutinoside), flavonol glikozit (quercetin-3-glucoside, kaempferol-3-glucoside ve kaempferol-3-rutinoside) ve fenolik asit (neochlorogenic acid, p-coumaric acid, chlorogenic acid, caffeic acid ve ferulic acid) bileşiklerinin stabilitesini inceledikleri çalışmada baskın grup olarak tespit edilen antosiyanin bileşiklerinin stabilitelerinin diğer gruplara kıyasla daha düşük olduğunu ve Fang ve Bhandari (2011) farklı sıcaklıklarda (5, 25, 40 °C) 6 ay depolama süresi boyunca püskürterek kurutulmuş Çin kocayemişi tozlarının antosiyanin bileşiğinin gallic acid ve diğer flavonol bileşiklerinden daha az stabiliteye sahip olduğunu rapor etmişlerdir.

Ürün bazında değerlendirildiğinde ise %70 MD içeren mikroenkapsülün toplam antosiyanin bileşik ve toplam flavonol glikozit bileşiklerini, % 90 MD içeren ürünün ise toplam flavanal ve toplam fenolik asit bileşiklerini depolama süresi boyunca daha iyi muhafaza ettiği görülmüştür.

5. SONUÇ

Son yıllarda çeşitli araştırmalar antioksidan kapasitesi yüksek, fenolik bileşikler bakımından zengin meyvelerin karakterizasyonu, biyoaktif bileşiklerin ekstraksiyonu ve fonksiyonel gıdalarda kullanımı ve klinik araştırmalar ile insan sağlığına faydalı özellikleri üzerine yoğunlaşmıştır. Dünya Sağlık Örgütü (WHO), kardiyovasküler hastalıklar, diyabet, kanser ve obezite gibi en önemli sağlık problemlerine karşı korunmada özellikle küçük renkli meyvelerin biyoaktif bileşiklerin önemine vurgu yapmaktadır. Fenolik bileşikler, antosiyaninler ve flavonoidler gibi yüksek miktarda ve çok çeşitlilikte biyoaktif bileşikler ile karakterize edilen frenk üzümü de bu meyveler sınıfına girmektedir. Ayrıca, diğer meyveler ile karşılaştırıldığında yetiştirme koşulları açısından gereksinimleri makul, yatırım ve kar açısından hızlı dönüşü olan frenk üzümünün tüketimi önerilen günlük alım miktarlarına rağmen sadece mevsiminde sınırlı bir sürede ulaşılabildiği için azdır. Bu nedenle potansiyel antioksidan kaynağı olarak görülen bu meyvelerden biyoaktif bileşiklerin elde edilmesi, elde edilen fitokimyasallar ile güçlendirilmiş fonksiyonel gıda ürünleri geliştirilerek farklı gıdalar aracılığı ile bu bileşiklerin tüketicilere ulaştırılması ve bu meyvelerin kullanım olanaklarının artırılması ihtiyacı doğmuştur.

Bu amaçla, ülkemizde yetiştirilen frenk üzümü çeşitlerinin kimyasal bileşimi ile ilgili yapılmış kapsamlı çalışmalar bulunmadığından geniş kapsamlı kimyasal karakterizasyonun ilk defa yapılarak fonksiyonel ve besleyici özelliklerinin ortaya konulması, iklim koşulları uygun olmasına rağmen ülkemizde fazla tanınmayan bu meyvelerin yetiştiriciliğinin teşvik edilmesi ve üstün özellikte bulunan çeşitlerin yaygınlaştırılarak Türkiye tarımına kazandırılması hedeflenmiştir. Ayrıca, potansiyel antioksidan ve antosiyanin kaynağı olarak görülen frenk üzümü meyvelerinden biyoaktif özellikler bakımından en iyi çeşidin belirlenerek optimum koşullarda ekstrakt elde edilmesi amaçlanmıştır. Gıda sanayi için kullanımı uygun, doğal renklendirici ve fonksiyonel ürün geliştirmede gıda bileşeni olarak kullanılabilecek konsantre ekstrakt ve mikrokapsüle edilmiş toz formda katkı maddeleri üretimleri hedeflenmiş, böylece dışa bağımlılığın azaltılması ve yerel olarak üretilebilecek ürünler için öncü ürünlerden biri olması amaçlanmıştır. Bunlara ilave olarak, fonksiyonel özelliklere sahip doğal yeni gıda

katkı maddelerinin sektöre kazandırılması ile inovatif ürün çeşitliliğine ve dolayısı ile tüketicilere daha sağlıklı ürünler sunulmasına katkı sağlanması ve ayrıca üretilen ürünlerin son yıllarda yoğun talep gören ulusal olarak üretilebilecek takviye edici gıdaların üretiminde öncü olması, böylece dışa bağımlılığın azaltılması da hedeflerden birini oluşturmuştur.

Bu çalışma ile, ülkemizde yetiştirilen frenk üzümü meyvelerinin (*Ribes L.*) geniş kapsamlı şekilde; besleyici, kimyasal, özellikle aroma ve biyoaktif bileşik kompozisyonu ilk defa belirlenmiş ve fonksiyonel özellikleri ortaya konulmuştur. Analizler sonucunda en yüksek biyoaktif içeriğe sahip olduğu belirlenen ‘Boskoop Giant’ çeşidi frenk üzümünden optimum koşullarda (37 °C, 108.7 dk, % 81.2 etanol konsantrasyonu) antosiyanince zengin ekstrakt elde edilmiştir. Bu ekstraktlardan konsantre formda frenk üzümü ekstraktı ve %70, 80 ve 90 oranında maltodekstrin ile kaplanarak püskürtmeli kurutucu yöntemi ile 3 grup mikroenkapsüle toz ürün üretilmiştir. Mikroenkapsülasyon sonucu elde edilen ürünlerin; kurutma verimi, camsı geçiş sıcaklığı (Tg), su aktivitesi, nem, renk, çözünme, higroskopisite ve fonksiyonel özellikleri araştırılmıştır. Ardından, doğal renklendirici gıda katkı maddesi ve fonksiyonel ürünlerin geliştirilmesinde gıda bileşeni olarak üretilen konsantre ekstrakt ve mikroenkapsüle ürünlerin +4 °C’ de 12 ay depolama süresince biyoaktif özelliklerin değişimi incelenmiştir.

Araştırma sonuçları genel olarak değerlendirildiğinde;

Meyve çeşitleri için;

- ✓ Duyusal özellikler açısından siyah renkli frenk üzümü olan ‘Boskoop Giant’ çeşidinin en beğenilen çeşit olduğu
- ✓ Mineral madde özellikle K, Ca ve Mg içeriklerinin tüm çeşitlerde yüksek oranda bulunduğu
- ✓ Askorbik asit yönünden kırmızı frenk üzümü hariç tüm çeşitlerin zengin olduğu
- ✓ İncelenen 125 uçucu aroma bileşiği içinde tüm meyve çeşitlerinde ortak olarak tespit edilen bileşiklerin; ocimene, carene, alpha-phellandrene, alpha-terpinene, benzaldehide ve piperonal olduğu ve temel bileşen analizine göre ‘Goliath’ ve ‘Rosenthal’ çeşitlerinin aroma bileşikleri yönünden birbirinden ayrıldığı

- ✓ Biyoaktif bileşikler ve antioksidan kapasite açısından ‘Rosenthal’ ve ‘Boskoop Giant’ çeşidi siyah renkli frenk üzümünün üstün özellikte olduğu
- ✓ Toplam fenolik maddelerin biyoalınabilir fraksiyonları ve toplam fenolik maddenin % biyoalınabilirliği açısından ‘Boskoop Giant’ çeşidinin ön plana çıktığı
- ✓ Cyanidin 3- rutinoside ve cyanidin 3 sambubioside bileşiklerinin ‘Red lake’ çeşidi kırmızı frenk üzümünde major antosiyanin olduğu
- ✓ Sırasıyla cyanidin 3,5 di-o glucoside, delphinidin 3 rutinoside ve cyanidin 3 rutinoside bileşiklerinin tüm siyah frenk üzümünün temel antosiyanin bileşikleri olduğu
- ✓ Flavanol bileşiklerinden; kateşin ve epigallokateşin, fenolik asit grubundan; vanillic acid ve 2-hydroxy benzoik, flavanol glikozitlerden; quercetin 3 rutinoside ve myricetin 3 glucoside yönünden incelenen tüm meyve çeşitlerinin zengin olduğu görülmüştür.

Fenolik bileşiklerin ekstraksiyon için;

- ✓ Tüm çeşitler fonksiyonel özellikler açısından değerlendirildiğinde ‘Boskoop Giant’ çeşidi siyah frenk üzümünün fenolik bileşen ve antosiyanin ekstraksiyonu için en uygun çeşit olduğu ve biyoaktif bileşiklerin; özellikle antosiyaninlerin ekstraksiyonu için RSM yöntemine göre optimum üretim koşulları 37 °C sıcaklık, 108 dakika süre ve % 81.26 etanol konsantrasyonu olarak belirlenmiş ve bu koşullarda ekstrakt elde edilmiştir.
- ✓ Üstün özelliklere sahip olduğu için üretimi yaygınlaştırmak amacı ile yetiştiricilere ve gıda katkı maddesi üretimi için gıda sanayiine doğal bitkisel kaynak olarak ‘Boskoop Giant’ çeşidi siyah frenk üzümü kullanımı tavsiye edilmektedir.

Konsantre frenk üzümü ekstraktı için;

- ✓ Optimum şartlarda elde edilen sulu ekstrakt suda çözünür kuru madde içeriği 65° briks olana kadar evapore edilmiş ve konsantre sıvı forma getirilmiştir.

Renklendirici doğal gıda katkı maddesi ve fonksiyonel ürün geliştirmede gıda bileşeni olarak üretilen konsatre ekstraktın çok yüksek antioksidan kapasiteye biyoaktif içeriğe sahip olduğu tespit edilmiştir.

Püskürterek kurutulmuş mikroenkapsüle toz ürünler için;

- ✓ Mikroenkapsülasyon çalışması için ön deneme çalışmaları ile en uygun püskürtmeli kurutma çalışma şartları aspiratör hızı; 35 m³/s, pompa:besleme akış hızı; 3 ml/dak, atomize hava püskürtme hızı; 439 L/sa, sıcaklık 140 °C olarak belirlenmiş ve kaplama ajanı olarak %70, 80 ve 90 maltodekstrin (DE:8) kullanımı uygun bulunmuştur.
- ✓ Belirtilen şartlarda püskürtmeli kurutma tekniği ile %70, 80 ve 90 oranlarında maltodekstrin içeren TKG Gıda Katkı Maddeleri Yönetmeliği' ne uygun biçimde E 163 kodlu 3 grup renklendirici doğal gıda katkı maddesi üretilmiştir.
- ✓ Aynı zamanda siyah frenk üzümü mikrokapsüllerinin yüksek antioksidan içeriğe sahip olmaları nedeniyle fonksiyonel gıdaların bileşiminde umut vaat eden bir gıda katkısı olarak kullanılabileceği belirlenmiştir.
- ✓ Kaplama maddesi olarak kullanılan maltodekstrin oranının ürünün fiziksel ve biyoaktif özellikleri üzerine önemli etkisi olduğu, fenolik bileşikler, antioksidan kapasite, renk ve higroskopisite karakteristikleri için en iyi maltodekstrin oranın %70; nem, su aktivitesi, çözünürlük, camsı geçiş sıcaklığı, biyoalınabilirlik ve toz verimi özellikleri için en iyi maltodekstrin oranın % 90 olduğu saptanmıştır.

Depolama stabilitesi için;

- ✓ 4 °C'de 12 ay depolama süresi sonunda tüm toz ürünlerin DPPH yöntemine göre antioksidan kapasitelerinin yüksek oranda korunduğu (% 92.80-97.87), CUPRAC yöntemine göre ise antioksidan kapasite stabilitelerinin nispeten daha düşük düzeyde olduğu (% 69.60-81.80) belirlenmiştir.
- ✓ Toplam antosiyanin miktarı açısından ise en yüksek koruma sağladığı için (% 83.02) kaplama ajanı olarak %70 maltodekstrin kullanımının optimum olduğu tespit edilmiştir.

- ✓ Fenolik bileşik kompozisyonu içerisinde 4 °C'de 12 ay boyunca toplam antosiyanin bileşiklerin, daha sonra toplam fenolik asitlerin daha iyi korunduğu ve depolama stabilitelerinin incelenen diğer fenolik bileşiklerden daha iyi olduğu tespit edilmiştir. Toplam flavanol bileşiklerinin ise en düşük depolama stabilitesine sahip olduğu görülmüştür.
- ✓ %70 MD içeren mikroenkapsülün toplam antosiyanin bileşik ve toplam flavonol glikozit bileşiklerini, % 90 MD içeren ürünün ise toplam flavanol ve toplam fenolik asit bileşiklerini depolama süresi boyunca daha iyi muhafaza ettiği görülmüştür.
- ✓ Frenk üzümü ekstraktı mikroenkapsülasyonunda tüm veriler göz önüne alındığında maliyet, biyoaktif özellikler ve depolama stabilitesi açısından %70 oranında maltodekstrin kullanımının uygun olduğu belirlenmiştir.
- ✓ Genel olarak incelenen tüm parametreler açısından, farklı oranda maltodekstrin içeren tüm toz ürün grupları ile kıyaslandığında başlangıç içerikleri çok yüksek olmasına rağmen depolama süresi boyunca konsantre frenk üzümü ekstraktında biyoaktif bileşik kaybının daha fazla olduğu ve depolama stabilitesinin düşük olduğu tespit edilmiştir.

Araştırma sonucu elde edilen veriler değerlendirildiğinde; besleyici değerleri yanında yüksek miktarda biyoaktif bileşik ve antioksidan kapasiteye sahip oldukları için insan sağlığına yararlı etkileri bulunan frenk üzümünün fonksiyonel gıda ürünleri için potansiyel kaynak olarak kullanılabileceği ve gıda sanayiinde katma değerli ürünlerin geliştirilmesinde fırsatlar sunabileceği, frenk üzümü konsantre ekstraktı ve mikrokapsüllerinin cezbedici antosiyanin renk pigmentleri ile doğal renklendirici gıda katkı maddesi olarak ve fonksiyonel/inovatif ürünlerin geliştirilmesinde gıda bileşeni olarak kullanılabileceği düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- Abadio, F.D.B., Domingues, A.M., Borges, S.V., Olivera, V.M. 2004.** Physical properties of powdered pineapple juice (Ananas Comosus) juice: effect of malto dextrin concentration and atomization speed. *J. Food Eng.* 64 (3), 285–287.
- Abe LT, Laiolo FM, Genovese MI. 2012.** Potential dietary sources of ellagic acid and other antioxidants among fruits consumed in Brazil: Jaboticaba (*Myrciaria jaboticaba* [Vell.] Berg). *J Sci Food Agr*; 92:1679–87.
- Adhikari, B., Howes, T., Bhandari, B.R., Truong, V. 2003.** Characterization of the surface stickiness of fructose-maltodextrin solutions during drying. *Drying Technology*, 21, 17–34.
- Ağaoğlu, Y.S. 1986.** “Frenk Üzüümü”, Üzümsü Meyveler, Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yayınları:984, 261-309s, Ankara.
- Ahmed, M., Akter, M. S., & Eun, J. B. 2010.** Impact of α-amylase and maltodextrin on physicochemical, functional and antioxidant capacity of spray-dried purple sweet potato flour. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 90, 494-502.
- Al-Asheh, S., Jumah, R., Banat, F., Hammad, S. 2003.** The use of experimental factorial design for analysing the effect of spray dryer operating variables on the production of tomato powder. *Food and Bioprocess Processing: Transactions of the Institution of Chemical Engineers* 81 (2), 81–88.
- Albasini, A. 1991.** Principi attivi dei piccoli frutti: realtà e nuove acquisizioni. *Erboristeria domani*, 73-75.
- Alexander, K., King, C.J. 1985.** Factors governing surface morphology of spray-dried amorphous substances. *Drying Technology*, 3, 321–348.
- Amakura, Y., Umino, Y., Tsuji, S., ve Tonogai, Y. 2000.** Influence of jam processing on the radical scavenging activity and phenolic content in berries. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 48, 6292–6297.
- Anna M., Bakowska-Barczak A., Kolodziejczyk, P. 2011.** Black currant polyphenols: Their storage stability and Microencapsulation. *Industrial Crops and Products* 34, 1301–1309.
- Anonymous, 2009.** Web Sitesi: <http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Cyanidin-3-glucosid.svg> Wikimedia commons. Erişim Tarihi: 11.09.2009.
- Anonymous, 2013.** “Minolta, Precise Colour Communication”. Colour Control From Feeling To Instrumentation, Hand Book. Printed by Minolta Camera Co.

Anttonen MJ., Karjalainen RO. 2006. High-performance liquid chromatography analysis of black currant (*Ribes nigrum* L.) fruit phenolics grown either conventionally or organically. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54, 7530–7538.

AOAC. 1994. Total, Soluble and Insoluble Dietary Fiber in Foods-Enzymatic-Gravimetric Method, Official Method 991.43., MES-TRIS Buffer, Chapter 32, p 7-9.

AOAC. 2000a. Solids (soluble) in Fruits and Fruit Products, Refractometer Method, Official Methods 932.12., Chapter 37, p 7.

AOAC. 2000b. Fruits and fruit products - Acidity (Titratable) of Fruit Products, Official Method 942.15., Chapter 37, p 11.

AOAC. 2000c. Saccharides in Corn Syrup, Liquid Chromatographic Method, Official Method 979.23., Chapter 44, p 43.

AOAC. 2000d. Water Activity of Canned Vegetables, Official Method 987.18., Chapter 42, p 1-2.

AOAC. 2002. Protein (Crude) in Animal Feed, Combustion Method, Official Method 990.03., Chapter 4, p 30-31.

AOAC. 2005. Association of official analytical chemists official methods of analysis of the association analytical chemists, 18th ed. AOAC, Gaithersburg, MD, USA.

Apak, R., Güçlü, K., Özyürek, M., ve Karademir, S.E. 2004. Novel Total Antioxidant Capacity Index for Dietary Polyphenols and Vitamins C and E, Using Their Cupric Ion Reducing Capability in the Presence of Neocuproine: CUPRAC Method, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52, 7970-7981.

Arts, I. C.W. & Hollman, P. C. H. 2005. Polyphenols and disease risk in epidemiologic studies. *American Journal of Clinical Nutrition*, 81, 317s-325s.

Anttonen, M. J. ve Karjalainen, R. O. 2006. High-performance liquid chromatography analysis of black currant (*Ribes nigrum* L.) fruit phenolics grown either conventionally or organically. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54 (20), 7530–7538.

Atacan, K., Yanık, D. K. 2017. Yaban Mersini (*Vaccinium corymbosum* L.) Suyu Konsantresinin Püskürtmeli Kurutucuda Kurutulması: Tepki Yüzey Yöntemiyle Optimizasyon. *Akademik Gıda*, 15(2), 139-148, DOI: 10.24323/akademik-gida.333667.

Augustin, M. A. ve Hemar, Y. 2009. Nano- and micro-structured assemblies for encapsulation of food ingredients. *Chemical Society Reviews*, 38, 902–912.

Azmir, J., Zaidul, I. S. M., Rahman, M. M., Sharif, K. M., Mohamed, A., Sahena, F., Jahurul, M. H. A., Ghafoor, K., Norulaini, N. A. N., Omar, A. K. M. 2013. Techniques for extraction of bioactive compounds from plant materials: a review. *Journal of Food Engineering*, 117(4), 426-436.

- Bagger-Jørgensen, R., Meyer, A.S., Varming, C., Jonsson, G. 2004.** Recovery of volatile aroma compounds from black currant juice by vacuum membrane distillation. *Journal of Food Engineering* 64; 23–31.
- Bakowska-Barczaka, A. ve Kolodziejczyk, P. 2011.** Black currant polyphenols: Their storage stability and microencapsulation. *Industrial Crops and Products*, 34, 1301– 1309.
- Bakowska, A.M., Kucharska, A.Z. ve Oszmianski, J. 2003.** The effects of heating, UV irradiation and storage on stability of anthocyanin-polyphenol copigment complex. *Food Chemistry*, 81, 349–355.
- Battino, M., Beekwilder, J., Denoyes-Rothan, B., Laimer, M., McDougall, G. J., & Mezzetti, B. 2009.** Bioactive compounds in berries relevant to human health. *Nutrition Reviews*, 67(1), S145–S150.
- Beevi S.S., Narasu, M.L. ve Gowda, B.B. 2010.** Polyphenolics profile, antioxidant and radical scavenging activity of leaves and stem of *Raphanus sativus* L. *Plant Foods for Human Nutrition*, 65, 8–17.
- Bell, L. N. 2001.** Stability testing of nutraceuticals and functional foods. In R. E. C. Wildman (Ed.), *Handbook of nutraceuticals and functional foods* (pp. 501-516). New York: CRC Press.
- Belitz, H.D., Grosch, W., ve Schieberle, P. 2004.** Fruits and fruit products. In *Food Chemistry* (3rd ed.), Springer, Berlin, pp. 578–621.
- Bennick, A. 2002.** Interaction of plant polyphenols with salivary proteins. *Critical Reviews in Oral Biology & Medicine*, 13, 184-196.
- Benvenuti, S., Pellati, F., Melegari, M. ve Bertelli, D. 2004.** Polyphenols, anthocyanins, ascorbic acid, and radical scavenging activity of *Rubus*, *Ribes*, and *Aronia*. *Journal of Food Science*, 69, 164–169.
- Betz, M. ve Kulozik, U. 2011.** Microencapsulation of bioactive bilberry anthocyanins by means of whey protein gels. *Procedia FoodScience*, 1, 2047–2056.
- Bhandari, B.R., Senoussi, A., Dumoulin, E.D., Lebert, A. 1993.** Spray drying of concentrated fruit juices. *Drying Technology*, 11, 1081–1092.
- Bhandari, B.R., Datta, N., Howes, T. 1997.** Problems associated with spray drying of sugar-rich foods. *Drying Technology*, 15, 671–684.
- Bicudo, M. O. P., Jo, J., Oliveira, G. A. d., Chaimsohn, F. P., Sierakowski, M. R., Freitas, R. A. d., et al. 2015.** Microencapsulation of juçara (*Euterpe edulis* M.) pulp by spray drying using different carriers and drying temperatures. *Drying Technology*, 33, 153-161.

Blando, F., Gerardi, C. and Nicoletti, I. 2004. Sour Cherry (*Prunus cerasus* L) Anthocyanins as Ingredients for Functional Foods. *Journal of Biomedicine and Biotechnology*, 5, 253–258.

Boban Djordjevic, Vera Rakonjac, Milica Fotiric Aksic, Katarina Šavikin, Todor Vulic. 2014. Pomological and biochemical characterization of European currant berry (*Ribes* sp.) cultivars. *Scientia Horticulturae* 165; 156-162.

Bomser, J., Madhavi, D. L., Singletary, K., & Smith, M. A. L. 1996. In vitro anticancer activity of fruit extracts from *Vaccinium* species. *Planta Medica*, 62, 212–216.

Boonchu, T., Utama-ang, N. 2015. Optimization of extraction and microencapsulation of bioactive compounds from red grape (*Vitis vinifera* L.). *J. Food Sci. Technol.* 52, 783–792.

Bordonaba, J. G., & Terry, L. A. 2008. Biochemical profiling and chemometric analysis of seventeen UK-grown black currant cultivars. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 56(16), 7422–7430.

Borges G, Degeneve A, Mullen W, Crozier A. 2010. Identification of Flavonoid and Phenolic Antioxidants in Black Currants, Blueberries, Raspberries, Red Currants, and Cranberries. *J Agric Food Chem* 58: 3901-3909.

Boschetti, A., Biasioli, F., Opbergen, M., Warneke, C., Jordan, A., Holzinger, R., Prazeller, P., Karl, T., Hansel, A., Lindinger, W., Iannotta, S. 1999. PTR-MS real time monitoring of the emission of volatile organic compounds during postharvest aging of berryfruit. *Postharvest Biology and Technology* 17; 143–151.

Brand-Williams W, Cuvelier ME, Berset C. 1995. Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity. *LWT Food Sci Technol.* 28:25-30.

Brennan, R.M. 2008. Currants and gooseberries. In *Temperate Fruit Crop Breeding: Germplasm to Genomics*, (Ed. By Hancock, J.F.), Springer, Dordrecht, 177–196.

Cal, K., & Sollohub, K. 2010. Spray drying technique. I: Hardware and process parameters. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 99, 575-586.

Cai, Y., Corke, H. 2000. Production and properties of spray-dried *Amaranthus* Betacyanin pigments. *Journal of Food Science* 65(7): 1248-1252.

Can, S. 2017. Spray Drying Of Strawberry And Blueberry Extracts University Of Gaziantep Graduate School Of Natural & Applied Sciences M.Sc. Thesis September.

Can Karaca, A., Guzel, O., Ak, M. M. 2016. Effects of processing conditions and formulation on spray drying of sour cherry juice concentrate. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 96(2), 449-455.

Cano-Chauca, M., Stringheta, P., Ramos, A., & Cal-Vidal, J. 2005. Effect of the carriers on the microstructure of mango powder obtained by spray drying and its functional characterization. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 6, 420-428.

Cantos, E., Espin, J.C., Tomás-Barberán, F.A. 2002. Varietal differences among the polyphenol profiles of seven tablegrape cultivars studied by LC-DAD–MS-MS. *J. Agric. FoodChem.* 50, 5691–5696.

Caparino, O.A., Tang, J., Nindo, C.I., Sablani, S.S., Powers, J.R., Fellman, J.K. 2012. Effect of drying methods on the physical properties and microstructures of mango (Philippine ‘Carabao’var.) powder. *Journal of Food Engineering* 111(1): 135-148.

Castrejón, A. D. R., Eichholz, I., Rohn, S., Kroh, L. W., & Huyskens-Keil, S. 2008. Phenolic profile and antioxidant activity of highbush blueberry (*Vaccinium corymbosum* L.) during fruit maturation and ripening. *Food Chemistry*, 109, 564–572.

Cemeroğlu, B., Yemenicioğlu, A. ve Özkan, M. 2004. Meyve ve sebzelerin bileşimi. Meyve ve Sebze İşleme Teknolojisi, Cilt I, Cemeroğlu, B. (ed.), s. 1-188, Bizim Büro Basımevi, 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.

Chen, A. C., Veiga, M. F., & Rizzuto, A. B. 1988. CocrySTALLIZATION: an encapsulation process. *Food Technology*, 11, 87-90.

Cheng, A. W. Xie, H.X., Qi, Y., Liu, C., Guo, X., Sun, J. Y., Liu, L. N. 2017. Effects of storage time and temperature on polyphenolic content and qualitative characteristics of freeze-dried and spray-dried bayberry powder *LWT - Food Science and Technology* 78, 235-240.

Chegini, G.R., Ghobadian, B. 2005. Effect of spray-drying condition on physical properties of orange juice powder, *Dry. Technol.* 23 657–668.

Chiang, J., Kadouh, H. ve Zhou, K. 2013. Phenolic compounds and antioxidant properties of gooseberry as affected by in vitro digestion, *Food Science and Technology*, 51, 417-422.

Ciornea, E., Dumitru, G., Cojocaru, S.I., Cojocaru, D., ve Oniciuc, M.V.A. 2009. Biochemical study on the *Vaccinium myrtillus*, *Ribes rubrum*, and *Ribes nigrum* fruits from the spontaneous flora. *Analele Științifice ale Universității, Alexandru Ioan Cuza, Secțiunea Genetică și Biologie Moleculară*, 10, 81–88.

Comunian, T.A., Monterrey-Quintero, E.S., Thomazini, M., Balieiro, J.C., Piccone, P., Pittia, P., Favaro-Trindade, C.S. 2011. Assessment of production efficiency, physicochemical properties and storage stability of spray-dried chlorophyllide, a natural

food colourant, using gum Arabic, maltodextrin and soy protein isolate-based carrier systems. *Int. J. Food Sci. Technol.* 46 (6), 1259–1265.

Contessa, C., Mellano, M.G., Beccaro, G., Giusiano, A., ve Botta, R. 2013. Total antioxidant capacity and total phenolic and anthocyanin contents in fruit species grown in Northwest Italy. *Scientia Horticulturae*, 160, 351–357.

Çam, M., İçyer, N. C., Erdoğan, F. 2014. Pomegranate peel phenolics: Microencapsulation, storage stability and potential ingredient for functional food development. *LWT - Food Science and Technology* 55, 117-123.

Çelik E. 2012. Organik Olarak Yetiştirilen Frenk Üzümü ve Bektaş Üzümü Çeşitlerinin Bazı Özelliklerinin Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Ordu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ordu.

Dai, J., Mumper, R. J. 2010. Plant phenolics: extraction, analysis and their antioxidant and anticancer properties. *Molecules*, 15(10), 7313-7352.

da Silva Carvalho, A. G., da Costa Machado, M. T., da Silva, V. M., Sartoratto, A., Rodrigues, R. A. F., Hubinger, M. D. 2016. Physical properties and morphology of spray dried microparticles containing anthocyanins of jussara (*Euterpe edulis* Martius) extract. *Powder Technology*, 294, 421-428.

Daza, L. D., Fujita, A., Fávaro-Trindade, C. S., Rodrigues-Ract, J. N., Granato, D., Genovese, M. I. 2016. Effect of spray drying conditions on the physical properties of Cagaita (*Eugenia dysenterica* DC.) fruit extracts. *Food and bioproducts processing* 97, 20–29.

De Ancos, B., Ibañez, E., Reglero, G., & Cano, M. P. 2000. Frozen storage effects on anthocyanins and volatile compounds of raspberry fruit. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 48, 873–879.

Declume C. 1989. Anti-inflammatory evaluation of a hydroalcoholic extract of black currant leaves (*Ribes nigrum*), *Journal of Ethnopharmacology*, 27, 91–98.

Denev, P., Ciz, M., Ambrozova, G., Lojek, A., Yanakieva, I., ve Kratchanova, M. 2010. Solid-phase extraction of berries anthocyanins and evaluation of their antioxidative properties. *Food Chemistry*, 123, 1055–1061.

Desai, K.G.H., ve Park, H.J. 2005. Recent developments in microencapsulation of food ingredients. *Drying Technology*, 23, 1361–1394.

Dietrich, H., Rechner, A., & Patz, C. D. 2004. Bioactive compounds in fruit and juice. *Fruit Processing*, 1, 50–55.

Djordjevic, B., Rakonjac, V., Fotiri, M., Aksic M.F, Savikin, K., ve Vulic T. 2014. Pomological and biochemical characterization of European currant berry (*Ribes* sp.) cultivars. *Scientia Horticulturae*, 165, 156–162.

Djordjevic, B., Savikin, K., Zdunic, G., Jankovic, T., Vulic, T., Oparnica, C., ve Radivojevic, D. 2010. Biochemical properties of red currant varieties in relation to storage. *Plant Foods for Human Nutrition*, 65, 326–332.

Dowton, G.E.; Flores-Luna, J.L.; King, C.J. 1982. Mechanisms of stickiness in hygroscopic amorphous powders. *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals*, 21, 447–451.

Du, J., Ge, Z.Z., Xu, Z., Zou, B., Zhang Y. and Li, C.M. 2014. Comparison of the Efficiency of Five Different Drying Carriers on the Spray Drying of Persimmon Pulp Powders. *Drying Technology*, 32: 1157–1166.

Duda-Chodak, A., ve Tarko, T. 2007. Antioxidant properties of different fruit seeds and peels. *ACTA Scientiarum Polonorum, Technologia Alimentaria*, 6(3), 29-36.

Dwight, S., Namiko, I., Tomomi, K., 2007. Home-processing black and green tea (*Camellia sinensis* L.). *Food Saf. Technol.*, 1–2.

Dziezak, J.D. 1988. Microencapsulation and encapsulated ingredients. *Food Technology*, 42(4), 136–151.

Eastman, J.E., Moore, C.O. 1984. Cold-water- soluble granular starch for gelled food compositions. U.S. Patent No: 4,465,702.

Ekici, L., Ercoşkun, H. 2007. Et ürünlerinde diyet lif kullanımı. *Gıda Teknolojileri Elektronik Dergisi*, 1: 83-90.

Ellendersen, L. S. N., Granato, D., Guergoletto, K. B., & Wosiacki, G. 2012. Development and sensory profile of a probiotic beverage from apple fermented with *Lactobacillus casei*. *Engineering in Life Sciences*, 12, 475–485.

El-Tinay, A.H. ve Ismail, I.A. 1985. Effect of some additives and processes on the characteristics of agglomerated and granulated spray-dried Roselle powder. *Acta Alimen. Hung.* 14, 283–295.

Erenoğlu, B., ve Öztürk, M. 2002. Avrupa Birliği Ülkelerinde Üzümsü Meyveler Tarımı ve Yakın Gelecekte Beklenen Gelişmeler. *Avrupa Birliğine Uyum Aşamasında Bahçe Bitkileri Tarımı*, 133-146.

Ersus, S. ve Yurdagel, U. 2007. Microencapsulation of anthocyanin pigments of black carrot (*Daucus carota* L.) by spray drier. *Journal of Food Engineering*, 80, 805–812.

Escribano-Bailon, M. T., Santos-Buelga, C., & Rivas-Gonzalo, J. C. 2004. Anthocyanins in cereals. *Journal of Chromatography A*, 1054(1-2), 129-141.

Esin, Y. 2011. Frenk Üzümünden (*Ribes* Spp.) Üretilen Reçel Ve Marmelatın Fitokimyasal Özelliklerinin Belirlenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı.

Fang, Z. and Bhandari, B. 2010. Encapsulation of polyphenols- a review. *Trends in Food Science & Technology* 21;510-523.

Fan G, Han Y, Gu Z, Chen D. 2008. Optimizing conditions for anthocyanins extraction from purple sweet potato using response surface methodology (RSM). *LWT-Food Sci Technol* 41:155–160.

Fang, Z. X., & Bhandari, B. 2011. Effect of spray dried and storage on the stability of bayberry polyphenols. *Food Chemistry*, 129, 1139-1147.

Fang, Z., Bhandari, B. 2012. Comparing the efficiency of protein and maltodextrin on spray drying of bayberry juice. *Food Research International*, 48(2), 478-483.

FAO. 2015. Statistics divisions. Food and Agriculture Organization of the United Nations.<http://faostat3.fao.org/>. Erişim tarihi:25.08.2015.

Fazaeli, M., Emam-Djomeh, Z., Ashtari, A. K., Omid, M. 2012. Effect of spray drying conditions and feed composition on the physical properties of black mulberry juice powder. *Food and Bioprocess Technology*, 90(4), 667-675.

Fennema, O.R. 1996. Water and ice. In: Food Chemistry (edited by O.R. Fennema). Pp. 17–93. New York, USA: Marcel Dekker.

Ferrari, C.C., Marconi Germer, S. P., Alvim, I. D., Vissotto F. Z. & Aguirre, J.M. 2012. Influence of carrier agents on the physicochemical properties of blackberry powder produced by spray drying. *International Journal of Food Science and Technology*, 47, 1237–1245.

Ferrari, C. C., Marconi Germer, S. P., Alvim, I. D., & de Aguirre, J. M. 2013. Storage stability of spray-dried blackberry powder produced with maltodextrin or gum Arabic. *Drying Technology*, 31, 470-478.

Flores, F.P., Singh, R.K., Kong, F. 2014. Physical and storage properties of spray-dried blueberry pomace extract with whey protein isolate as wall material. *Journal of Food Engineering* 137: 1-6.

Frankel, E. N., Kanner, J., German, J. B., Parks, E., & Kinsella, J. E. 1993. Inhibition of oxidation of human low-density lipoprotein by phenolic substances in red wine. *Lancet*, 341, 454-457.

Fritzen-Freire, C.B., Prudêncio, E.S., Amboni, R.D.M.C., Pinto, S.S., Murakami, A.N.N., ve Murakami, F. 2012. Microencapsulation of bifidobacteria by spray drying in the presence of prebiotics. *Food Research International*, 45, 306–312.

Frøytlog, C., Slimestad, R., & Andersen, Ø. M. 1998. Combination of chromatographic techniques for the preparative isolation of anthocyanins - applied on blackcurrant (*Ribes nigrum*) fruits. *Journal of Chromatography A*, 825(1), 89-95.

Fu, Y., Zhou, X., Chen, S., Sun, Y., Shen, Y., Ye, X. 2015. Chemical composition and antioxidant activity of Chinese wild raspberry (*Rubus hirsutus* Thunb.). *LWT Food Science and Technology* 60; 1262-1268.

Fuchs, M., Turchiuli, C., Bohin, M., Cuvelier, M., Ordonnaud, C., Peyrat, M., Dumoulin, E., 2006. Encapsulation of oil in powder using spray drying and fluidized bed agglomeration. *J. Food Eng.* 75, 27–35.

Gadkari, P. V and Balaraman, M. 2015. Catechins: Sources, extraction and encapsulation: A review. *Food and bioproducts processing* 93; 122-138.

Gao, L., Wang, S., Oomah, B. D., & Mazza, G. 2002. Wheat quality: Antioxidant activity of wheat millstreams. In P. Ng & C. W. Wrigley (Eds.), *Wheat Quality Elucidation* (pp. 219–233). St. Paul. MN: AACC International.

Garofulic, I. E., Zoric, Z., Pedisic, S., Uzelac, V.D. 2017. Retention of polyphenols in encapsulated sour cherry juice in dependence of drying temperature and wall material. *LWT - Food Science and Technology* 83;110-117.

Gavrilova, V., Kajdzanoska, M., Gjamovski, V. and Stefova, M. 2011. Separation, Characterization and Quantification of Phenolic Compounds in Blueberries and Red and Black Currants by HPLC_DAD_ESI-MS. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 4009-4018.

Gaysinsky, S., Davidson, P., McClements, J., Weiss, J., 2008. Formulation and characterization of phytophenol-carrying Antimicrobial Microemulsions. *Food Biophys.* 3, 54–65.

Gharsallaoui, A., Roudaut, G., Chambin, O., Voilley, A. and Saurel, R. 2007. Application of spray-drying in microencapsulation of food ingredients: An overview. *Food Res. Int.* (40), 1107–1121.

Glahn, R. P., Lee, O. A., Yeung, A., Goldman, M. I., & Miller, D. D. 1998. Caco-2 cell ferritin formation predicts nonradiolabeled food iron availability in an in vitro digestion/Caco-2 cell culture model. *The Journal of Nutrition*, 128, 1555–1561.

Gibbs, B.F., Kermasha, S., Alli, I., ve Mulligan, C.N. 1999. Encapsulation in the food industry: A review. *International Journal of Food Sciences and Nutrition*, 50, 213–224.

Giné Bordonaba, J., ve Terry, L.A. 2008. Biochemical profiling and chemometric analysis of seventeen UK-grown black currant (*Ribes nigrum* L.) cultivars. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 56(16), 7422–7430.

Giovanelli, G., Limbo, S., Buratti, S. 2014. Effects of new packaging solutions on physico-chemical, nutritional and aromatic characteristics of red raspberries (*Rubus idaeus* L.) in postharvest storage. *Postharvest Biology and Technology* 98; 72–81.

Giusti, M.M., Rodriguez-Saona, L.E., ve Wrolstad, R.E. 1999. Molar Absorptivity and Color Characteristics of Acylated and Non-acylated Pelargonidin-based Anthocyanins. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 47, 4631-463.

Godevac, D., Vajs, V., Milosavljevic, S., Ćordevic, B., Zdunic, G., ve Tesevic, V. 2011. Chemical composition of white currant seed extract. *Journal of Serbian Chemical Society*, 76, 1465–1470.

Goiffon, J.P., Mouly, P.P., Gaydou, E.M. 1999. Anthocyanic pigment determination in red fruit juices, concentrated juices and syrups using liquid chromatography. *Analytica Chimica Acta* 382; 39-50.

Gouin, S. 2004. Microencapsulation: industrial appraisal of existing Technologies and trends. *Trends in Food Science and Technology*, 15, 330–347.

Goula, A. M., ve Adamopoulos, K.G. 2010. A new technique for spray drying orange juice concentrate. *Innovative Food Science and Emerging Technology*, 11(2), 342–351.

Goula A.M., Adamopoulos K.G. and Kazakis N.A. 2004. Influence of spray drying conditions on tomato powder properties. *Dry Technol.* 22:1129-1151.

Goula A.M., ve Adamopoulos K.G. 2008. Effect of Maltodextrin Addition during Spray Drying of Tomato Pulp in Dehumidified Air: II. Powder Properties. *Drying Technology*, 26:6, 726-737.

Gopalan, A., Reuben, S.C., Ahmed, S., Darvesh, A.S., Hohmann, J., ve Bishayee, A. 2012. The health benefits of black currants. *Food & Function*, 3(8), 795–809.

Grabowski, J. A., Truong, V.D., Daubert, C.R., 2006. Spray drying of amylase hydrolyzed sweet potato puree and physiochemical properties of powder. *J. Food Sci.* 71 (5), E209–E217.

Gramza, A., Korczak, J., 2005. Tea constituents (*Camellia sinensis* L.) as antioxidants in lipid systems. *Trends Food Sci. Technol.* 16, 351–358.

Gropper & Smith, 2013. Advanced nutrition and human metabolism (6th edition). Belmont, Wadsworth.

Gupta, A.S. 1975. Spray drying of orange juice. US patent #4112130.

Häkkinen, S., Heinonen, M., Kärenlampi, S., Mykkänen, H., Ruuskanen, J., ve Törrönen, R. 1999. Screening of selected flavonoids and phenolic acids in 19 berries. *Food Research International*, 32, 345-353.

Hakkinen, S. H., Kärenlampi, S. O., Heinonen, I. M., Mykkanen, H. M., & Torronen, A. R. 1999. Content of the flavonols quercetin, myricetin, and kaempferol in 25 edible berries. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 47(6), 2274-2279.

Häkkinen, S. H., & Törrönen, A. R. 2000. Content of flavonols and selected Phenolic acids in strawberries and vaccinium species: Influence of cultivar, cultivation site and technique. *Food Research International*, 33(6), 517–524.

Hartzfeld, P. W., Forkner, R., Hunter, D. M., & Hagerman, A. E. 2002. Determination of hydrolyzable tannins (gallotannins and ellagitannins) after reaction with potassium iodate. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50, 1785–1790.

Heinonen, I. M., Meyer, A. S., & Frankel, E. N. 1998. Antioxidant activity of berry phenolics on human low-density lipoprotein and liposome oxidation. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 46, 4107–4112.

Heinonen, M. 2007. Review: antioxidant activity and antimicrobial effect of berry phenolics—a Finnish perspective. *Mol. Nutr. Food Res.* 51, 684–691.

Harb, J., Bisharat, R., ve Streif, J. 2008. Changes in volatile constituents of blackcurrants (*Ribes nigrum* L. cv. ‘Titania’) following controlled atmosphere storage. *Postharvest Biology and Technology*, 47, 271–279.

Haslam, E., & Lilley, T. H. 1988. Natural astringency in foodstuffs—a molecular interpretation. *Critical Reviews of Food Science and Nutrition*, 27, 1-40.

Haslam, E. 1996. Natural polyphenols (vegetable tannins) as drugs: possible modes of action. *Journal of Natural Product*, 59, 205-215.

Hayden, R.A., Dana, M.N., ve Lerner, B.R. 1987. Currants and Gooseberries. HOPurdue University, Cooperative Extension Service, 17(2), 23-29.

Hellstrom J, Mattila P, Karjalainen R. 2013. Stability of anthocyanins in berry juices stored at different temperatures. *J Food Compos Anal*; 31:12-9.

Ho, C.T., Lin, J.K., Shahidi, F. 2009. Tea and Tea Products: Chemistry and Health-Promoting Properties. CRC Press, BocaRaton.

Hollands, W., Brett, G. M., Radreau, P., Saha, S., Teucher, B., Bennett, R. N., ve ark. 2008. Processing blackcurrants dramatically reduces the content and does not enhance the urinary yield of anthocyanins in human subjects. *Food Chemistry*, 108, 869–878.

Hollman, P. C. H., & Katan, M. B. 1999. Health effects and bioavailability of dietary flavonols. *Free Radical Research*, 31, S75-S80.

Horuz, E., Altan, A., Maskan, M. 2012. Spray drying and process optimization of unclarified pomegranate (*Punica granatum*) juice. *Drying Technology*, 30(7), 787-798.

Howard, L. R., Hager, T. J. 2007. Berry fruit phytochemicals. *Food Science and Technology*, 168, 73.

Howell, A., Reed, J., Krueger, C., Winterbottom, R., Cunningham, D., Leahy, M. 2005. A-type cranberry proanthocyanidins and uropathogenic bacterial anti-adhesion activity. *Phytochemistry* 66, 2281–2291.

Howell, A.B. 2002. Cranberry proanthocyanidins and the maintenance of urinary tract health. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 42, 273–278.

Huang, M.T., Xie, J.G., Wang, Z.Y., Ho, C.T., Lou, Y.R., Wang, C.X., Hard, G.C., Conney, A.H. 1997. Effects of tea, decaffeinated tea, and caffeine on UVB light-induced complete carcinogenesis in SKH-1 mice: demonstration of caffeine as a biologically important constituent of tea. *Cancer Res.* 57, 2623–2629.

Hummer, K.E. ve Barney, D.L. 2002. Currants. *Hort Technology*, 12(3), 377–387.

Ignat, I., Volf, I., Popa, V. I. 2011. A critical review of methods for characterisation of polyphenolic compounds in fruits and vegetables. *Food Chemistry*, 126(4), 1821–1835.

Igual, M., Ramires, S., Mosquera, L., Martínez-Navarrete, N. 2014. Optimization of spray drying conditions for lulo (*Solanum quitoense* L.) pulp. *Powder Technology* 256: 233–238.

Işık, E.A., Şahin, A., ve Yazıcı, K. 2001. Bazı üzüksü meyvelerin (Frenküzümü, Ahududu, Böğürtlen ve Nar) Ekolojik Yetiştiriciliğe Uygunluğu. Türkiye II. Ekolojik Tarım Kongresi, Antalya. 286–294.

Iversen CK. 1999. Black currant nectar: Effect of processing and storage on anthocyanin and ascorbic acid content. *J Food Sci*;64: 37–41.

Jafari, S. M., Ghalenoei, M.G., Dehnad, D. 2017. Influence of spray drying on water solubility index, apparent density, and anthocyanin content of pomegranate juice powder. *Powder Technology* 311; 59–65.

Jakobek, L., Šeruga, M., Novak, I., Kosanović, M.M. 2007. Flavonols, phenolic acids and antioxidant activity of some red fruits. *Deutsche Lebensmittel-Rundschau* 8, 369–378.

Jaya, S.; Das, H. 2004. Effect of maltodextrin, glycerol monostearate and tricalcium phosphate on vacuum dried mango powder properties. *Journal of Food Engineering* 63; 125–134.

Jayasena, V., & Cameron, I. 2008. Brix/acid ratio as a predictor of consumer acceptability of crimson seedless table grapes. *Journal of Food Quality*, 31, 736–750.

Jayasundera, M., Adhikari, B., Adhikari, R., & Aldred, P. 2011. The effect of protein types and low molecular weight surfactants on spray drying of sugar-rich foods. *Food Hydrocolloids*, 25, 459–469.

Jia, N., Xiong, Y., Kong, B., Liu, Q., ve Xia, X. 2012. Radical scavenging activity of black currant (*Ribes nigrum* L.) extract and its inhibitory effect on gastric cancer cell proliferation via induction of apoptosis. *Journal of Functional Foods*, 4, 382-390.

Jiménez-Aguilar, D.M., Ortega-Regules, A.E., Lozada-Ramírez, J.D., Pérez-Pérez, M.C.I., Vernon-Carter, E.J., Welti-Chanes, J. 2011. Color and chemical stability of spray-dried blueberry extract using mesquite gum as wall material. *Journal of Food Composition and Analysis* 24(6): 889-894.

Jimenez-Garcia, S.N., Guevara-Gonzalez, R.G., Miranda-Lopez, R., Feregrino-Perez, A.A., Torres-Pacheco, I., Vazquez-Cruz, M. A. 2013. Functional properties and quality characteristics of bioactive compounds in berries: Biochemistry, biotechnology, and genomics. *Food Research International* 54;1195–1207.

Kahkonen, M. P., Heinamaki, J., Ollilainen, V., & Heinonen, M. 2003. Berry anthocyanins: isolation, identification and antioxidant activities. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 83(14), 1403-1411.

Katsube, N., Iwashita, K., Tsushida, T., Yamaki, K., & Kobori, M. 2003. Induction of apoptosis in cancer cells by bilberry (*Vaccinium myrtillus*) and the anthocyanins. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51(1), 68–75.

Kays, S.J. 1991. Post harvest Phys. of Perishable Plant Products. *Vas Nostrand Rein Hold Book, AVI Publishing Co*, pp:149-316.

Kellogg, J., Wang, J., Flint, C., Ribnicky, D., Kuhn, P., de Mejia, E. G., et al. 2010. Alaskan wild berry resources and human health under the cloud of climate change. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 58, 3884–3900.

Kha, T.C., Nguyen, M.H., ve Roach, P.D. 2010. Effects of spray drying conditions on the physicochemical and antioxidant properties of the Gac (*Momordica cochinchinensis*) fruit aril powder. *Journal of Food Engineering*, 98(3), 385–392.

Kha, T.C., Phan-Tai, H. & Nguyen, M.H. 2014. Effects of pre-treatments on the yield and carotenoid content of Gac oil using super critical carbon dioxide extraction. *Journal of Food Engineering*, 120, 44–49.

Kha, T.C., Nguyen, M.H., Roach, P.D., & Stathopoulos, C.E. 2014. Microencapsulation of Gac oil: optimisation of spray drying conditions using response surface methodology. *Powder Technology*, 264, 298–309.

Koç, M., Kaymak-Ertekin, F. 2016. Şeker İçeriği Yüksek Gıdaların Püskürtülerek Kurutulması: Ürün Kazanımı ve Toz Ürün Özelliklerinin Geliştirilmesi. *Türk Tarım-Gıda Bilim ve Teknoloji Dergisi* 4(5): 336-344.

Köksal, E., Bursal, E., Dikici, E., Tozoglu, F., Gulcin, I. 2011. Antioxidant activity of *Melissa officinalis* leaves. *J. Med. Plant. Res.* 5 (2), 217–222.

Konic´ -Ristic, A., Šavikin, K., Zdunic´, G., Jankovic´, T., Juranic, Z., Menkovic´, N., Stankovic´, I. 2011. Biological activity and chemical composition of different berry juices. *Food Chemistry* 125; 1412–1417.

Kunz, B., Kruckeberg, S. and Weissbrodt, J. 2003. Chancen und grenzen der mikroverkapselung in der modernen lebensmittelverarbeitung. *Chem.-Ing.-Tech.* (75), 1733-1740.

Kumar, C.S., Subramanian, R., Rao, L.J. 2013. Application of enzymes in the production of RTD black tea beverages: a review. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* 53, 180–197.

Lafay, S., & Gil-Izquierdo, A. 2008. Bioavailability of phenolic compounds. *Hytochemistry Reviews*, 7, 301–311.

Laaksonen, O.; Sandell, M.; Nordlund, E.; Heinio“, R.; Malinen, H.; Jaakkola, M.; Kallio, H. 2012. The effect of enzymatic treatment on blackcurrant (*Ribes nigrum*) juice flavour and its stability. *Food Chem.*, 130, 31–41.

Latti, A. K., Kainulainen, P. S., Hayirlioglu-Ayaz, S., Ayaz, F. A., & Riihinen, K. R. 2009. Characterization of anthocyanins in caucasian blueberries (*Vaccinium arctostaphylos* L.) native to Turkey. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 57(12), 5244-5249.

Lee, J. H., & Talcott, S. T. 2004. Fruit maturity and juice extraction influences ellagic acid derivatives and other antioxidant polyphenolics in muscadine grapes. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52(2), 361–366.

Levine, H.; Slade, L. 1992. Glass transitions in foods. In *Physical Chemistry of Foods*; Schwartzberg, H.G., Hartel, R.H., Eds.; Marcel Dekker: New York,; 83–221.

Liu, Y., Wang, S., Ren, J., Yuan, G., Li, Y., Zhang, B., Zhu, B. 2018 . Characterization of free and bound volatile compounds in six *Ribes nigrum* L. blackcurrant cultivars. *Food Research International* 103; 301–315.

Lu, J., Lin, P., Yao, Q., Chen, C.h., 2010. Chemical and molecular mechanisms of antioxidants: experimental approaches and model systems. *J. Cell Mol. Med.* 14 (4), 840–860.

Luksaa, J., Monstavicea, I.V., Yurchenkob, V., Servac, S., Servienea, E. 2018. High content analysis of sea buckthorn, black chokeberry, red and white currants microbiota – A pilot study. *Food Research International* 111; 597–606.

Lyall K.A., Hurst S.M., Cooney, J., Jensen, D., Lo, K., Hurst, R.D. ve Stevenson, L.M. 2009. Short-term blackcurrant extract consumption modulates exercise-induced oxidative stress and lipopolysaccharide-stimulated inflammatory responses. *American Journal of Physiology, Regulatory, Integrative and Comparative Physiology*, 297(1), 70–81.

Ma, K. L. M., Dolan, K. D. 2011. Effects of Spray Drying on Antioxidant Capacity and Anthocyanidin Content of Blueberry By-Products. *Journal of Food Science*, 76(7), 156-164.

Maatta, K.R., Kamal-Eldin, A., Torronen, A.R. 2003. High-performance liquid chromatography (HPLC) analysis of phenolic compounds in berry with diode array and electrospray ionization mass spectrometric (MS) detection: Ribes species. *J. Agric. Food Chem.* 51, 6736-6744.

Määttä-Riihinen, K.R., Kamal-Eldin, A., Mattila, P.H., González-Paramás, A.M., ve Törrönen, A.R. 2004. Distribution and contents of phenolic compounds in eighteen Scandinavian berry species. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52, 4477-4486.

Madene, A., Scher, J., Desobry, S. 2006. Flavour encapsulation and controlled release—a review. *Int. J. Food Sci. Technol.* 4 (1), 1–21.

Mahdavee Khazaei, K., Jafari, S.M., Ghorbani, M., Hemmati Kakhki. 2014. Application of maltodextrin and gum arabic in microencapsulation of saffron petal's anthocyanins and evaluating their storage stability and color. *Carbohydr. Polym.* 105; 57–62.

Mahdavi, S. A., Jafari, S. M., Ghorbani, M., Assadpoor, E. 2014. Spray-drying microencapsulation of anthocyanins by natural biopolymers: A review. *Drying Technology*, 32(5), 509-518.

Mahdavi, S. A., Jafari, S. M., Assadpoor, E., Dehnad, D. 2016. Microencapsulation optimization of natural anthocyanins with maltodextrin, gum Arabic and gelatin. *International Journal of Biological Macromolecules* 85; 379–385.

Mahendran, T. 2010. Physico-Chemical Properties And Sensory Characteristics Of Dehydrated Guava Concentrate: Effect Of Drying Meth-Of And Maltodextrin Concentration- *Tropical Agricultural Research & Extension* 13(2).

Main, J. H., Clydesdale, F. M., & Francis, F. J. 1978. Spray drying anthocyanin concentrates for use as food colorants. *Journal of Food Science*, 43, 1693-1697.

Manach, C., Scalbert, A., Morand, C., Re´me´sy, C., & Jime´nez, L. 2004. Polyphenols: food sources and bioavailability. *American Journal of Clinical Nutrition*, 79, 727-747.

Mani, S., Jaya, S. & Das, H. 2002. Sticky Issues on Spray Drying of Fruit Juices. MBSK 02-201. Saskatoon, SK, Canada: ASAE / CSAE Meeting.

Masters, K. 1991. Spray drying handbook. Essex, UK: Longman Scientific and Technical.

Mattila, P.H., Hellström, J., Karhu, S., Pihlava, J.M., Veteläinen, M. 2016. High variability in flavonoid contents and composition between different North-European currant (*Ribes* spp.) varieties. *Food Chemistry* 204; 14–20.

Mazza, G., & Manitiati, E. 1993. Introduction. Anthocyanin in fruits, vegetables and grains (pp. 1–28). Boca Raton, FL: CRC Press.

Mazza, G. and Miniati, E. 1993. Anthocyanins in fruits, vegetables and grains. CRC Pres. London. 362 p.

Mazza, G. 2000. Health aspects of natural colors. In G. J. Lauro, & F. J. Francis (Eds.), *Natural food and colorants science and technology* (pp. 289–314). New York: Marcel Decker.

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

Mishra, P., Mishra, S., & Mahanta, C. L. 2014. Effect of maltodextrin concentration and inlet temperature during spray drying on physicochemical and antioxidant properties of amla (*Embllica officinalis*) juice powder. *Food and Bioproducts Processing*, 92, 252–258.

Mikkonen, T.P., Määttä, K.R., Hukkanen, A.T., Kokko, H.I., Törrönen, A.R., Kärenlampi, S.O., Karjalainen, R.O. 2001. Flavonol content varies among black currant cultivars. *J. Agric. Food Chem.* 49, 3274–3277.

Mikulic-Petkovsek, M., Schmitzer, V., Slatnar, A., Stampar, F., & Veberic, R. 2012. Composition of sugars, organic acids, and total phenolics in 25 wild or cultivated berry species. *Journal of Food Science*, 77(10), C1064–C1070.

Mikulic-Petkovsek, M., Slatnar, A., Schmitzer, V., Stampar, F., Veberic, R., Koron, D. 2013. Chemical profile of black currant fruit modified by different degree of infection with black currant leaf spot. *Scientia Horticulturae* 150; 399–409.

Mikulic-Petkovsek, M., Rescic, J., Schmitzer, V., Stampar, F., Slatnar, A., Koron, D., Veberic, R. 2015. Changes in fruit quality parameters of four *Ribes* species during ripening. *Food Chemistry* 173; 363–374.

Mikulic-Petkovsek, M., Koron, D., Veberic, R. 2016. Quality parameters of currant berries from three different clusterpositions. *Scientia Horticulturae* 210;188–196.

Milivojevic, J., Slatnar, A., Mikulic-Petkovsek, M., Stampar, F., Nikolic, M., ve Veberic, R. 2012. The influence of early yield on the accumulation of major taste and health-related compounds in black and red currant cultivars (*Ribes* spp.). *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 60(10), 2682–2691.

Murali, S., Kar, A., Mohapatra, D., & Kalia, P. 2015. Encapsulation of black carrot juice using spray and freeze drying. *Food Science and Technology International*, 21(8), 604-612.

Murugesan R. & Orsat V. 2011. Spray Drying of Elderberry (*Sambucus nigra* L.) Juice to Maintain Its Phenolic Content, *Drying Technology*, 29:14, 1729-1740.

Munin, A., Edwards-Lévy, F. 2011. Encapsulation of natural polyphenolic compounds; a review. *Pharmaceutics*, 3(4), 793-829.

Muzaffar, K., Kumar, P. 2017. Spray Drying of Tamarind Pulp: Effect of Process Parameters Using Protein as Carrier Agent. *Journal of Food Processing and Preservation*, 41(2), 1-10.

Naczki, M., ve Shahidi, F. 2004. Extraction and analysis of phenolics in food. *Journal of Chromatography A*, 1054, 95–111.

Nadeem, H. Ş., Torun, M., Özdemir, F. 2011. Spray drying of the mountain tea (*Sideritis stricta*) water extract by using different hydrocolloid carriers. *LWT-Food Science and Technology*, 44(7), 1626-1635.

Nedovic, V., Kalusevic, A., Manojlovic, V., Levic, S., Bugarski, B. 2011. An overview of encapsulation technologies for food applications. *Procedia Food Science*, 1, 1806-1815.

Nikkhah, E., Khayami, M., Heidari, R., & Jamee, R. 2007. Effect of sugar treatment on stability of anthocyanin pigments in berries. *Journal of Biological Sciences*, 7, 1412-1417.

Nishiyama, I., Yamashita, Y., Yamanaka, M., Shimohashi, A., Fukuda, T., & Oota, T. 2004. Varietal difference in vitamin C content in the fruit of kiwifruit and other Actinidia species. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52; 5472–5475.

NMKL. 2007. Trace Elements- Determination by ICP-MS after pressure digestion. No:186

Nohynek, L., Alakomi, H., Kähkönen, M., Heinonen, M., Helander, I., Oksman, K., Puupponen, R. 2006. Berry phenolics: antimicrobial properties and mechanisms of action against severe human pathogens. *Nutr. Cancer*. 54 (1), 18–32.

Nour, V., Trandafir, I., ve Ionica, M.E. 2011. Ascorbic acid, anthocyanins, organic acids and mineral content of some black and red currant cultivars. *Fruits*, 66, 353–362.

Nour, V., Stampar, F., Veberic, R., Jakopic, J. 2013. Anthocyanins profile, total phenolics and antioxidant activity of black currant ethanolic extracts as influenced by genotype and ethanol concentration. *Food Chemistry* 141; 961-966.

Nunes, G.L., Bremer Boaventura, B.C., Pinto, S.S., Verruck, S., Murakami, F.S., Prudêncio, E.S., ve Castanho Amboni, R.D.M. 2015. Microencapsulation of freeze concentrated *Ilex paraguariensis* extract by spray drying. *Journal of Food Engineering*, 151, 60–68.

Nurhadi, B., Andoyo, R., & Indarto, R. 2012. Study the properties of honey powder produced from spray drying and vacuum drying method. *International Food Research Journal*, 19, 907-912.

Oberoi, D.P.S., Sogi, D.S. 2015. Effect of drying methods and maltodextrin concentration on pigment content of watermelon juice powder. *Journal of Food Engineering* 165; 172-178.

Ogawa K, Sakakibara H, Iwata R, Ishii T, Sato T, Goda T, ve ark. 2008. Anthocyanin composition and antioxidant activity of the crowberry (*Empetrum nigrum*) and other berries. *J Agric Food Chem* 56: 4457-62.

Ohlsson, A. 2010. Comparison of flavour compounds in juices from different blackcurrant varieties. Chemistry 240 hp University of Kalmar, School of Pure and Applied Natural Sciences Examination Project Work 30 hp.

Onur, C. 2006. Üzümsü Meyveler Islah Projesinden Sempozyumlara. 2. Ulusal Üzümsü Meyveler Sempozyumu. 14-16 Eylül 2006, 8-10 s, Tokat.

Onwulata, C. 2013. Microencapsulation and functional bioactive foods. *J. Food Process. Preserv.* 37 (5), 510–532.

Ordoñez, P., Vega, M., Malagón, O. 2006. Phytochemical study of native plant species used in traditional medicine in Loja Province. *Lyonia: J. Ecol. Appl.* 10 (2), 65–71.

Palzer, S. 2005. The effect of glass transition on the desired and undesired agglomeration of amorphous food powders. *Chem.Eng. Sci.* 60 (14), 3959–3968.

Pacheco-Palencia, L. A., Hawken, P., & Talcott, S. T. 2007. Phytochemical, antioxidant and pigment stability of açai (*Euterpe oleracea* Mart.) as affected by clarification, ascorbic acid fortification and storage. *Food Research International*, 40(5), 620–628.

Pantelidis, G., Vasilakakis, M., Manganaris, G.A., ve Diamantidis, G. 2007. Antioxidant capacity, phenol, anthocyanin and ascorbic acid contents in raspberries, blackberries, red currants, gooseberries and Cornelian cherries. *Food Chemistry* 102, 777–783.

Papadakis, S.E., Gardeli, C. & Tzia, C. 2006. Spray drying of raisin juice concentrate. *Drying Technology*, 24, 173–180.

Paredes-López, O., Cervantes-Ceja, M. L., Vigna-Pérez, M., & Hernández-Pérez, T. 2010. Berries: Improving human health and healthy aging, and promoting quality- A review. *Plant Foods for Human Nutrition*, 65, 299–308.

Parra, R. 2010. Revisión Microencapsulación de Alimentos. *Rev. Fac. Agr. Medellín*. 63 (2), 5669–5684.

Pasin, B., González, C., Maestro, A. 2012. Microencapsulación con alginato en alimentos. Técnicas y aplicaciones. *Rev. Venez. Cienc. Tecnol. Aliment.* 3 (1), 130–151.

Pastell, H., Putkonen, T., Rita, H. 2019. Dietary fibre in legumes, seeds, vegetables, fruits and mushrooms: Comparing traditional and semi-automated filtration techniques. *Journal of Food Composition and Analysis* 75; 1–7.

Pastene, E. 2009. Estado actual de la búsqueda de plantas con actividad antioxidante. *BLACPM* 8 (6), 449–455.

Paunović, S. M., Mašković, P., Nikolić, M., Miletić R. 2017. Bioactive compounds and antimicrobial activity of black currant (*Ribes nigrum* L.) berries and leaves extract obtained by different soil management system. *Scientia Horticulturae* 222; 69–75.

Pena, W. E. L., Andrade, N. J., Soares, N. F. F., Alvarenga, V. O., Rodrigues, J. S., Zuniga, A. D. G., et al. 2014. Modelling *Bacillus cereus* adhesion on stainless steel surface as affected by temperature, pH and time. *International Dairy Journal*, 34, 153–158.

Petkovsek, M., Slatnar, A., Stampar, F., ve Veberic, R. 2012. “HPLC–MS identification and quantification of flavonol glycosides in 28 wild and cultivated berry species”, *Food Chemistry*, 135, 2138–2146.

Petkovsek, M., Rescic, J., Schmitzer, V., Stampar, F., Slatnar, A., Koron, D., ve Veberic, R. 2015. Changes in fruit quality parameters of four *Ribes* species during ripening. *Food Chemistry*, 173, 363–374.

Plessi, M., Bertelli, D., ve Albasini, A. 2007. Distribution of metals and phenolic compounds as a criterion to evaluate variety of berries and related jams. *Food Chemistry*, 100, 419–427.

Plessi, M., Bertelli, D., Rastelli, G., Albasini, A., & Monzani, A. 1998. Fruits of *Ribes*, *Rubus*, *Vaccinium*, and *Prunus* genus. Metal contents and genome. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 361; 353–354.

Prosen, H., Janes, L., Strlic, M., Rusjan, D., & Kocar, D. 2007. Analysis of free and bound aroma compounds in grape berries using headspace solid-phase microextraction with GC–MS and preliminary study of solid-phase extraction with LC–MS. *Acta Chimica Slovenica*, 54, 25–32.

Puupponen, R., Nohynek, L., Hartmann, S., Kahkonen, M., Heinonen, M., Maatta, K., Oksman, K. 2005. Berry phenolics selectively inhibit the growth of intestinal pathogens. *J. Appl. Microbiol.* 98, 991–1000.

Ratundo, A., Bounous, G., Benvenuti, S., Vampa, G., Melegari, M., ve Soragni, F. 1998. Quality and yield of Ribes and Rubus cultivars grown in Southern Italy hilly locations. *Phytotherapy Research*, 12, 135–137.

Ray, S., Raychaudhuri, U., Chakraborty, R. 2016. An overview of encapsulation of active compounds used in food products by drying technology. *Food Bioscience*, 13; 76–83.

Ribeiro, J., Magalhaes, L., Reis, S., Lima, J., & Segundo, M. 2011. High-throughput total cupric ion reducing antioxidant capacity of biological samples determined using flow injection analysis and microplate-based methods. *Analytical Sciences*, 27, 483–488.

Rice-Evans, C. A., Miller, N. J., & Paganga, G. 1996. Structure- antioxidant activity relationships of favonoids and phenolic acids. *Free Radical Biology and Medicine*, 20, 933-956.

Rider, E. D., Ikegami, M., & Jobe, A. H. 1992. Localization of alveolar surfactant clearance in rabbit lung cells. American Journal of Physiology. *Lung Cellular and Molecular Physiology*, 263, 201–209.

Robert, P., Gorena, T., Romero, N., Sepúlveda, E., Chávez, J., Sáenz, C. 2010. Encapsulation of polyphenols and anthocyanins from pomegranate (*Punica granatum*) by spray drying. *Int. J. Food Sci. Technol.* 45, 1386–1394.

Roberts, W. G., & Gordon, M. H. 2003. Determination of the total antioxidant activity of fruit and vegetables by a liposome assay. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51; 1486–1493.

Rodríguez-Hernández, G.R., González-García, R., Grajales-Lagunes, A., Ruiz-Cabrera, M.A. 2005. Spray-drying of cactus pear juice (*Opuntia streptacantha*): effect on the physicochemical properties of powder and reconstituted product. *Drying Technology* 23 (4), 955-973.

Rommel, A., & Wrolstad, R. E. 1993. Ellagic acid content of red raspberry juice as influenced by cultivar, processing, and environmental factors. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 41(11), 1951–1960.

Roos, Y.; Karel, M. 1991. Plasticizing effect of water on thermal behavior and crystallization of amorphous food models. *Journal of Food Science*, 56; 38–43.

Roustapour, O. R., Azad, N. M., & Sarshar, M. 2012. Determination of pomegranate juice powder properties produced by a pilot plant spray dryer with a two-fluid nozzle. *Drying Technology*, 30, 1906-1917.

Routray, W., Orsat, V. 2011. Blueberries and their anthocyanins: factors affecting biosynthesis and properties. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 10(6), 303-320.

Rubinskiene, M., Viskelis, P., Jasutiene, I., Viskeliene, R., Bobinas, C. 2005. Impact of various factors on the composition and stability of black currant anthocyanins. *Food Research International* 38; 867–871.

Rubinskiene, M., Jasutiene, I., Venskutonis, P. R., & Viskelis, P. 2005. HPLC determination of the composition and stability of blackcurrant anthocyanins. *Journal of Chromatographic Science*, 43(9), 478-482.

Rubinskiene, M., Viškelis, P., Jasutienė, I., Duchovskis, P., & Bobinas, C. 2006. Change of biologically active constituents in black currants during ripening. *Journal of Fruit and Ornamental Plant Research*, 14, 237-246.

Ruiz, A., Bustamante, L., Vergara, C., Baer, D., Hermosín-Gutiérrez, I., Obando, L., Mardones, C. 2015. Hydroxycinnamic acids and flavonols in native edible berries of South Patagonia. *Food Chemistry* 167; 84-90.

Russell, W., Labat, A., Scobbie, L., Duncan, G., ve Duthie, G. 2009. Phenolic acid content of fruits commonly consumed and locally produced in Scotland. *Food Chemistry*, 115, 100–104.

Saénz, C., Tapia, S., Chávez, J., ve Robert, P. 2009. Microencapsulation by spray drying of bioactive compounds from cactus pear (*Opuntia ficus-indica*). *Food Chemistry*, 114, 616–622.

Sahin-Nadeem, H., Dincer, C., Torun, M., Topuz, A., & Ozdemir, F. 2013. Influence of inlet air temperature and carrier material on the production of instant soluble sage (*Salvia fruticosa* Miller) by spray drying. *LWT – Food Science and Technology*, 52(1), 31–38.

Saikia, S., Mahnot, N., ve Mahanta, C. 2015. Optimisation of phenolic extraction from *Averrhoa carambola* pomace by response surface methodology and its Microencapsulation by spray and freeze drying. *Food Chemistry*, 171, 144–152.

Samborska, K., Gajek, P., & Kaminska-Dworznicka, A. 2015. Spray drying of honey: The effect of drying agents on powder properties. *Polish Journal of Food and Nutrition Sciences*, 65, 109-118.

Sandell, M.; Laaksonen, O.; Jaärvinen, R.; Rostiala, N.; Pohjanheimo, T.; Tiitinen, K.; Kallio, H. 2009. Orosensory profiles and chemical composition of black currant (*Ribes nigrum*) juice and fractions of press residue. *J. Agric. Food Chem.*, 57, 3718–3728.

Sansone, F., Mencherini, T., Picemo, P., d'Amore, M., Aquino, R.P., ve Lauro, M.R. 2011. Maltodextrin/pectin microparticles by spray drying as carrier for nutraceutical extracts. *Journal of Food Engineering*, 105(2), 468–476.

Santiago, M. C. P., Nogueira, R. I., Paim, D. R. S. F., Gouvêa, A. C. M. S., de Oliveira Godoy, R. L., Peixoto, F. M., Freitas, S. P. 2016. Effects of encapsulating agents on anthocyanin retention in pomegranate powder obtained by the spray drying process. *LWT-Food Science and Technology*, 73, 551-556.

Santana, A. A., Kurozawa, L. E., de Oliveira, R. A., & Park, K. J. 2013. Influence of process conditions on the physicochemical properties of pequi powder produced by spray drying. *Drying Technology*, 31, 825-836.

Santhalaksmy, S., Bosco, S.J.D., Francis, S., Sabeena, M. 2015. Effect of inlet temperature on physicochemical properties of spray-dried jamun fruit juice powder. *Powder Technology*, 274, 37-43.

Sariburun, E., Sahin, S., Demir, C., Turkben, C., & Uylaser, V. 2010. Phenolic content and antioxidant activity of raspberry and blackberry cultivars. *Journal of Food Science*, 75, C328-C335.

Scalzoa, J., Currieb, A., Stephens, J., McGhird, T., Alspachc, P. 2008. The anthocyanin composition of different Vaccinium, Ribes and Rubus genotypes. *BioFactors* 34, 13-21.

Scalbert, A., Manach, C., Morand, C., Re'me'sy, C., & Jimenez, L. 2005. Dietary polyphenols and the prevention of diseases. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 45(20), 287-306.

Scalbert, A., Johnson, I. T., & Saltmarsh, M. 2005. Polyphenols: antioxidants and beyond. *American Journal of Clinical Nutrition*, 81, 215S-217S.

Seeram, N. P., Bourquin, L.D. and Nair, M. G. 2001. Degradation Products of Cyanidin Glycosides from Tart Cherries and Their Bioactivities. *J. Agric. Food Chem.*, 49, 4924-4929.

Seeram, N.P., Adams, L.S., Zhang, Y., Lee, R., Sand, D., ve Scheuller, H.S. 2006. Blackberry, black raspberry, blueberry, cranberry, red raspberry, and strawberry extracts inhibit growth and stimulate apoptosis of human cancer cells in vitro. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54, 9329-9339.

Sekiya, J., Kajiware, T., Monma, T., Hutanaka, A. 1984. Interaction of tea catechins with proteins: formation of protein precipitate. *Agric. Biol. Chem.* 48, 1963-1967.

Septembre-Malaterre, A., Remize, F., Poucheret, P. 2018. Fruits and vegetables, as a source of nutritional compounds and phytochemicals: Changes in bioactive compounds during lactic fermentation. *Food Research International* 104; 86-99.

Sethiya, N.K., Trivedi, A., ve Mishra, S. 2014. The total antioxidant content and radical scavenging investigation on 17 phytochemical from dietary plant sources used globally as functional food. *Biomedicine & Preventive Nutrition*, 4, 439-444.

Sethiya N.K, Raja M.K.M.M., ve Mishra S.H. 2013. Antioxidant markers based TLC-DPPH differentiation on four commercialized botanical sources of Shankpushpi(A Medhya Rasayana): a preliminary assessment. *Journal of Advance Pharmaceutical Technology & Research*, 4, 25–30.

Shahidi, F., ve Han, X.Q. 1993. Encapsulation of food ingredients. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 33, 501–547.

Shishira, M.R.I., Taip, F.S., Aziz, N.A., Talib, R.A. 2014. Physical Properties of Spray-dried Pink Guava (*Psidium guajava*) Powder. *Agriculture and Agricultural Science Procedia* 2; 74- 81.

Shrestha, A.K., Ua-arak, T., Adhikari, B.R., Howes, T., Bhandari, B.R. 2007. Glass transition behavior of spray dried orange juice powder measured by differential scanning calorimetry (DSC) and thermal mechanical compression test (TMCT). *Int. J. Food Prop.* 10, 661–673.

Silva, P.I., Stringheta, P.C., Teófilo, R.F., Nolasco de Oliveira, I.R. 2013. Parameter optimization for spray-drying microencapsulation of jaboticaba (*Myrciariajaboticaba*) peel extracts using simultaneous analysis of responses. *J. Food Eng.* 117, 538–544.

Singleton, V.L., Orthofer, R., ve Lamuela-Raventos, R.M. 1999. Analysis of total polyphenols and other oxidation substrates and antioxidants by means of Folin–Ciocalteu reagent. *Methods Enzymology*, 299, 152–178.

Slimestad, R., ve Solheim, H. 2002. Anthocyanins from black currants (*Ribes nigrum* L.). *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50, 3228–3231.

Slimestad, R., Torskangerpoll, K., Nateland, H. S., Johannessen, T., & Giske, N. H. 2005. Flavonoids from black chokeberries, *Aronia melanocarpa*. *Journal of Food Composition and Analysis*, 18, 61–68.

Sojka, M., Guyot, S., Kolodziejczyk, K., Krol, B., Baron, A. 2009. Composition and Properties of Purified Phenolics Preparations Obtained from an Extract of Industrial Blackcurrant (*Ribes nigrum* L.) Pomace. *J. Horticultural Sci. Biotechn.*, Isafruit Special Issue, 100–106.

Souza, V. R., Pereira, P. A. P., Silva, Y. L. T., Oliveira Lima, L. C., Pio, R., Queiroz, F. 2014. Determination of the bioactive compounds, antioxidant activity and chemical composition of Brazilian blackberry, red raspberry, strawberry, blueberry and sweet cherry fruits. *Food Chemistry* 156; 362–368.

Souza, V. B., Fujita, A., Thomazini, M., Silva, E.R., Lucon Jr, J.F., Genoves, e., Favaro-Trindade, M.I. 2014. Functional properties and stability of spray-dried pigments from Bordo grape (*Vitis labrusca*) wine making pomace. *Food Chem.* 164, 380–386.

Stapleton, A. P., James, E. M., Goodwill, G. A., & Frisbee, J. C. 2008. Obesity and vascular dysfunction. *Pathophysiology*, 15, 79–89.

Stein, J.H., Keevil, J.G., Wiebe, D.A., Aeschlimann, S., Folts, J.D. 1999. Purple grape juice improves endothelial function and reduces the susceptibility of LDL cholesterol to oxidation in patients with coronary artery disease. *Circulation* 100, 1050–1055.

Strack, D. 1997. Phenolic metabolism. In P. M. Dey, & J. B. Harborne (Eds.). *Plant biochemistry*. London, U.K: Academic Press.

Strube, M., Dragsted, L. O., & Larsen, J. C. 1993. Naturally occurring antitumourigenes. I. Plant phenols. Copenhagen: *Nordiske Seminar- og Arbejdsrapporter* 605, Nordic Council of Ministers.

Surh, Y. J. 2003. Cancer chemoprevention with dietary phytochemicals. *Nature Reviews Cancer*, 3, 768–780.

Suzutani, T., Ogasawara, M., Yoshida, I., Azumura, M., ve Knox, Y.M. 2003. Anti-herpesvirus activity of an extract of *Ribes nigrum* L. *Phytotherapy Research*, 17, 609–613.

Szajdek, A., Borowska, E.J. 2008. Bioactive compounds and health-promoting properties of berry fruits: a review. *Plant Food Human Nutr.* 63, 147–156.

Tabart, J., Fanck, T., Kevers, C., Pincemail, J., Serateyn, D., Defraigne, J., ve Dommesa, J. 2012. Antioxidant and anti-inflammatory activities of *Ribes nigrum* extracts. *Food Chemistry*, 131, 1116–1122.

Tabart, J., Kevers, C., Pincemail, J., Defraigne, J.O., ve Dommes, J. 2006. Antioxidant capacity of black currant varies with organ, season, and cultivar. *Journal of Agriculture Food Chemistry*, 54, 6271–6276.

Tan, S. P., Tuyen, C. K., Parks, S. E., Stathopoulos, C. E., Roach, P. D. 2015. Effects of the spray-drying temperatures on the physicochemical properties of an encapsulated bitter melon aqueous extract powder. *Powder Technology*, 281, 65–75.

Tepe, B., Sökmen, M., Akpulat, H.A., ve Sökmen, A. 2006. Screening of the antioxidant potentials of six *Salvia* species from Turkey. *Food Chemistry*, 95, 200–204.

Tolun, A., Altintas, Z., Artik, N. 2016. Microencapsulation of grape polyphenols using maltodextrin and gum arabic as two alternative coating materials: *Development and characterization Journal of Biotechnology* 239; 23–33.

Tonon, R. V., Brabet, C., Rubinger, M. D. 2008. Influence of process conditions on the physicochemical properties of açai (*Euterpe oleracea* Mart.) powder produced by spray drying. *Journal of Food Engineering*, 88(3), 411–418.

Tonon, R.V., Brabet, C., Pallet, D., Brat, P. & Hubinger, M.D. 2009. Physicochemical and morphological characterisation of açai (*Euterpe oleracea* Mart.) powder produced with different carrier agents. *International Journal of Food Science and Technology*. 44, 1950–1958.

Tonon, R.V., Brabet, C., ve Rubinger, M.D. 2010. Anthocyanin stability and antioxidant activity of spray-dried acai (*Euterpe oleracea* Mart.) juice produced with different carrier agents. *Food Research International*, 43, 907–914.

Tontul, I., Topuz, A. 2017. Spray-drying of fruit and vegetable juices: Effect of drying conditions on the product yield and physical properties- *Trends in Food Science & Technology* 63; 91-102.

Törrönen, R., Hakkinen, S., Karenlampi, S., ve Mykkanen H. 1997. Flavonoids and phenolic acids in selected berries. *Cancer Letters*, 114, 191-192.

TSE. 2001. Meyve Sebze Ürünleri -pH Tayini. TS 1728 ISO 1842.

Varo, P., Lahelma, M., Nuurtamo, M., Saari, E., & Koivistoinen, P. (1980). Mineral element composition of Finnish foods. VII. Potato, vegetables, fruits, berries, nuts and mushrooms. *Acta Agriculturae Scandinavica* (Suppl. 22), 89–113.

Turan, F.T., Cengiz, A., Kahyaoglu, T. 2015. Evaluation of ultrasonic nozzle with spray-drying as a novel method for the microencapsulation of blueberry's bioactive compounds. *Innovative Food Science & Emerging Technologies* 32: 136-145.

Tuyen, C.K., Nguyen, M.H., Roach, P.D. 2010. Effects of spray drying conditions on the physicochemical and antioxidant properties of the Gac (*Momordica cochinchinensis*) fruit aril powder. *Journal of Food Engineering* 98(3): 385-392.

Quek, A.Y., Chok, N.K., Swedlund, P. 2007. The physicochemical properties of spray dried watermelon powders. *Chem. Eng. Process.* 46, 386-392.

Quideau, S., & Feldman, K. S. 1996. Ellagitannin chemistry. *Chemical Reviews*, 96, 475-503.

Vagiri, M., Ekholm, A., Oberg, E., Johansson, E., Andersson, C.S., Rumpunen, K. 2013. Phenols and ascorbic acid in black currants (*Ribes nigrum* L.): variation due to genotype, location, and year. *J. Agric. Food Chem.* 61, 9298–9306.

Vardin, H. & Yasar, M. 2012. Optimisation of pomegranate (*Punica Granatum* L.) juice spray-drying as affected by temperature and maltodextrin content. *International Journal of Food Science and Technology* 47, 167–176.

Vazquez-Cruz, M. A., Jiménez-García, S. N., Torres-Pacheco, I., Guzman-Maldonado, S. H., Guevara-Gonzalez, R. G., & Miranda-Lopez, R. 2012. Effect of maturity stage and storage on flavor compounds and sensory description of berry cactus (*Myrtillocactus geometrizans*). *Journal of Food Science*, 77(4), C366–C373.

Veberic, R., Slatnar, A., Bizjak, J., Stampar, F., ve Petkovsek, M. 2015. Anthocyanin composition of different wild and cultivated berry species. *Food Science and Technology*, 60, 509-517.

Verma, A., & Singh, S. V. 2015. Spray drying of fruit and vegetable juices: a review. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 55, 701-719.

Vidal Jiménez, L. V. 2016. Microencapsulated Bioactive Components As A Source Of Health. *Encapsulations*, Volume 2, Chapter 11, 456-501.

Viljakainen, S., Visti, A., & Laakso, S. 2002. Concentration of organic acids and soluble sugars in juices from Nordic berries. *Acta Agriculturae Scandinavica*, 52, 101–109.

Viskelis, P., Runinskienė, M., Jasutienė, I., Šarkinas, A., Daubaras, R., & Česonienė, L. 2009. Anthocyanins, antioxidative, and antimicrobial properties of American cranberry (*Vaccinium macrocarpon* Ait.) and their press cakes. *Journal of Food Science*, 74(2), C157–C161.

Vitali, D., Vedrinaro, L., & Šebec, B. 2009. Effects of incorporation of integral raw materials and dietary fibre on the selected nutritional and functional properties of biscuits. *Food Chemistry*, 114, 1462–1469.

Vittoria, D. L., Mazzonia, L., Battino, M., Mezzetti B. 2018. Pre-harvest factors influencing the quality of berries. *Scientia Horticulturae*. 233; 310–322.

Wagensteen, H., Samuelsen, B.A., & Malterud, E.K. 2004. Antioxidant activity in extracts from coriander. *Food Chemistry*, 88, 293–297.

Wallack, D.A., King, C. J. 1988. Sticking and agglomeration of hygroscopic, amorphous carbohydrate and food powders. *Biotechnology Progress*, 4, 31–35.

Wang, Y., Zhaoxin, L., Fengxia, L., & Xiaomei, B. 2009. Study on microencapsulation of curcumin pigments by spray drying. *European Food Research and Technology*, 229, 391–396.

Wilkowska, A., Ambroziak, W., Czyzowska, A., & Adamiec, J. 2016. Effect of microencapsulation by spray-drying and freeze-drying technique on the Antioxidant properties of blueberry (*Vaccinium myrtillus*) juice polyphenolic compounds. *Polish Journal of Food and Nutrition Sciences*, 66(1), 11-16.

Wojdyło, A., Oszmiański, J., Milczarek, M., & Wietrzyk, J. 2013. Phenolic profile, antioxidant and antiproliferative activity of black and red currants (*Ribes* spp.) from organic and conventional cultivation. *International Journal of Food Science and Technology*, 48, 715–726.

Wollny, T., Aiello, L., Di Tommaso, D., Bellavia, V., Rotilio, D., Donati, M.B., De Gaetano, G., Iacoviello, L. 1999. Modulation of haemostatic function and prevention of experimental thrombosis by red wine in rats: a role for increased nitric oxide production. *Br. J. Pharmacol.* 127, 747–755.

Woznicki, T.L., Heide, O. M., Sønsteby A., Wold, A.B., Remberg, S.F. 2015. Effects of controlled post-flowering temperature and daylength on chemical composition of four

black currant (*Ribes nigrum* L.) cultivars of contrasting origin. *Scientia Horticulturae* 197; 627–636.

Wu, X., Gu, L., Prior, R. L., & McKay, S. 2004. Characterization of anthocyanins and proanthocyanidins in some cultivars of *Ribes*, *Aronia*, and *Sambucus* and their antioxidant capacity. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52, 7846–7856.

Wyspianska, D., Kucharska, A. Z., Letowska, A. S. and Ostek, J. K. 2017. Physico-chemical, antioxidant, and anti-inflammatory properties and stability of hawthorn (*Crataegus monogyna* Jacq.) procyanidins microcapsules with inulin and maltodextrin. *J Sci Food Agric*; 97: 669–678.

Yamamoto, T. 1997. Chemistry and Application of Green Tea. CRC Press, Boca Raton.

Zadernowski, R., Naczek, M., & Nesterowicz, J. 2005. Phenolic acid profiles in some small berries. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53, 2118–2124.

Zafra-Stone, S., Yasmin, T., Bagchi, M., Chatterjee, A., Vinson, J. A., & Bagchi, D. 2007. Berry anthocyanins as novel antioxidants in human health and disease prevention. *Molecular Nutrition & Food Research*, 51(6), 675–683.

Žegarac, J., & Šamec, D. 2011. Antioxidant stability of small fruits in postharvest storage at room and refrigerator temperatures. *Food Research International*, 44, 345–350.

Zhang, H., Wang, H., Cao, X., Wang, J. 2018. Preparation and modification of high dietary fiber flour: A review. *Food Research International* 113; 24–35.

Zheng, J., Yang, B., Ruusunen, V., Laaksonen, O., Tahvonen, R., Hellsten, J. and Kallio, H. 2012. Compositional Differences of Phenolic Compounds between Black Currant (*Ribes nigrum* L.) Cultivars and Their Response to Latitude and Weather Conditions. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 6581–6593.

Zoric, Z., Dragovic-Uzelac, V., Pedisic, S., Kurtanjek, Z., & Elez Garofulic, I. 2014. Kinetics of the degradation of anthocyanins, phenolic acids and flavonols during heat treatments of freeze-dried sour cherry marasca paste. *Food Technology and Biotechnology*, 52(1), 101–108.

Zoric, Z., Pedisic, S., Bursac Kovacevic, D., Jezek, D., & Dragovic-Uzelac, V. 2016. Impact of packaging material and storage conditions on polyphenol stability, colour and sensory characteristics of freeze-dried sour cherry (*Prunus cerasus* var. Marasca). *Journal of Food Science and Technology-Mysore*, 53(2), 1247–1258.

Zoric, Z., Pelaic, Z., Pedisic, S., Garofulic, I. E., Kovacevic, D. B., Uzelac, V. D. 2017. Effect of storage conditions on phenolic content and antioxidant capacity of spray dried sour cherry powder. *LWT - Food Science and Technology* 79; 251–259.

Zotarelli, M. F., Silva, V. M., Durigon A., Hubinger, M.D., Laurindo, J.B. 2017. Production of mango powder by spray drying and cast-tape drying. *Powder Technology* 305; 447–454.

Zuidam, N.J., & Heinrich, J. 2009. Encapsulation Technologies for food active ingredients and food processing (pp. 127–160). Dordrecht, Netherlands: Springer.



EKLER

EK 1. MG MİNERAL MADDESİNE AİT KALİBRASYON GRAFİĞİ VE BİLGİLERİ

EK 2. K MİNERAL MADDESİNE AİT KALİBRASYON GRAFİĞİ VE BİLGİLERİ

EK 3. CA MİNERAL MADDESİNE AİT KALİBRASYON GRAFİĞİ VE BİLGİLERİ

EK 4. MN MİNERAL MADDESİNE AİT KALİBRASYON GRAFİĞİ VE BİLGİLERİ

EK 5. FE MİNERAL MADDESİNE AİT KALİBRASYON GRAFİĞİ VE BİLGİLERİ

EK 6. ZN MİNERAL MADDESİNE AİT KALİBRASYON GRAFİĞİ VE BİLGİLERİ

EK 7. SE MİNERAL MADDESİNE AİT KALİBRASYON GRAFİĞİ VE BİLGİLERİ

EK 8. CU MİNERAL MADDESİNE AİT KALİBRASYON GRAFİĞİ VE BİLGİLERİ

EK 9. DUYUSAL DEĞERLENDİRME PROFİL KAĞIDI

EK 10. ROSENTHAL ÇEŞİDİ FRENK ÜZÜMÜ ŞEKER BİLEŞENLERİNE AİT KROMOTGRAM

EK 11. BOSKOOP GIANT ÇEŞİDİ FRENK ÜZÜMÜ ŞEKER BİLEŞENLERİNE AİT KROMOTGRAM

EK 12. JOSTABERRY MEYVESİ ŞEKER BİLEŞENLERİNE AİT KROMOTGRAM

EK 13. RED LAKE ÇEŞİDİ FRENK ÜZÜMÜ ŞEKER BİLEŞENLERİNE AİT KROMOTGRAM

EK 14. ROSENTHAL ÇEŞİDİ FRENK ÜZÜMÜNE AİT ASKORBİK ASİT KROMOTOGRAMI

EK 15. BOSKOOP GIANT ÇEŞİDİ FRENK ÜZÜMÜNE AİT ASKORBİK ASİT KROMOTOGRAMI

EK 16. JOSTABERRY MEYVESİNE AİT ASKORBİK ASİT KROMOTOGRAMI

EK 17. RED LAKE ÇEŞİDİ FRENK ÜZÜMÜNE AİT ASKORBİK ASİT KROMOTOGRAMI

EK 18. ROSENTHAL ÇEŞİDİ FRENK ÜZÜMÜ UÇUCU AROMA BİLEŞİKLERİNE AİT KROMOTGRAM

EK 19. BOSKOOP GİANT ÇEŞİDİ FRENK ÜZÜMÜ UÇUCU AROMA BİLEŞİKLERİNE AİT KROMOTGRAM

EK 20. JOSTABERRY MEYVESİ UÇUCU AROMA BİLEŞİKLERİNE AİT KROMOTGRAM

EK 21. RED LAKE ÇEŞİDİ FRENK ÜZÜMÜ UÇUCU AROMA BİLEŞİKLERİNE AİT KROMOTGRAM

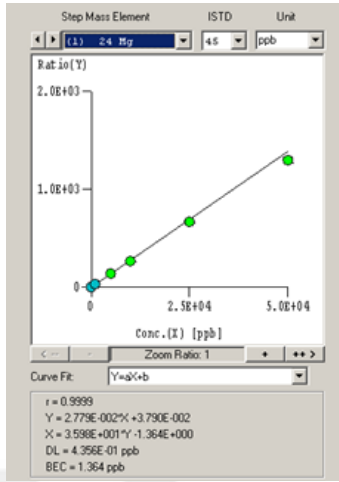
EK 22. ROSENTHAL ÇEŞİDİ FRENK ÜZÜMÜ FENOLİK BİLEŞİKLERİNE AİT KROMOTGRAM

EK 23. BOSKOOP GİANT ÇEŞİDİ FRENK ÜZÜMÜ FENOLİK BİLEŞİKLERİNE AİT KROMOTGRAM

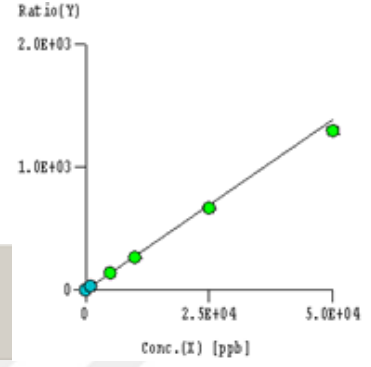
EK 24. JOSTABERRY ÇEŞİDİ FRENK ÜZÜMÜ FENOLİK BİLEŞİKLERİNE AİT KROMOTGRAM

EK 25. RED LAKE ÇEŞİDİ FRENK ÜZÜMÜ FENOLİK BİLEŞİKLERİNE AİT KROMOTGRAM

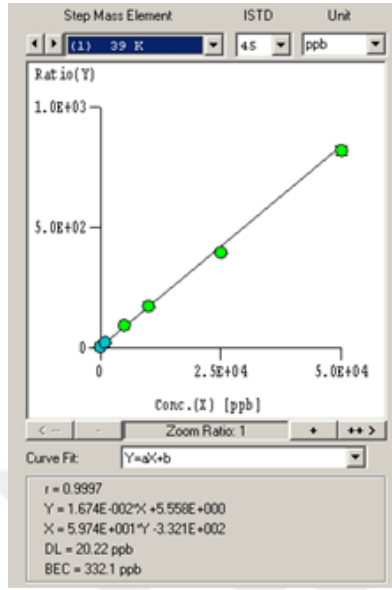
EK 1 Mg mineral maddesine ait kalibrasyon grafiği ve bilgileri



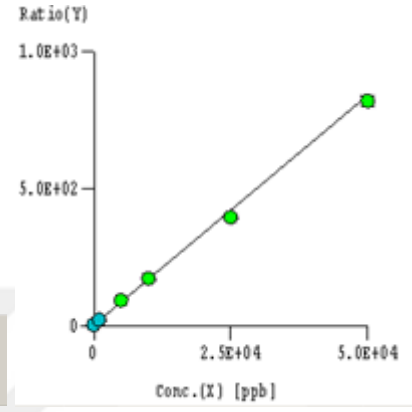
$r = 0.9999$
 $Y = 2.779E-002X + 3.790E-002$
 $X = 3.598E+001Y - 1.364E+000$
 $DL = 4.356E-01$ ppb
 $BEC = 1.364$ ppb



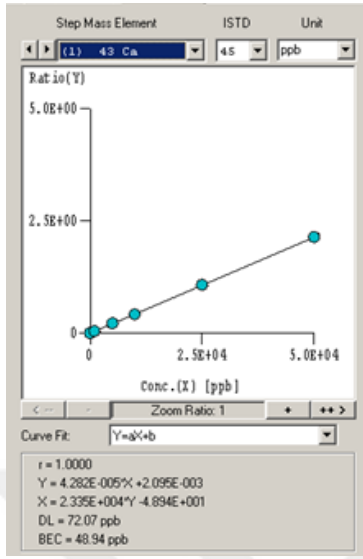
EK 2 K mineral maddesine ait kalibrasyon grafiği ve bilgileri



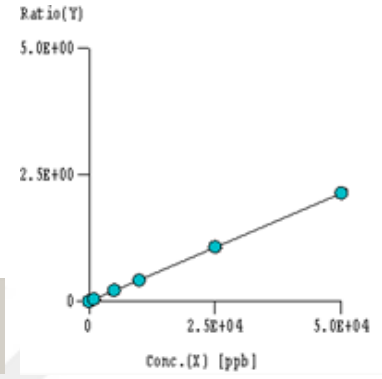
$r = 0.9997$
 $Y = 1.674E-002 * X + 5.558E+000$
 $X = 5.974E+001 * Y - 3.321E+002$
DL = 20.22 ppb
BEC = 332.1 ppb



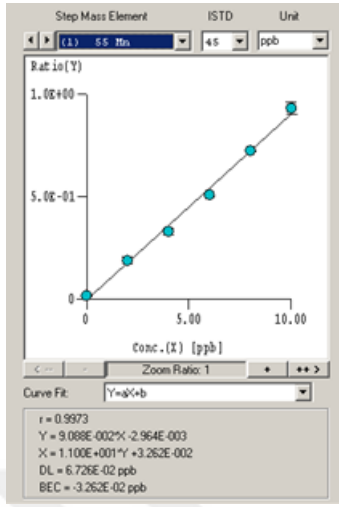
EK 3 Ca mineral maddesine ait kalibrasyon grafiği ve bilgileri



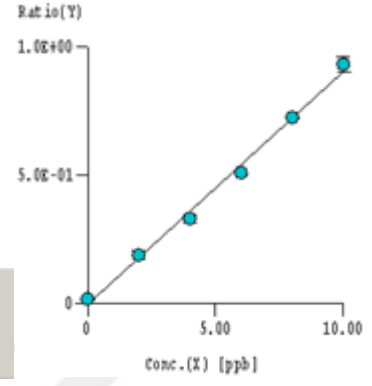
$r = 1.0000$
 $Y = 4.282E-005X + 2.095E-003$
 $X = 2.335E+004Y - 4.894E+001$
DL = 72.07 ppb
BEC = 48.94 ppb



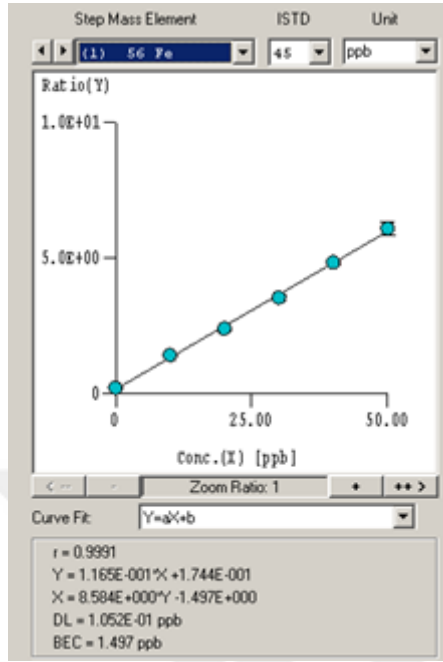
EK 4 Mn mineral maddesine ait kalibrasyon grafiği ve bilgileri



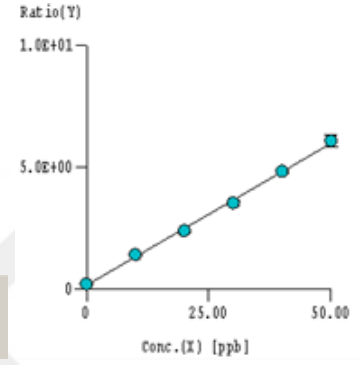
$r = 0.9973$
 $Y = 9.088E-002X - 2.964E-003$
 $X = 1.100E+001Y + 3.262E-002$
DL = 6.726E-02 ppb
BEC = -3.262E-02 ppb



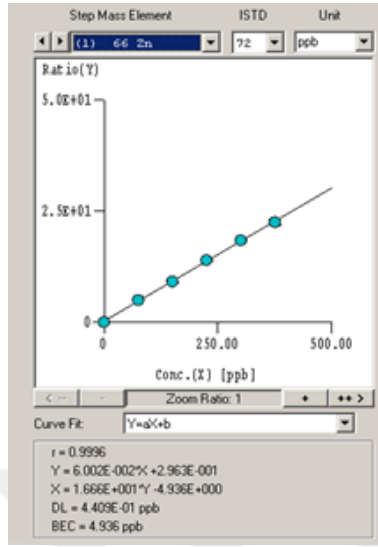
EK 5 Fe mineral maddesine ait kalibrasyon grafiği ve bilgileri



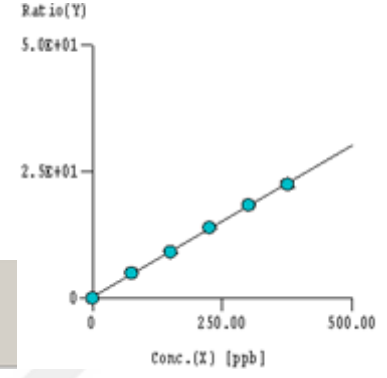
$r = 0.9991$
 $Y = 1.165E-001X + 1.744E-001$
 $X = 8.584E+000Y - 1.497E+000$
DL = 1.052E-01 ppb
BEC = 1.497 ppb



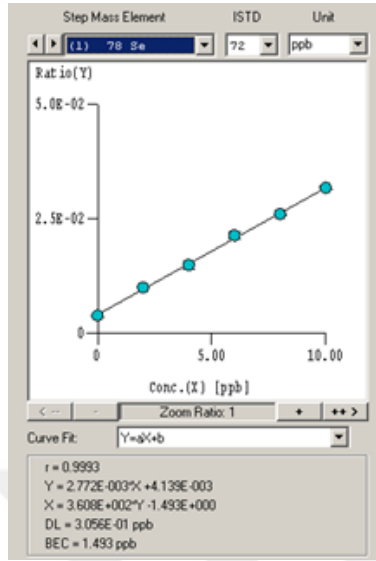
EK 6 Zn mineral maddesine ait kalibrasyon grafiği ve bilgileri



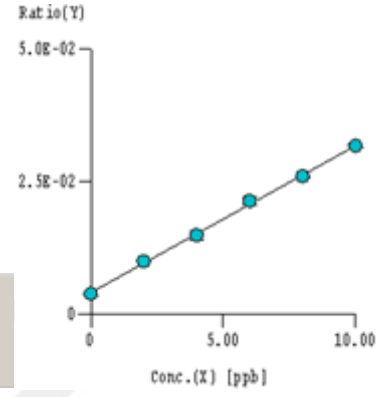
$r = 0.9996$
 $Y = 6.002E-002X + 2.963E-001$
 $X = 1.666E+001Y - 4.936E+000$
DL = 4.409E-01 ppb
BEC = 4.936 ppb



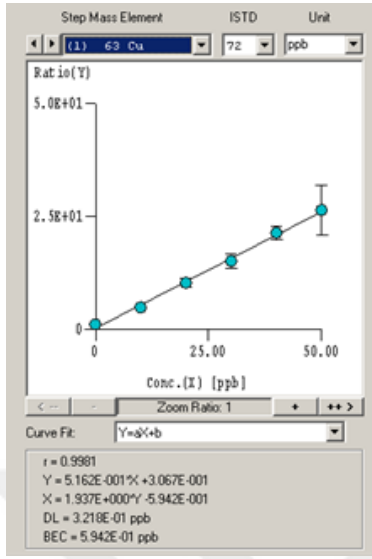
EK 7 Se mineral maddesine ait kalibrasyon grafiği ve bilgileri



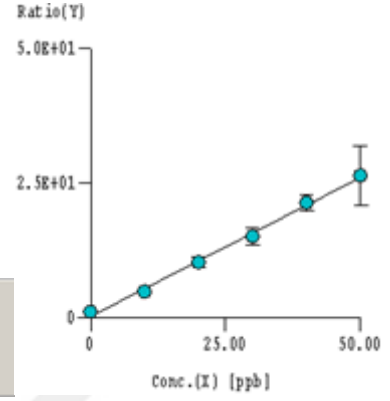
$r = 0.9993$
 $Y = 2.772E-003X + 4.139E-003$
 $X = 3.608E+002Y - 1.493E+000$
DL = 3.056E-01 ppb
BEC = 1.493 ppb



EK 8 Cu mineral maddesine ait kalibrasyon grafiği ve bilgileri



$r = 0.9981$
 $Y = 5.162E-001X + 3.067E-001$
 $X = 1.937E+000Y - 5.942E-001$
DL = 3.218E-01 ppb
BEC = 5.942E-01 ppb



EK 9 Duyusal değerlendirme profil kağıdı

FRENK ÜZÜMÜ HEDONİK TEST

İSİM:

TARİH:

Örnek Kodu	Tat	Koku	Aroma	Düşünceler

Tat

5- Çok tatlı

4- Tatlı

3- Mayhoş

2- Ekşi

1- Çok ekşi

Koku

5- Çok kokulu

4- Kokulu

3- Orta kokulu

2- Az kokulu

1- Kokusuz

Aroma

5- Çok aromalı

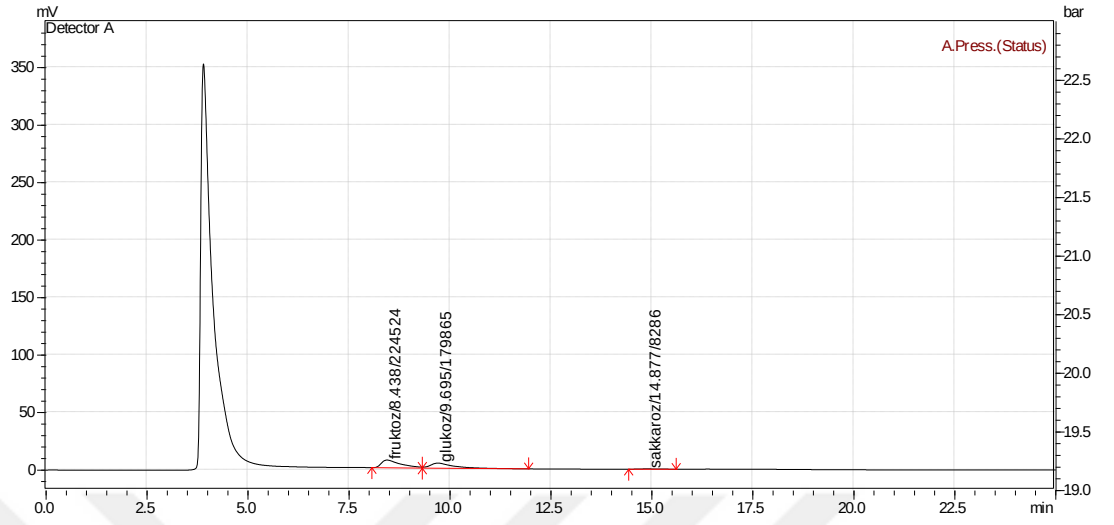
4- Aromalı

3- Orta aromalı

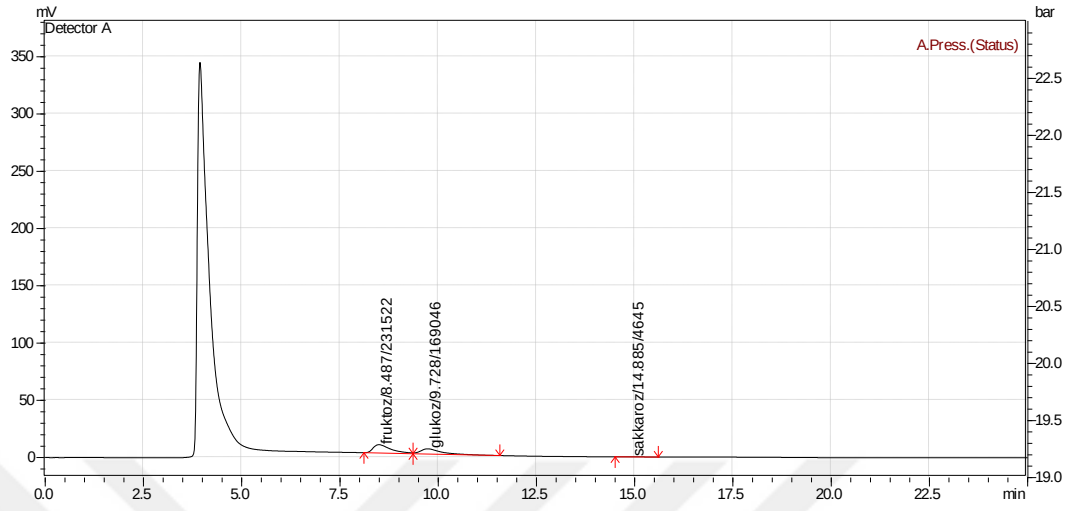
2- Az aromalı

1- Aromasız

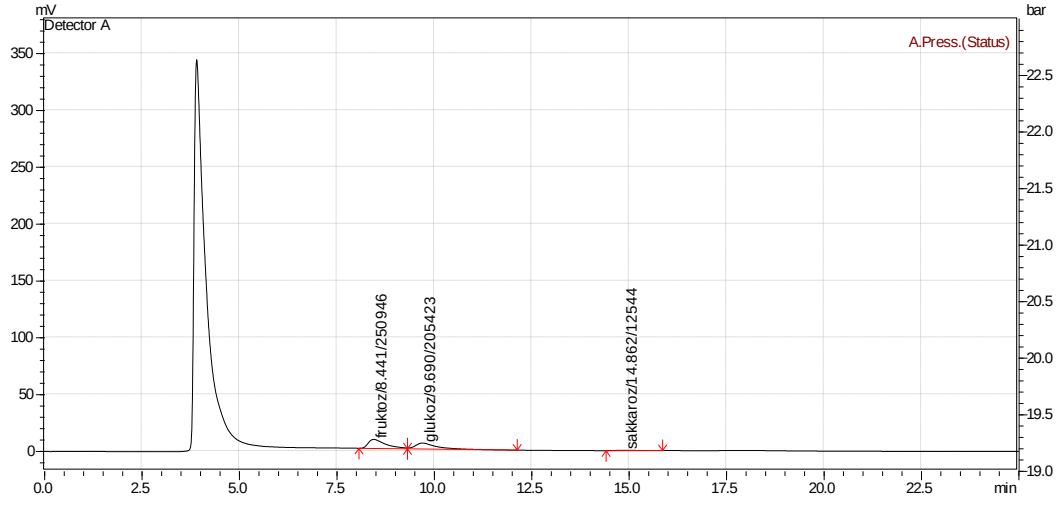
EK 10 Rosenthal eşidi frenk zm şeker bileşenlerine ait kromotgram



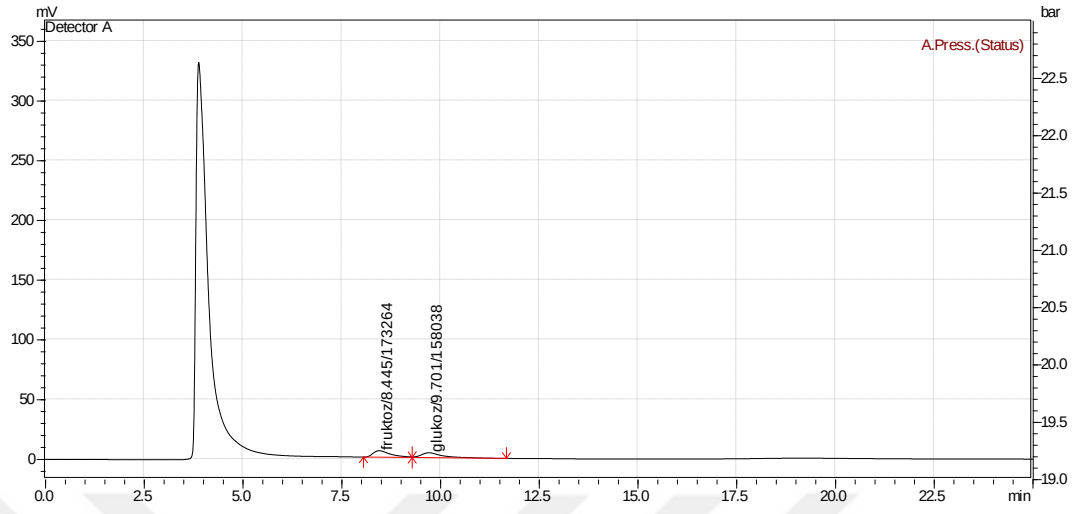
EK 11 Boskoop Giant çeşidi frenk üzümü şeker bileşenlerine ait kromotgram



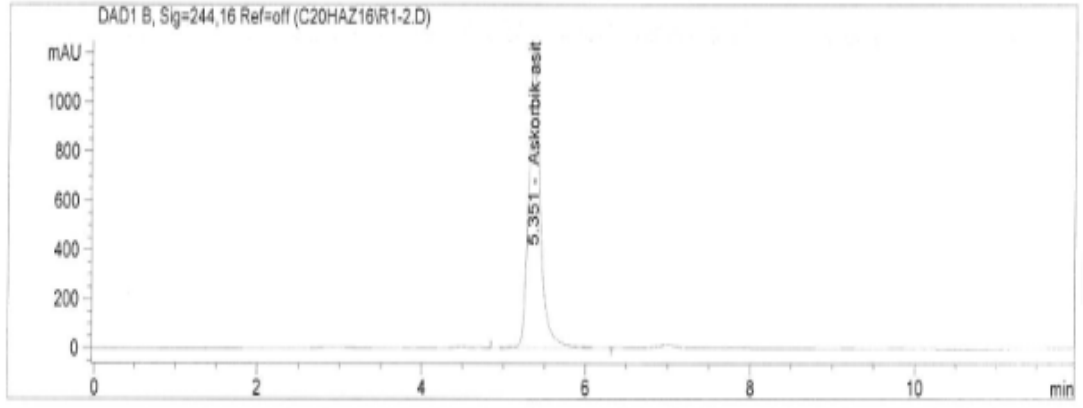
EK 12 Jostaberry meyvesi şeker bileşenlerine ait kromotgram



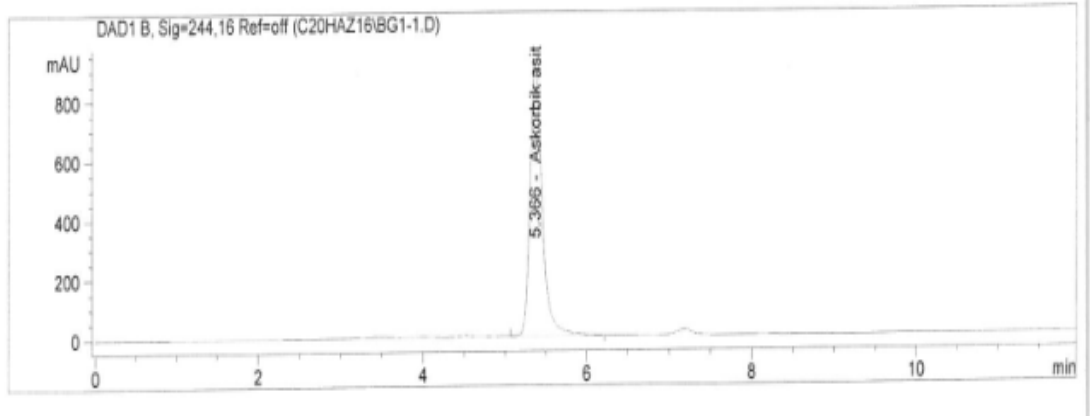
EK 13 Red lake çeşidi frenk üzümü şeker bileşenlerine ait kromatogram



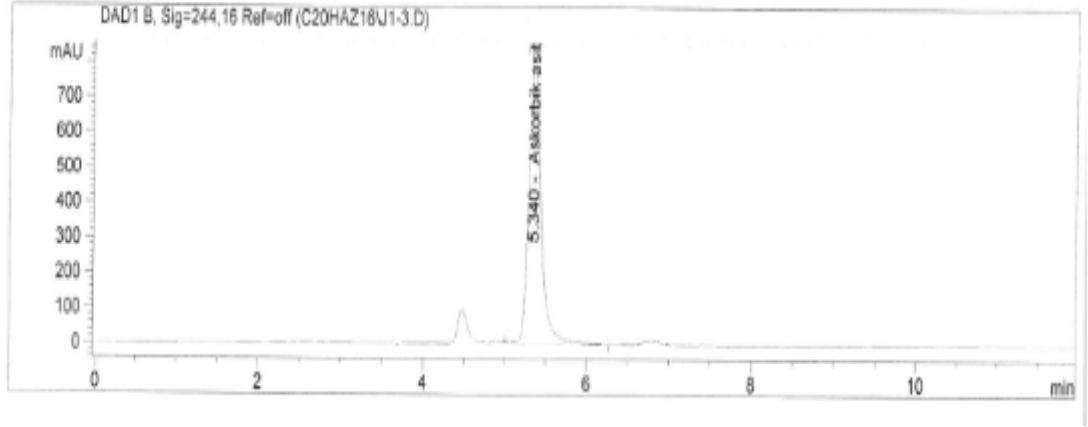
EK 14 Rosenthal eşidi frenk üzümüne ait askorbik asit kromotogramı



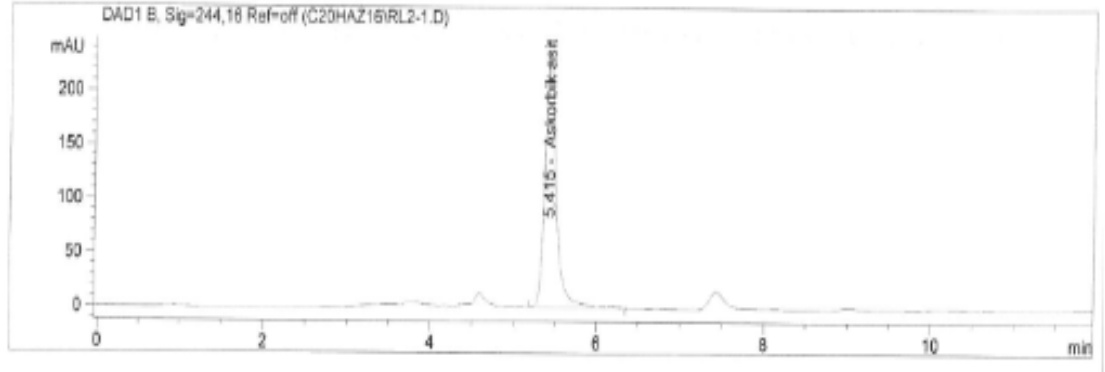
EK 15 Boskoop Giant esidi frenk üzümüne ait askorbik asit kromotogramı



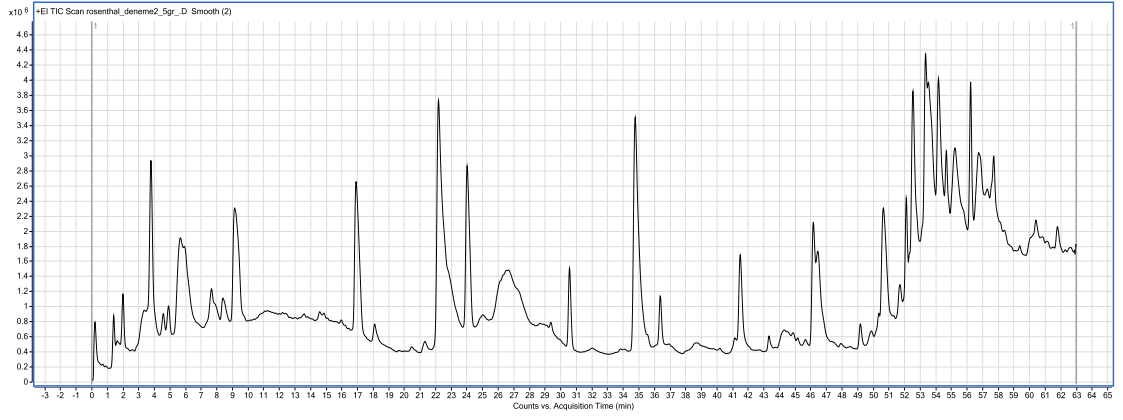
EK 16 Jostaberry meyvesine ait askorbik asit kromotogramı



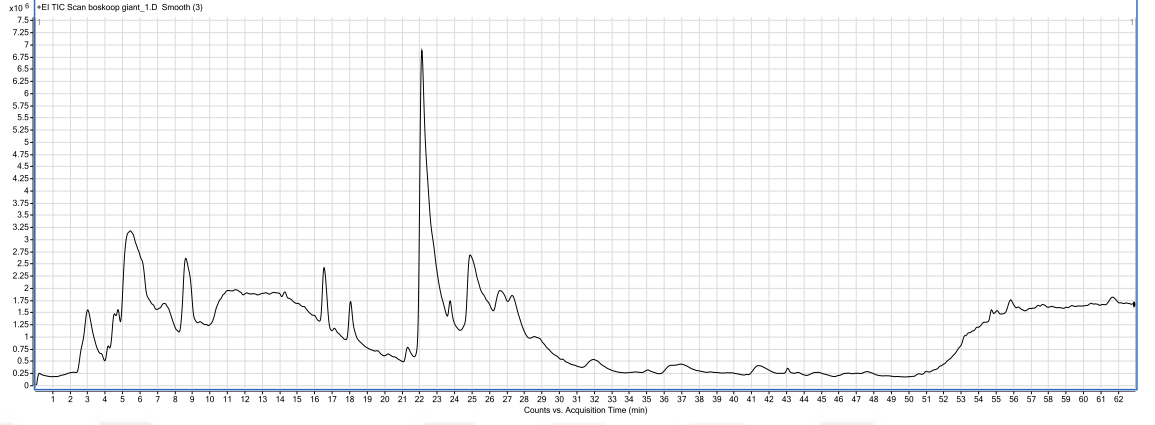
EK 17 Red lake çeşidi frenk üzümüne ait askorbik asit kromotogramı



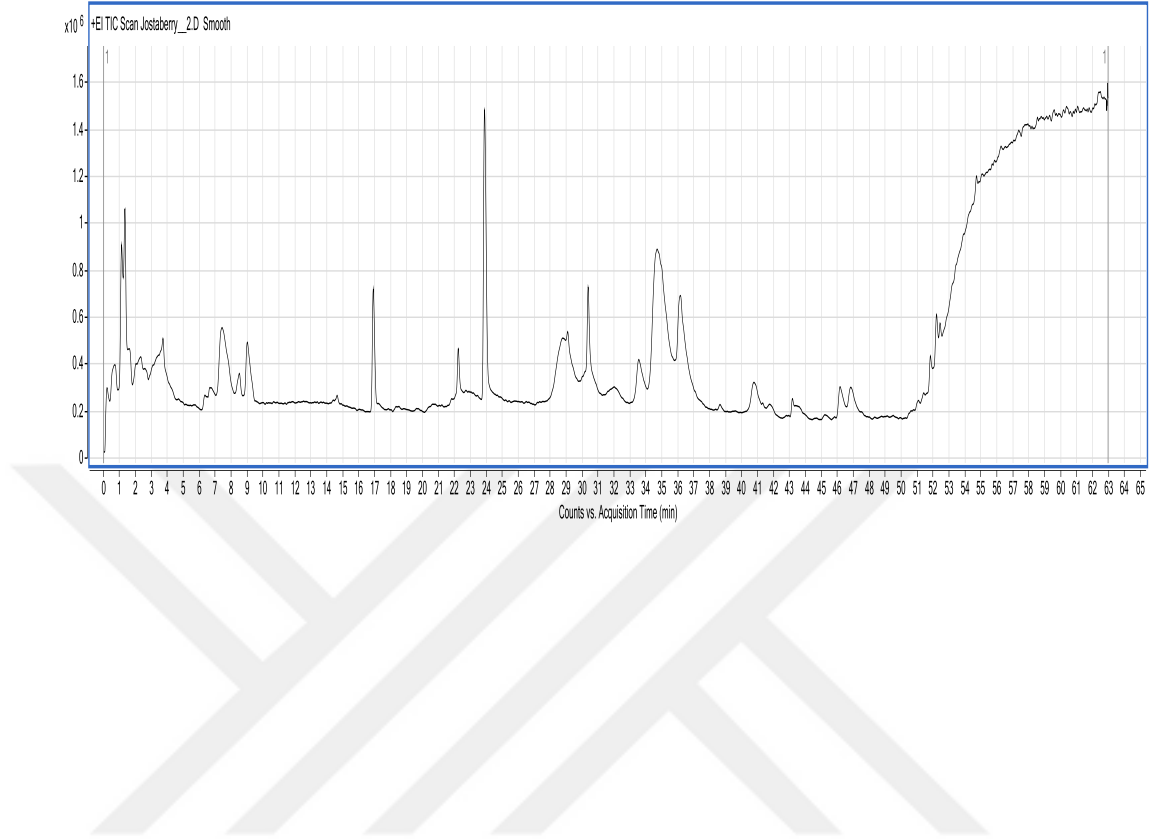
EK 18 Rosenthal esidi frenk zm uucu aroma bileşiklerine ait kromotgram



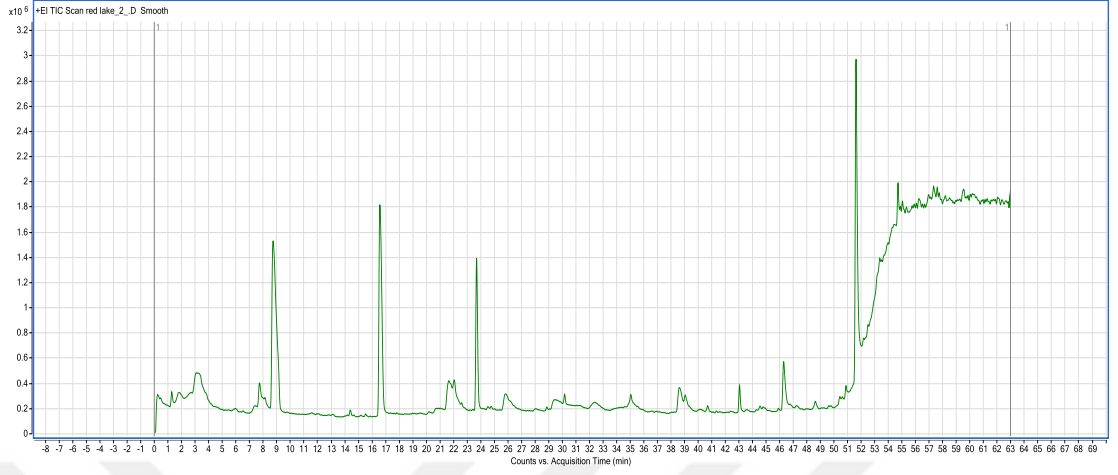
EK 19 Boskoop Giant eşidi frenk zm uucu aroma bileşikleri-ne ait kromotgram



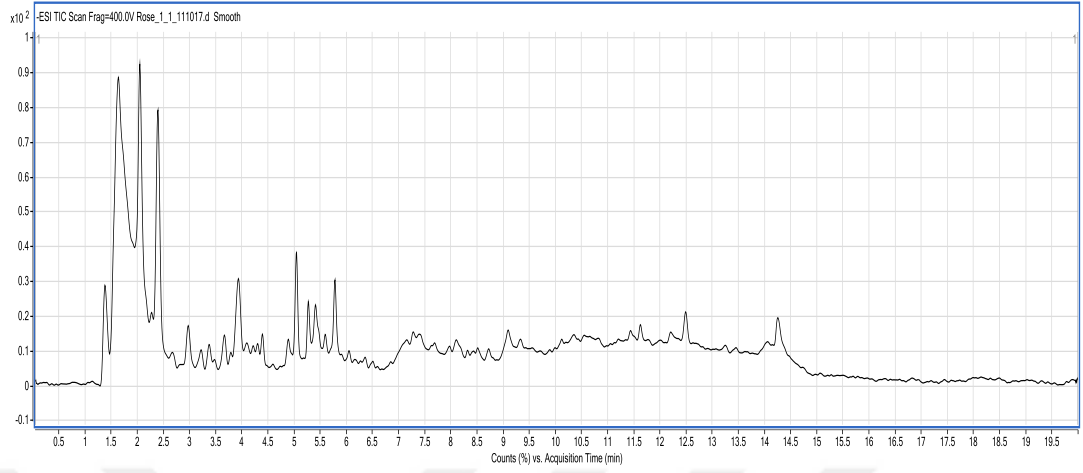
EK 20 Jostaberry meyvesi uçucu aroma bileşiklerine ait kromotgram



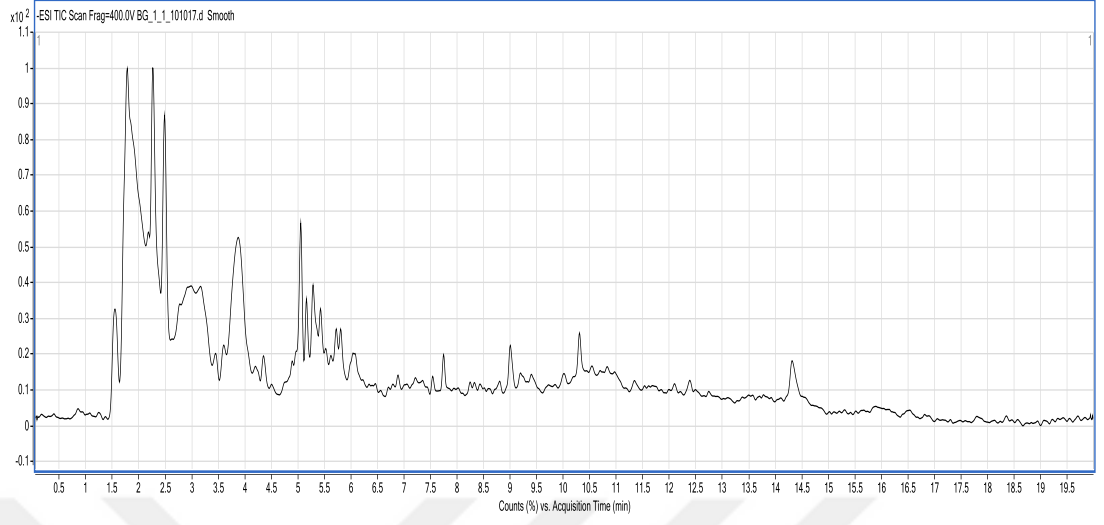
EK 21 Red lake esidi frenk üzümü uçucu aroma bileşiklerine ait kromotgram



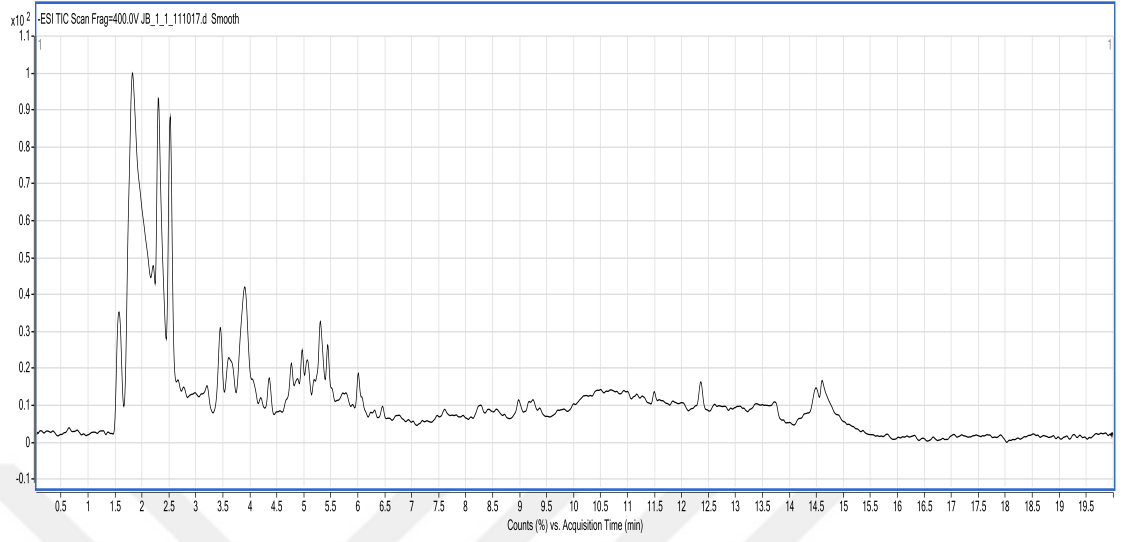
EK 22 Rosenthal esidi frenk üzümü fenolik bileşiklerine ait kromotgram



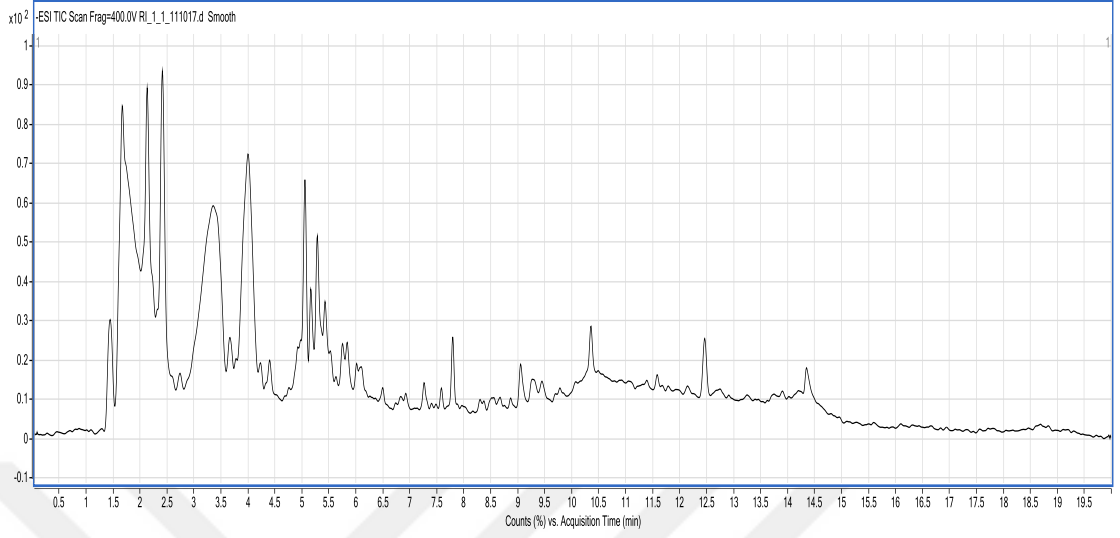
EK 23 Boskoop Giant eşidi frenk üzümü fenolik bileşiklerine ait kromotgram



EK 24 Jostaberry çeşidi frenk üzümü fenolik bileşiklerine ait kromatogram



EK 25 Red lake çeşidi frenk üzümü fenolik bileşiklerine ait kromotogram



ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Hacer EKŞİ KARAAĞAÇ
Doğum Yeri ve Tarihi : Düzce, 31/07/1984
Yabancı Dil : İngilizce

Eğitim Durumu

Lise : Ankara Özel Nene Hatun Fen Lisesi, 1999-2002
Lisans : Ankara Üniversitesi, 2003-2007
Yüksek Lisans : Ankara Üniversitesi, 2008-2011
Doktora : Uludağ Üniversitesi, 2014-2020

Çalıştığı Kurum/Kurumlar : Bursa Gıda ve Yem Kontrol Merkez Araştırma Enstitüsü

İletişim (e-posta) : hacar.eksi@tarimorman.gov.tr

Yayınları :

BİLDİRİLER

Akbaş, N., Manarga Birlik, P., Ekşi Karaağaç, H. 2018. Investigation of Oxidative Stability, Squalen and Some Quality Parameters of Organically Grown Olive Oils Extracted in Different Harvesting Season. International Congress on Agriculture and Forestry Research (Oral presentation), 8-10 April, Marmaris, Turkey.

Akgun, B., Ekşi Karaagac, H. 2019. Carbonhydrate Contents in Commercial Traditional Turkish Coffees. 4th International Anatolian Agriculture, Food, Environment and Biology Congress (Poster presentation), 20-22 April, Afyonkarahisar, Turkey.

Ekşi, H. 2016. Frenk Üzümlerinin Gıda Sanayiinde Kullanım Olanakları. V. Üzümsü Meyveler Sempozyumu. Çukurova Üniversitesi-Bahçe Bitkileri Bölümü (Poster Bildiri), 27-30 Eylül, Adana, Türkiye.

Ekşi, H., Uçurum, Ö. 2016. Investigation of Phenolic Composition of Organically-Grown Strawberry and Blueberry. 27 th International Scientific-Expert Conference of Agriculture and Food Industry-AgriFood (Poster presentation), 26-28 September, Uludag University, Bursa, Turkey.

Ekşi, H., Çavuş, F. 2018. Determination of Volatile Compounds by GC/ QTOF-MS and Sensory Profile in Red and Black Currants.3rd International Congress on Food Technology. Association of Food Technology- Nevşehir Hacı Bektaş Veli University (Poster presentation), 10-12 October, Nevşehir, Turkey.

Uçurum, Ö., Ekşi, H., Kılınç, A. 2016. Türk Çam Ballarının Fiziksel ve Reolojik Özelliklerinin Belirlenmesi (Poster Bildiri), Türkiye 12. Gıda Kongresi, 5-7 Ekim, Edirne, Türkiye.

Uçurum, Ö., Kılınç, A., Ekşi Karaağaç, H. Tepe, Ş., Duru, M. E. 2016. Coğrafi Farklılıkların Çam Balının Şeker Kompozisyonuna Etkisi. 5. Uluslararası Muğla Arıcılık ve Çam Balı Kongresi (Poster Bildiri), 1-5 November, 2016, Muğla, Türkiye.

Uğur, N., Ekşi Karaağaç, H. 2018. Proximate Composition of Bursa Deveci Pear Molasses. 3rd International Congress on Food Technology; Association of Food Technology-Nevşehir Hacı Bektaş Veli University (Poster presentation), 10-12 October, Nevşehir, Turkey.

Umur, H., Ekşi Karaağaç, H., Kara, S., Hanoglu, H., Kutukoglu, F. 2019. Relationships Between Oil, Protein and Gossypol Contents in Cottonseed Meals. International Agricultural Congress of Muş Plain (Oral presentation), 24-27 September, Muş, Turkey.

MAKALELER

Ekşi, H. 2017. Frenk Üzümlerinin Gıda Sanayiinde Kullanım Olanakları. *Yalova Atatürk Bahçe Kültürleri Merkez Araştırma Enstitüsü Dergisi*, BAHÇE 46 (Özel sayı 1):179-182

Ekşi, H. 2011. Sucuk Üretiminde Kaşar Peyniri Kullanımı. *Gıda ve Yem Bilimi Teknolojisi*, 11.

Ekşi Karaağaç, H., Şahan, Y. 2020. Comparison of the Phenolic Profile, Antioxidant Capacity and Total Phenol Bioaccessibility of Ribes spp. Cultivars in Turkey. *Journal of Food Science and Technology*

Ekşi Karaağaç, H., Çavuş, F., Yavuz, B., Uğur, N., Tokat, E. Şahan, Y. 2020. Evaluation of Nutritional, Color and Volatiles Properties of Currant (Ribes Spp.) Cultivars in Turkey. *Food Science and Technology*,

Uçurum, O., Ekşi Karaağaç, H. 2019. Investigation of Phenolic Composition of Organically-grown Strawberry and Blueberry. *GIDA/The Journal of Food*, 44 (5): 794-801.

Umur, H., Kütükoğlu, F., Ekşi Karaağaç, H., Kara, S. 2019. Farklı Protein İçerikli Pamuk Tohumu Küspelerinin HPLC Yöntemi ile Gossypol Düzeylerinin Belirlenmesi. *Gıda ve Yem Bilimi - Teknolojisi Dergisi / Journal of Food and Feed Science - Technology* 21 (1): 18-25.

PROJELER

TAGEM/ Bazı Frenk Üzümü Çeşitlerinin Kimyasal Kompozisyonunun Belirlenmesi ve Gıda Katkı Maddesi Olarak Kullanılabilirliğinin Araştırılması 2016-2018/ Yürütücü

TAGEM/ Çiçek ve Salgı Ballarının Ayırt Edilmesinde Yeni Fizikokimyasal Parametrelerin Kullanılabilirliğinin Belirlenmesi/2020-2021/Araştırmacı

TAGEM/ Türk Kahvesinin Akrilamid İçeriği ile Asparaginaz Enziminin Akrilamid Oluşumu ve Uçucu Bileşikler Profiline Etkileri/ 2017-2019 / Araştırmacı

TAGEM-ÖZEL SEKTÖR /Organik Zeytinyağlarında Squalen ve ADEK Vitaminlerinin Kaliteye Etkisi-2016-2019/ Araştırmacı

TAGEM/ Türkiye’ de Üretilen Çam Ballarının Fiziksel, Kimyasal ve Mineral Profilleri/2015-2019/ Araştırmacı

BEBKA/ Gıda Kimlik Belirleme ve Doğrulama Laboratuvarı Kurulması /BURSA, 2015-2016/ Araştırmacı

TAGEM/ Ayçiçekyağı Üretim Teknolojisinde Rafinasyonun Bazı Aşamalarının Ürün Özellikleri Üzerine Etkileri, 2014-2016/ Araştırmacı

Sucuk Üretiminde Kaşar Peyniri Kullanımı, Ankara Üniversitesi, 2011 (Yüksek lisans projesi).

Meyve Suyu ve Çaydan Yeni Bir İçecek Tasarımı, Ankara Üniversitesi, 2007 (Lisans Bitirme projesi).