

T.C.
ERCIYES ÜNİVERSİTESİ
BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJELERİ
KOORDİNASYON BİRİMİ

**ÜLKEMİZDE İŞLENMİŞ ÜZÜMLERİN ÇEKİRDEK YAĞLARININ
YEMEKLİK YAĞ KALİTESİNİN BELİRLENMESİ VE ÇEKİRDEK
EKSTRAKTI VE YAĞININ BAZI YEMEKLİK YAĞLARIN
STABİLİTESİNE ETKİSİ**

Proje No: FBA-10-2960

Araştırma Projesi

SONUÇ RAPORU

Proje Yürütücüsü:

Doç. Dr. Hasan YALÇIN
Mühendislik Fakültesi/Gıda Mühendisliği Bölümü

Araştırmacılar

Doç. Dr. Osman SAĞDIÇ
Yrd. Doç. Dr. Lutfiye EKİCİ
Arş. Gör. Hatice KAVUNCUOĞLU

Mart 2013

KAYSERİ

**Bu çalışma Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP)
Koordinasyon Birimi tarafından FBA-10-2960 Proje No'su ile
desteklenmiştir.**

**BAP Koordinasyon birimine vermiş oldukları bu destekten dolayı
teşekkürü bir borç bilirim.**

**Proje Yürütücüsü
Doç. Dr. Hasan YALÇIN**

İÇİNDEKİLER

ÜLKEMİZDE İŞLENMİŞ ÜZÜMLERİN ÇEKİRDEK YAĞLARININ YEMEKLİK YAĞ KALİTESİNİN BELİRLENMESİ VE ÇEKİRDEK EKSTRAKTININ BAZI YEMEKLİK YAĞLARIN STABİLİTESİNE ETKİSİ

ÖZET	5
ABSTRACT	6
GİRİŞ	7

1. BÖLÜM

GENEL BİLGİLER.....	8
---------------------	---

2. BÖLÜM

MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. Materyal.....	13
2.1.1. Örnek ve Ekstrakt Hazırlama:	13
2.2. Yöntemler:	13
2.2.1. Fizikokimyasal analizler:	13
2.2.1.1. Nem Miktarı:	13
2.2.1.2. Kül Miktarı:	14
2.2.1.3. Protein Miktarı:	14
2.2.1.4. Toplam Yağ Miktarı:	14
2.2.2. Yağ Asitleri Kompozisyonu Analizi:	15
2.2.3. Kırılma İndisi:	16
2.2.4. Toplam Fenolik Madde Analizi:	16
2.2.5. Dpph Radikali Süpürücü Aktivite Analizi:	18
2.2.6. Fosfomolibdenyum Yöntemi ile Antioksidan Aktivitenin Belirlenmesi.18	
2.2.7. Uçucu aromatik Bileşenler:	19
2.2.8. Ransimat Testi:	19

2.2.8. İstatiksel Analizler	19
-----------------------------------	----

3. BÖLÜM

BULGULAR

3.1. Üzüm Çekirdeklerinin Bazı Fizikokimyasal Özellikleri	20
3.1.1. Nem Miktarı	20
3.1.2. Kül Miktarı	21
3.1.3. Toplam Yağ Miktarı.....	22
3.1.4. Protein Miktarı.....	23
3.2. Toplam Fenolik Madde Miktarı	24
3.3. Toplam Antioksidan Aktivite (TAA).....	25
3.4. DPPH Radikali Süpürücü Aktivite.....	26
3.5. Kırılma İndisi	27
3.6. Yağ Asitleri Kompozisyonu	28
3.7. Ransimat Testi.....	Hata! Yer işareti tanımlanmamış.29
3.8. Uçucu Aromatik Bileşenler	30

4. BÖLÜM

TARTIŞMA-SONUÇ

4.1. Tartışma-Sonuç	32
KAYNAKLAR.....	34

ÜLKEMİZDE İŞLENMİŞ ÜZÜMLERİN ÇEKİRDEK YAĞLARININ YEMEKLİK YAĞ KALİTESİNİN BELİRLENMESİ VE ÇEKİRDEK EKSTRAKTININ BAZI YEMEKLİK YAĞLARIN STABİLİTESİNE ETKİSİ

ÖZET

Vitis vinifera L. ssp *sativa* meyvesi olan üzüm çok eski zamanlardan beri çeşitli amaçlar için kullanılmaktadır. Bu çalışmada, beş farklı üzüm çekirdeğinin bazı fizikokimyasal ve antioksidan özellikleri, uçucu aroma bileşenleri, yağının yağ asitleri kompozisyonu incelenmiş ve ekstraktlar ile ransimat testi yapılmıştır. Toplam fenolik madde analizi Folin-Ciocalteu kolorimetrik metodu, antiradikal aktivite DPPH metodu ve antioksidan kapasitesi fosfomolibdenyum metodu ile gerçekleştirilmiştir. Yağ asitleri kompozisyonu ve uçucu aroma bileşenleri sırasıyla Gaz Kromatografisi(GC) ve Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrometresi(GC-MS) ile incelenmiştir. Fizikokimyasal analizler, üzüm çekirdeklerinin yüksek miktarda yağ (%12.09-16.29) ve ham protein (%9.33-10.22) içerdiğini göstermiştir. GC sonuçları üzüm çekirdeği yağının linoleik asit (%66.69-72.50) bakımından zengin olduğunu ve bunu sırasıyla oleik asit ve palmitik asitin takip ettiğini ortaya koymuştur. Ester, asit, alkol gibi çeşitli sınıflardan bileşiklere rastlanmıştır. Ekstraktlar yüksek antioksidan aktiviteye sahiptir ve yemeklik yağın indüksiyon periyodunu artırmıştır. Üzüm çekirdeğinin fizikokimyasal özellikleri ve yüksek antioksidan özellikleri nedeniyle gıda endüstrisinde kullanılabileceği sonucuna varılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Üzüm çekirdeği, antioksidan özellik, stabilite

**DETERMINATION OF THE QUALITY OF EDIBLE OIL OF GRAPE SEED
OILS PROCESSED IN OUR COUNTRY AND EFFECT OF SEED EXTRACTS
ON SOME EDIBLE OILS STABILITY**

ABSTRACT

Grapes, the berries of *Vitis vinifera* L. ssp *sativa*, are used for various utilizations since ancient times. In this study, some physico-chemical and antioxidant properties, volatile compounds, fatty acid composition and rancimat test of five different grape seeds were investigated. Total phenolic content analysis by Folin-Ciocalteu colorimetric method, antiradical activity by DPPH scavenging method, antioxidant capacity by phosphomolybdenum method. The fatty acid composition and volatile compounds were analyzed by Gas Chromatography (GC) and Gas Chromatography–Mass Spectrometry (GC-MS), respectively. Physico-chemical analysis showed that grape seeds possessed high amount of oil (%12.09-16.29) and crude protein (%9.33-10.22). GC results revealed that grape seed oil was rich in linoleic acid (66.69-72.50%) which was followed by oleic and palmitic acid, respectively. There were a large number of substances such as ester, acid, alcohol were detected. Extracts have high antioxidant activity and increase the induction time of oils. It could be concluded that grape seeds can be utilized in food industry due to their physico-chemical properties and high antioxidant activities.

Key Words: Grape Seed, Antioxidant Properties, Stability

GİRİŞ

Üzüm dünyada yıllık 67 milyon ton ile üretimi oldukça yüksek olan bir üründür (Anon, 2007). Uygun ekolojik ve iklim özelliklerine sahip olması nedeniyle ülkemiz, bağcılık alanında dünyanın en önemli ülkelerinden birisidir. 485 bin hektarlık bağ alanı ile dünya sıralamasında 5., yaş üzüm üretiminde ise yıllık 3612000 ton ile 6. sırada yer almaktadır (Anon, 2007). Bu büyük potansiyelin %35'i sofralık olarak tüketilmekte, %42'si kurutulmakta, %15'i üzüm suyu ve bundan üretilen ürünlerin yapımında kullanılmakta, %8'i ise şaraba işlenmektedir (Akgün ve Akgün, 2006). Üzüm suyu ve şarap üretimi sırasında büyük miktarlarda atık ortaya çıkmaktadır. İşlenmiş üzüme dayalı katı atıklar dünyada endüstriyel anlamda gıda, eczacılık ve kozmetik amaçlı ürünlerin üretiminde çokça kullanılmaktadır. Ülkemizde ise araziye serilerek kurutulan bu atıklar, hayvan yemi olarak değerlendirilmekte veya yakıt olarak kullanılmakta, bunların dışında hiçbir kullanım imkanı bulamayan kısmı ise çöpe verilmektedir (Yıkar ve ark., 2008).

Literatür özeti kısmında verildiği üzere, yapılan pek çok çalışma işlenmiş üzümünden arta kalan kısmın yüksek oranlarda fenolik madde içerdiğini ortaya koymaktadır. Üzümün kabuğu kampferol, quarcetin ve miricetin gibi flavonoller; benzoik asit ve hidroksicinnamik asit gibi fenolik asitleri; resveratrol gibi stilben türevlerini ve antosiyaninleri içerirken, çekirdeği de başta kateşin ve epikateşin olmak üzere flavanoller ve bunların türevlerini içermektedir (Cailet ve ark., 2006). Kanseri ve koroner kalp rahatsızlıkları gibi hastalıkların son yıllardaki artışı ve bu artışın beslenme ile ilişkilendirilmesi bu konuda daha çok araştırma yapılmasına neden olmaktadır. Son yıllarda yapılan araştırmalar besinlerin içerdiği polifenoller ve flavonoidlerin söz konusu hastalıkları düşürme etkisinin olduğunu ortaya koymaktadır. Zira ve bitkisel endüstri atıkları doğal olduklarından dolayı doğal antioksidanları bol miktarda içermektedirler (Choi ve Lee, 2009). Canlı hücre üzerinde yapılan birçok deneme sonucunda bu maddelerin kansere ve kalp damar hastalıklarına karşı koruyucu etkiye sahip olduğu tespit edilmiştir. Bu hastalıkları önlemedeki etkisini, hastalık anında pek çok önemli biyomolekülün oksidatif bozulmasını engelleyerek gösterdiği açıklanmaktadır. Doğal olarak antioksidan işlevi gören fenolik bileşikler antialerjik, antimutajenik, antiviral ve antiinflamatuvar olmak üzere pek çok yararlı bioaktiviteye de sahiptirler (Peng ve ark., 2010).

1. BÖLÜM

GENEL BİLGİLER

Lipit peroksidasyonu, canlı hücrelerde hastalıklara sebep olduğu gibi gıdaların işleme ve depolama esnasında da bozulmaların başlıca nedenidir. Bu yüzden lipit içeren gıdaların lipit peroksidasyonundan korunmaları için bu gıdaların içine çoğunlukla BHA, BHT, PG ve TBHQ gibi sentetik antioksidanlar katılmaktadır. Bu sentetik antioksidanlar insanların enzim sistemleri üzerinde anormal etkilere neden olmaktadır. Ayrıca bunların toksik ve kanserojenik etkilerinden şüphelenildiği için gıda sanayindeki kullanımları sınırlandırılmaktadır. Bu yüzden son yıllarda bitki kaynaklı doğal antioksidanların kullanımı giderek cazip hale gelmektedir. Doğal antioksidanlar yukarıda bahsedilen negatif etkiyi göstermedikleri gibi bunları önleyici etkiye de sahiptirler (Jayaprakasha ve ark., 2003; Baydar ve ark., 2007). Üzüm çekirdeği Amerika, Avustralya, Japonya, Kore ve pek çok Avrupa ülkesinde diyetlerde zenginleştirici olarak kullanılmaktadır. Kuvvetli antioksidan özelliklerinden ve diğer yararlı biyolojik aktivitelerinden dolayı her geçen gün bu ülkelerde üzüm çekirdeğine olan talep giderek artmaktadır (Bakkalbaşı ve ark. 2005). Üzüm fenoliklerinin antioksidatif etkilerinin tespiti ile ilgili yeterince çalışma yapılmıştır. Son yıllarda ise bunların gıda sanayinde kullanım olanakları araştırılmaktadır. Sığır etinden yapılan köftelerin dayanımını artırmak için (Banon ve ark., 2007), dondurulmuş balık eti içeren gıdaların dayanımını artırmak için (Pazos ve ark., 2005), piliç etlerinin depolama esnasındaki dayanımını artırmak için (Brannan, 2009), ekmeğin antioksidatif özelliklerini artırmak için (Peng, 2010) üzüm çekirdeği fenolikleri kullanılmıştır. Pek çok araştırmacı tarafından üzümün antioksidan ve antiradikal etkisi ortaya konmuş ve üzüm posasının hayvan yemi veya doğal gübre olarak değil, doğal antioksidan olarak gıdalarda kullanılabilirliğinin denenmesi tavsiye edilmiştir. Son birkaç yıl içerisinde üzüme ait atıklardan elde edilen ekstraktların yukarıda bahsedilen gıdaların dayanımını artırmasına yönelik çalışmalara rastlanmasına rağmen antioksidan kullanımına en çok ihtiyaç duyulan yemeklik bitkisel yağ endüstrisindeki kullanımı ile ilgili yeterli çalışmaya rastlanmamıştır.

Üzüm çekirdeği içerdiği fenolik bileşikler dışında içerdiği trigliserit yapısındaki yağ ile de dikkat çekmektedir. Ülkemizde üzüm çekirdeği yağının sadece yağ asitleri

kompozisyonu hakkında kısıtlı çalışmalar yapılmış, yağın diğer kimyasal ve fiziksel özellikleriyle ilgili bir çalışmaya rastlanamamıştır.

Yapacağımız bu çalışma ile ülkemizde işlenmiş üzüm endüstrisinde en çok kullanılan üzüm çeşitlerine ait çekirdeklerin yağlarının fiziksel ve kimyasal özellikleri incelenecektir. Çekirdeğin ve yağın fenolik madde içerikleri (flavonoller ve fenolik asitleri) tespit edilecektir. Çekirdek ve ekstraktının yemeklik bitkisel yağlarda doğal antioksidan madde olarak kullanım olanakları incelenecektir. Yağda antioksidan olarak kullanımında olumlu sonuçlar alındığı takdirde yağın en çok oksidasyona maruz kaldığı yüksek sıcaklık uygulamalarındaki (kızartma gibi) antioksidatif kapasitesine olan etkisi incelenecektir.

Konu ile ilgili literatür bilgisi aşağıdaki gibidir:

Negro ve ark. (2003), şarap yapımında kullanılan üzüm posasının fenolik madde içeriklerini incelemişlerdir. Üzüm posasını etanolle muamele ederek elde ettikleri ekstraktın antioksidatif aktivitesini tespit etmişler ve üzüm posasının hayvan yemi veya doğal gübre olarak değil, doğal antioksidan olarak gıdalarda kullanılabilirliğinin denenmesini tavsiye etmişlerdir.

Jayaprakasha ve ark. (2003), metanol ve aseton olmak üzere iki farklı çözgenle elde ettikleri üzüm ekstraktlarının antioksidatif ve antibakteriyal etkilerini araştırmışlar ve heriki yolla elde edilen ekstraktın da belli bakteri gruplarını inhibe edici etkisini tespit etmişlerdir.

Özkan ve ark. (2004) 2 üzüm çeşidine ait posanın ekstraktını çıkarmışlar ve bunun antibakteriyal etkisini incelemişlerdir. Sonuçta ekstraktın 14 bakteri üzerinde antibakteriyal etkisini tespit etmişlerdir.

Bakkalbaşı ve ark. (2005), ülkemizde yetişen bazı üzüm türlerinin çekirdeklerindeki galik asit, kateşin ve epikateşin miktarlarını tespit etmişlerdir.

Pazos ve ark. (2005), şarap yapımında ortaya çıkan atıklardan elde ettikleri ekstraktı dondurulmuş balık içeren gıdaların dayanıklılığını artırmak için kullanmışlardır.

Göktürk Baydar ve ark. (2006), 3 üzüm çekirdeği ekstraktının antibakteriyal etkisini araştırmışlar ve sonuçta 15 bakteri üzerinde olumlu sonuçlar almışlardır.

Caillet ve ark. (2006), satın aldıkları üç ticari üzüm preparatının antiradikal aktivitelerini tespit etmişlerdir. Her üç preparatta da farklı oranlarda antiradikal aktivite bulmuşlardır.

Göktürk Baydar (2006), ülkemiz menşeli 3 üzüm çeşidinin pulpunda (çekirdek ve kabuk dışında kalan kısım) organik asit, fenolik madde ve tokoferol oranlarını incelemiştir.

Kim ve ark. (2006), üzüm çekirdeği ekstraktını farklı sıcaklık derecelerinde ısıya tabi tutmuşlar ve ısı işlem uygulama süresi arttıkça ekstrakttaki flavonol miktarlarının düştüğünü ve ekstraktın antioksidatif etkisinin azaldığını tespit etmişlerdir.

Llobera ve Carellas (2007), İspanya’da bir İspanyol üzüm çeşidini işleyen şarap fabrikası atık ürünü olan posada antioksidan özelliği incelemişler ve sonuçta posanın antioksidan etkisini bulmuşlardır.

Hatzidimitriou ve ark. (2007), üzüm çekirdeğinden elde ettikleri kateşin ve epikateşinin, depolamanın 10. ve 50. günlerindeki miktarlarını ölçmüşler ve depolama süresine bağlı olarak miktarlarında azalma tespit etmişlerdir. Bu azalmanın kateşin ve epikateşinin ortamdaki oksijeni bağlamalarından kaynaklandığını ileri sürmüşlerdir.

Uslu (2007), yaptığı yüksek lisans çalışmasında Çanakkale’de faaliyet gösteren bir şarap fabrikası atığı olan cibrelerden elde ettiği çekirdeklerin yalnızca yağ asidi kompozisyonunu tespit etmiştir. En yüksek yağ asidi olarak linoleik asiti bulmuştur.

Banon ve ark. (2007), üzüm çekirdeği ve yeşil çay ekstraktlarını sığır etlerinin dayanım süresini artırmak amacıyla kullanmışlardır. Koruyucu olarak sülfite kullanılan etlerdeki sülfite oranlarını düşürmüşler ve bunun yerine sözkonusu ekstraktları ilave ederek depolamışlardır. Sonuçta ekstrakt ilavesi yapılan örneklerdeki oksidasyon oranını, tamamen sülfitle korunan kontrol örneklerinden daha düşük düzeylerde tespit etmişler ve bu ekstraktların et endüstrisindeki kullanımını tavsiye etmişlerdir.

Göktürk Baydar ve ark.(2007), ülkemizde yetişen narince üzüm çeşidinden elde ettikleri üzüm çekirdeklerinden farklı çözgenler sayesinde iki farklı ekstrakt elde ederek bunların antiradikal özelliklerini tespit etmişlerdir. Gıdalarda kullanılan sentetik antioksidanların sahip olduğu toksik ve kanserojenik özellikler nedeniyle, elde edilen bu ekstraktların gıda sanayinde kullanım olanaklarının incelenmesi gerektiğini belirtmişlerdir.

Orak (2007), çekirdekleri ayıklanmış üzümlerin toplam fenolik madde, toplam şeker, kırılma indisi, pH ve asitliklerini incelemiştir. Çok yüksek oranlarda toplam fenolik madde tespit eden Orak, fenolik madde oranı ile antioksidan etki arasındaki korelasyonu incelemiştir.

Çetin ve ark. (2008), üzüm çekirdeği ekstraktı verilen farelere radyasyon uygulamışlar ve sonuçta Üzüm çekirdeği ekstresinin hücre membranında protein ve lipid peroksidasyonunu engellediğini ve takiben oksidatif hasarı geçirdiğini tespit etmişlerdir..

Ekinci (2008), yaptığı yüksek lisans çalışmasında Erzincan'da yetişen bir üzüm çeşidinin farklı dokularına ait ekstraktların canlı hücrelerdeki antioksidan özelliklerini incelemiştir. En yüksek fenolik madde içeriğini, meyvenin metanolik ekstraktında,çekirdeğin ise sulu ekstraktında elde etmiş, bütün ekstraktların eritrositler üzerinde antioksidan etkisini tespit etmiştir.

Bail ve ark.(2008), Avusturya'da üretim yapan bir ticari bir yağ fabrikasından elde ettikleri soğukta preslenmiş üzüm çekirdeği yağının yağ asidi ve trigliserit kompozisyonu ile fenolik madde içeriklerini araştırmışlardır.

Bozan ve ark.(2008), ülkemizde yetişen 11 çeşit üzümün kateşin ve epikateşin miktarlarını ve antiradikal aktivitelerini incelemiştir. Üzümlerden elde ettikleri ekstraktların farklı oranlarda antiradikal aktiviteye sahip olduklarını tespit etmişlerdir.

Iacopini ve ark.(2008) 10 adet İtalyan kırmızı üzüm çeşidinin flavonoidlerini tespit etmişler ve bunların antioksidatif etkisini araştırmışlardır.

Simon ve ark. (2009), yaptıkları klinik araştırma sonucunda kateşin ve türevlerinin kanseri önleyici etkisi olduğunu tespit etmiştir.

Yang ve ark. (2009), 14 Amerikan üzüm çeşidinin fenolik madde içeriğini araştırmışlar ve bunların, bunların antioksidatif ve antiproliferatif özelliğini incelemişlerdir. Sonuçta bütün çeşitlerde değişen oranlarda heriki etkiyi gözlemlemişlerdir.

Choi ve Lee (2009), bir çeşit üzüm çekirdeğinin toplam tokoferol madde miktarını tespit etmişlerdir.

Sayago ve ark. (2009), uzun süre depolanan tavuk butlarında meydana gelen lipid oksidasyonunu incelemişler ve üzüm çekirdeği ile beslenen tavukların butlarının lipid oksidasyonuna karşı daha dayanıklı olduğunu tespit etmişlerdir.

Brannan (2009,) üzüm çekirdeği ekstraktı ile muamele ettiği piliç etini soğukta muhafaza etmiş ve depolama süresi sonunda duyusal analiz gerçekleştirmiştir. Analiz sonucunda ekstrakt ile muamele ettiği piliç etlerinde kontrol numunelerine göre daha olumlu özellikler tespit etmiş ve bu sonucun, üzüm çekirdeği ekstraktının koruyucu özelliğinden kaynaklanabileceğini savunmuştur.

Xu ve ark. (2010), Çin ve Amerikan çeşitleri olmak üzere 18 adet üzüm çeşidinin fenolik madde içeriğini ve antioksidatif özelliklerini araştırmışlardır. Çin üzüm çeşitlerinde çekirdeklerde daha fazla fenolik madde tespit ederken, Amerikan üzüm çeşitlerinde kabukta daha fazla fenolik madde tespit etmişlerdir. Kabuk ve çekirdekten elde ettikleri ekstraktın herikisinde de çeşitlere göre değişen oranlarda antioksidatif etki tespit etmişlerdir.

Peng ve ark. (2010), üzüm çekirdeği ekstraktı kullanarak ekmeğin antioksidatif özelliklerini artırmayı amaçlamışlardır. Çalışma sonunda üzüm çekirdeği ekstraktı kullanarak yaptıkları ekmek numunelerinin daha yüksek stabiliteye sahip olduğunu tespit etmişlerdir.

2. BÖLÜM

MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. Materyal

Çalışmada ana materyal olarak Kalecik Karası, Kabarnet, Senso, Gamay, Öküzgözü olmak üzere beş farklı üzüm çekirdeği kullanılmıştır. Üzüm çekirdekleri Manisa Bağcılık Enstitüsü'nden temin edilmiştir.

2.1.1. Örnek ve Ekstrakt Hazırlama

Materyal olarak kullanılan üzüm çekirdeği örnekleri mikser ile öğütülerek 10g tartılmış ve 50 ml çözügen ilave edilmiştir (1:5 katı-sıvı oranı). Ekstraksiyonda çözügen olarak etanol, metanol ve aseton:su(90:10) kullanılmıştır. Örneğin çözügen ile buluşturulmasının ardından oda sıcaklığında 18 saat süreyle bekletilmiştir. Bu sürenin ardından 4100 devir/dak ile 15 dak santrifüj işlemi gerçekleştirilmiştir. Ardından filtre kâğıdı ile süzme işlemi yapılmış ve rotary evaporatör (Rotavapor R-200, Büchi, İsviçre) kullanılarak 50°C'de vakum altında, çözügen uçurularak kuru ekstrakt elde edilmiştir. Kuru ekstraktlardan 10000 ppm'lik stoklar hazırlanmış ve gerekli seyreltmeler yapılarak analizler gerçekleştirilmiştir.

2.2. Yöntemler

2.2.1. Fizikokimyasal analizler

2.2.1.1. Nem Miktarı Tayini

Üzüm çekirdeklerinin nem miktarının belirlenmesinde AOAC (1990) standart prosedürü kullanılmıştır. Sabit tartıma getirilip daraları alınmış tartım kaplarına 1–2 g örnek tartılmış ve 105°C'deki etüvde (Nüve FN 120, Ankara, Türkiye) örnekler 4 saat kurutulmuştur. Kurutmanın ardından tartım kapları desikatöre alınarak oda sıcaklığına kadar soğuması beklenmiş ve ağırlıkları kaydedilerek sabit tartıma gelene kadar kurutmaya devam edilmiş ve sonuçta aşağıdaki formül yardımıyla %Nem miktarları hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Nem} = [(M_1 - M_2) / m] \times 100$$

M_1 = Alınan örnek ağırlığı+sabit tartıma getirilen kurutma kabının ağırlığı

M_2 = Kurutulmuş örnek+ sabit tartıma getirilen kurutma kabının ağırlığı

m = Numune ağırlığı

2.2.1.2. Kül Miktarı Tayini

Üzüm çekirdeklerinin kül miktarlarını belirlemek amacıyla 650°C’de sabit tartıma getirilip darası alınmış olan porselen krozelere 1-2 g numune tartılmış ve ilk olarak kül fırınının sıcaklığı 120±2 °C’ye getirilmiş ve bu sıcaklıkta iki saat süreyle bekletilmiştir. Ardından sıcaklık tedrici olarak 650 °C’ye çıkarılmış ve zaman zaman kontrol edilerek siyah rezidü kalmayınca dek işleme devam edilmiştir. İşlem sonunda krozeler desikatöre alınarak oda sıcaklığına kadar soğutulmuş ve tartım yapılarak veriler kaydedilmiştir. Ardından % kül miktarları aşağıdaki formülle hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Kül} = [(M_2 - M_1) / m] \times 100$$

M_2 = Yakmadan sonraki kroze+ kül ağırlığı

M_1 = Sabit tartıma getirilen krozenin ağırlığı

m = Numune ağırlığı

2.2.1.3. Protein Miktarı Tayini

Örneklerin protein miktarları Dumas yöntemine göre AOAC 2000’ de belirtildiği şekilde otomatik azot tayin cihazı (FP 528 Leco, ABD) kullanılarak belirlenmiştir. Bu amaçla ilk olarak cihazın kalibrasyonu yapılmış ve ardından 0.200-0.250 g örnek hassas bir şekilde tartılarak toplam azot miktarı belirlenmiş ve bu değer 6.25 faktörü ile çarpılarak protein miktarı hesaplanmıştır.

2.2.1.4. Toplam Yağ Miktarı Tayini

Örneklerin toplam yağ miktarı soxhelet ekstraksiyon düzeneği ile tayin edilmiştir. Bu amaçla 500 ml hacmindeki cam balonlar etüvde 105±2 °C’de iki saat süreyle bekletilerek sabit tartıma gelmeleri sağlanmış ve desikatörde oda sıcaklığına gelmesi beklendikten sonra cam balonların daraları alınmıştır. Örnekler çözgenin bünyedeki yağa en iyi şekilde nüfuz etmesini sağlamak için mümkün olan en küçük partiküller elde edilecek şekilde öğütülmüştür. Öğütülen numuneler 10 g tartılmış ve önce kaba filtre

kâğıdına ve kaba filtre kağıdı da kartuşa yerleştirilmiştir. Kartuşun üzeri yağsız pamukla çözgenin numuneyi dışarı taşımamasını engelleyecek şekilde kapatılmıştır. Kartuş düzeneğe yerleştirilmiş ve çözgen de eklenerek ısıtıcı plakalar 60 °C'ye ayarlanmıştır. Çözgen olarak petrolyum eteri kullanılmıştır. Analize 6 saat süreyle devam edilmiş ve bu sürenin sonunda analiz bitirilmiş, çözgen damıtılarak geri alınmış ve balonlar kalan çözgenin tamamen yağdan uzaklaşmasını sağlamak için 105 °C'deki etüvde 1 saat bekletilmiştir. Etüvdeki balonlar desikatörde oda sıcaklığına kadar soğutulmuş ve son tartım yapılmıştır. Ardından numunelerdeki toplam yağ miktarı hesaplaması aşağıdaki formülle gerçekleştirilmiştir.

$$\%Yağ = [(M_1 - M_2) / m] \times 100$$

M_1 =Yağ+ sabit tartıma getirilen cam balonun ağırlığı

M_2 = Sabit tartıma gelen cam balonun ağırlığı

m = Numune ağırlığı

2.2.2. Yağ Asitleri Kompozisyonu Analizi

Yağ asitleri niceliklerinin tespiti için; ilk olarak metilleştirme işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu işlem, AOAC, 1990. Official methods of Analysis, method, 969-33'a göre gerçekleştirilmiştir. 100mg yağ örneği, 3 ml hekzan ve 100µl 2N metanolle hazırlanmış potasyum hidroksit santrifüj tüplerine alınmış ve 5000 rpm de 5 dk santrifüj yapılmıştır. Üstteki kısımdan 1 ml alınarak Gaz Kromatografisi ile analiz edilmiştir.

Yağ asitleri analizi için gaz kromatografisi (Agilent GC, model 6890 N) kullanılmıştır. GC kolonu olarak, Supelco HP 88 kapiler kolon (100 m x 0.25 mm ID, 0.2 µm HP 88) ve detektör olarakta FID (Alev İyonlaştırıcı Detektör) kullanılmıştır. İnjesiyon hacmi 1 µl ve injesiyon sıcaklığı 250°C olarak ayarlanmıştır. GC fırın sıcaklığı için bir sıcaklık gradiyenti oluşturulmuş ve 130°C'de 1 dk bekletilmiştir, 170°C'ye 6.5°C/dk'lık artış yapılmış, 215°C'ye 2.75°C/dk'lık artış ve bu sıcaklıkta 12 dk bekletilmenin ardından, 40°C/dk'lık sıcaklık artışıyla 230°C'ye çıkılmıştır ve bu sıcaklıkta 5 dk bekletilmiştir. Toplam analiz süresi 40.89 dakika olarak kaydedilmiştir. Detektör sıcaklığı 280°C, detektör H₂ akış hızı 40 ml/dk, kuru hava akış hızı 450 ml/dk ve kolon H₂ akış hızı 1.3

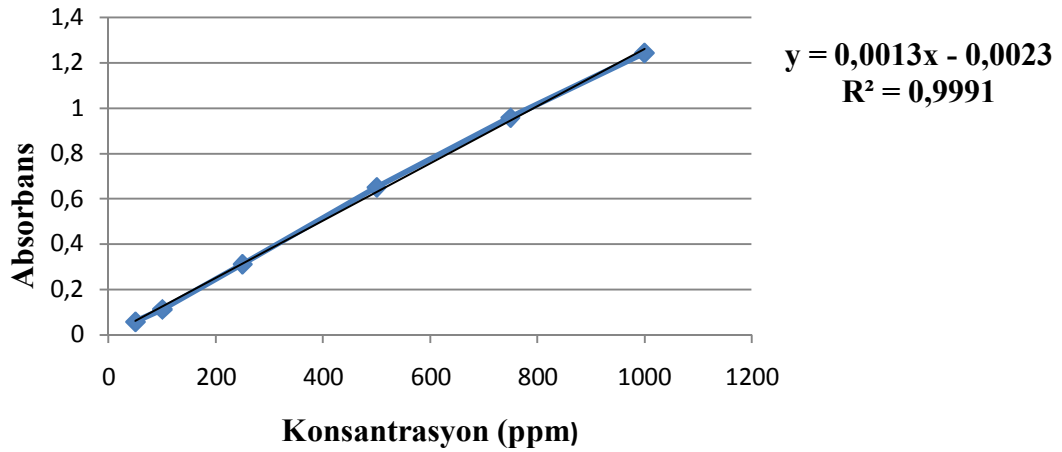
ml/dk 50/1 oranında split yapılmıştır. (Yalcin ve ark., 2011, Tulukcu ve ark., 2012, Yalcin ve ark., 2012)

2.2.3. Kırılma İndisi Tayini

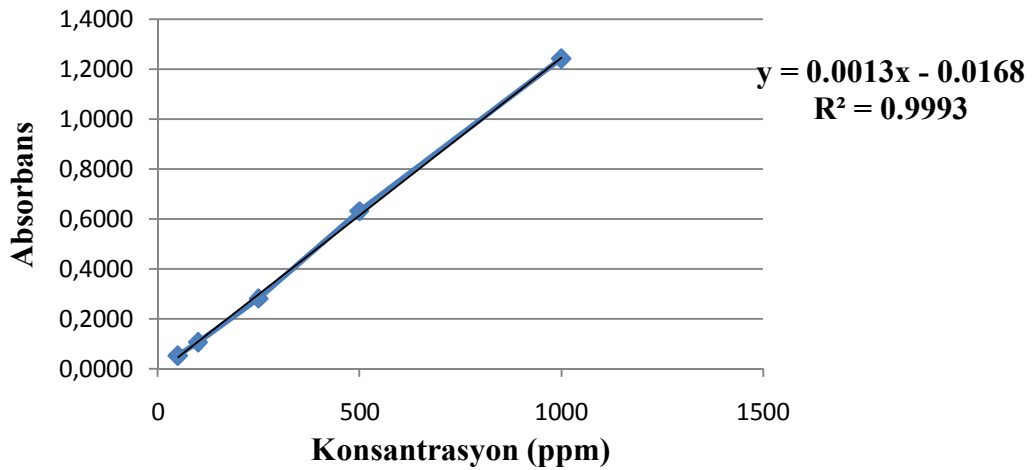
Örneklerin kırılma indisi değerleri otomatik refraktometre (Reichert AR 700) ile yapılmıştır. İlk olarak saf su ile cihazın kalibrasyonu yapılmış (Kırılma indisi değeri 1.333 olarak okunmuştur) ardından örneklerin kırılma indisi değerleri okunarak kaydedilmiştir.

2.2.4. Toplam Fenolik Madde Miktarı Analizi

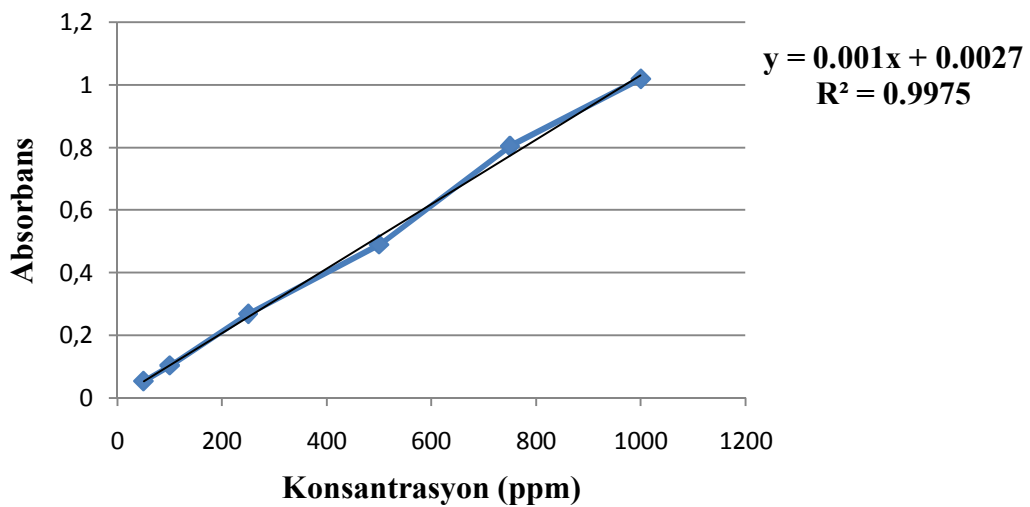
Folin-Ciocalteu metodu ile toplam fenolik madde tayini Sağdıç ve ark., 2011 'a göre gerçekleştirilmiştir. Analiz öncesi Na_2CO_3 (Merck, Darmstadt, Almanya) hazırlanmıştır. 20 g Na_2CO_3 tartılmış, 100 ml saf su eklenmiş ve 10 dakika bunzen alevinde kaynatılarak bir gece bekletilmiştir. Bekleme ile kristallenme gerçekleşmiş ve süzülerek ilk hacmine tamamlanmıştır. Analizde deney tüplerine 2400 μL saf su eklenmiş ve ardından sırasıyla 40 μL örnek ve 200 μL Folin-Ciocalteu reaktifi (Merck, Darmstadt, Almanya) ilave edilmiştir. FCR ilavesinden sonra 3-5 dakika bekleme süresinin ardından sırasıyla 600 μL %20'lik doymuş Na_2CO_3 ve 760 μL saf su ilave edilmiştir. Karanlıkta 2 saat bekletilmiş ve çözeltinin absorbansı UV Spektrofotometresi'nde (Varian Cary 100 Conc UV-Visible, Amerika) aynı miktar reaktif içeren tanıklara (örnek yerine çözgen kullanılan) karşı sıfırlanarak, 765 nm'de belirlenmiştir. Hesaplamada kullanılacak gallik asit (Acros Organics, New Jersey, Amerika) çözeltileri 0-1 mg/mL konsantrasyonlarında bir seri standart çözelti şeklinde hazırlanarak analize tabi tutulmuş ve aşağıdaki gallik asit kurvesi kullanılarak hesaplamalar yapılmış, sonuçlar mg gallik asit eşdeğeri (GAE)/g kuru ekstrakt cinsinden verilmiştir.



Şekil 2.1.Toplam fenolik madde miktarı tespiti için etanol çözgenine ait kalibrasyon eğrisi.



Şekil 2.2.Toplam fenolik madde miktarı tespiti için metanol çözgenine ait kalibrasyon eğrisi.



Şekil 2.3.Toplam fenolik madde miktarı tespiti için aseton çözgenine ait kalibrasyon eğrisi.

2.2.5. DPPH Radikali Süpürücü Aktivite Analizi

Ekstraktların DPPH radikali üzerindeki serbest radikal süpürücü etkileri Sanchez Moreno ve ark., 1998 tarafından önerilen metotta bazı modifikasyonlar yapılarak ölçülmüştür. Ekstraktların ön denemelerle belirlenen konsantrasyonlarından 100 µL alınıp, 0.1 mM konsantrasyonunda metanol içinde hazırlanmış olan DPPH çözeltisinin 3500 µL'sine ilave edilip, vorteks yardımıyla karıştırılarak oda sıcaklığında ve karanlıkta 30 dakika bekletilmiştir. Süre sonunda UV spektrofotometresinde 517 nm'de absorbansı okunmuştur. Kontrol örneğinde, örnek yerine çözügen kullanılarak spektrofotometre saf metanol ile sıfırlanmıştır. 30 dakika sonucunda reaksiyon ortamındaki inhibe olan DPPH miktarı ise aşağıdaki formül kullanılarak hesaplanmıştır;

$$\% \dot{I} = 100 \times (1 - A_1/A_2)$$

$\dot{I}$: Örnek tarafından inhibe edilen DPPH, %

A_1 : Örneğin absorbansı

A_2 : Kontrolün absorbansı

Örneklere ait % inhibisyon değerleri verilmiş ve bunların sentetik bir antioksidan olan BHA ile karşılaştırmaları yapılmıştır. BHA 'nın farklı konsantrasyonlarda çözeltileri hazırlanmış ve 517nm'de absorbansları okunmuş, konsantrasyona karşılık absorbans değerleri alınarak bir grafik ve denklem elde edilmiştir. ($y = 0,0763x + 8,0923$)

2.2.6. Fosfomolibdenyum Yöntemi ile Antioksidan Aktivitenin Belirlenmesi

Antioksidan aktivitenin belirlenmesinde, Sagdic ve ark., 2011 'ın uyguladığı prosedüre göre fosfomolibdenyum metodu kullanılmıştır. 0,4 ml örnek çözeltisi, 4 ml reaktif (0.6 M sülfürik asit, 28 mM sodyum fosfat ve 4 mM amonyum molibdat) ile karıştırılmıştır. Tüplerdeki karışımların kapakları kapatılarak 95°C'deki sıcak su banyosunda 90 dakika inkübe edilmiştir. Ardından numuneler oda sıcaklığına kadar soğutulmuş ve aynı miktar reaktif içeren tanıklara (örnek yerine çözügen kullanılan) karşı 695 nm'de absorbansları ölçülmüştür. Antioksidan aktivite, her bir çözügen için daha önce hazırlanan 0-1 mg/ml konsantrasyonlardaki askorbik asit ile hazırlanan standart eğriden yararlanılarak mg askorbik asite eşdeğer (AAE)/g numune cinsinden tespit edilmiştir.

2.2.7. Uçucu Aromatik Bileşenler Tayini

GC/MS ile uçucu bileşenler tayini Yalçın ve ark., 2011' ın yaptığı yöntemle gerçekleştirilmiştir. İlk olarak analizde kullanılacak olan vialler kül fırınında 300°C'de bekletilmiş, desikatöre alınarak oda sıcaklığına kadar soğutulmuştur. Ardından viallerin içerisine örnek konularak 50°C'de 20 dakika süreyle bekletilmiştir. Sonrasında vialle fiber daldırılmış ve 20 dakika daha 50°C'de bekletilmiştir. Fiber cihaza enjekte edilmiştir. Desorpsiyon sırasında fırın sıcaklığı 35°C olup, bu sıcaklıkta 3 dakika tutulmuştur. Metotta belirtildiği şekilde 10°C/dk oranında bir artış ile sıcaklık 50°C' ye yükseltilmiş, sonrasında 4°C/dk'lık bir artışla 200°C' ye ayarlanmıştır. Son olarak da 50°C/dk' lık bir artışla sıcaklık 250°C' ye yükseltilerek, bu sıcaklıkta 10 dk süreyle tutulmuştur. Taşıyıcı gaz olarak helyum kullanılmış ve helyum akış hızı 1.5mL/dk olarak ayarlanmıştır. Daha sonra kromatogramda görülen pikler Flavor2, HPCH 1607 ve Wiley7n isimli kütüphaneler taranarak % olarak tanımlanmıştır.

2.2.8. Ransimat Testi

Üzüm çekirdeklerinden elde edilen ekstraktlarda indüksiyon periyodu, ekstraktların 3'er g mısır yağı içerisine eklenmesi ile, 120°C sıcaklık ve 20L/h hava akışı koşullarında 79 Ransimat cihazı (Metrohm, Switzerland) ile tespit edilmiştir.

2.2.9. İstatiksel Analizler

Yapılan analizler neticesinde elde edilen veriler Windows tabanlı SAS istatistik paket programı vasıtasıyla çeşitli istatistiksel analiz yöntemleri ile değerlendirilerek gruplar arasında fark olup olmadığı tek faktör ve iki faktör ANOVA ile, hangi gruplar arasında farklılık olduğunun tespiti ise TUKEY test parametresi kullanılarak tespit edilmiştir.

3. BÖLÜM

BULGULAR

3.1. Üzüm Çekirdeklerinin Fizikokimyasal Özellikleri

3.1.1. Nem Miktarı

Üzüm çekirdeklerine ait nem oranları Tablo 3.1.'de gösterilmektedir. Kabarnet çeşitinin nem miktarı %5.82 olup, diğer üzüm çekirdekleriyle kıyaslandığında yüksek bir değerdir. Kabarnet çeşitini %5.70 nem miktarı ile Kalecik Karası, %5.61 nem miktarı ile Gamay, %5.49 ile Senso takip etmektedir.

Tablo 3.1.Üzüm çekirdeklerine ait % nem değerleri (%).

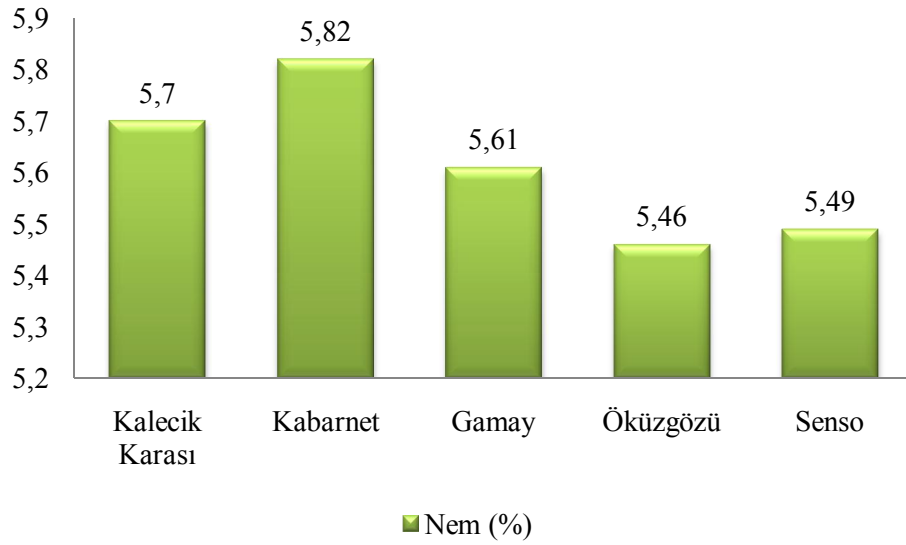
Örnek	Nem (%)
Kalecik Karası	5.70
Kabarnet	5.82
Gamay	5.61
Öküzgözü	5.46
Senso	5.49

En düşük nem oranına sahip üzüm çekirdeği ise %5.46 ile Öküzgözü çeşitidir.

Analizi yapılan üzüm çekirdeklerinin nem oranları arasındaki fark istatistiksel açıdan önemli bulunmuştur. ($P < 0.05$)

Üzüm çekirdeklerinin Nem oranları çoktan aza doğru aşağıda sıralanmıştır.

Kabarnet > Kalecik Karası > Gamay > Senso > Öküzgözü (Şekil 3.1.).



Şekil 3.2.Üzüm çekirdeklerinin nem oranı (%).

3.1.2. Kül Miktarı

Üzüm çekirdeklerine ait kül miktarları Tablo 3.2.'da gösterilmektedir. En yüksek kül miktarına %2.15 ile Senso çeşitinde rastlanmıştır. Senso çeşitinin kül miktarını, %2.08 kül miktarı ile Kabernet, %2.06 ile Öküzgözü takip etmektedir.

Tablo 3.2.Üzüm çekirdeklerine ait kül değerleri (%).

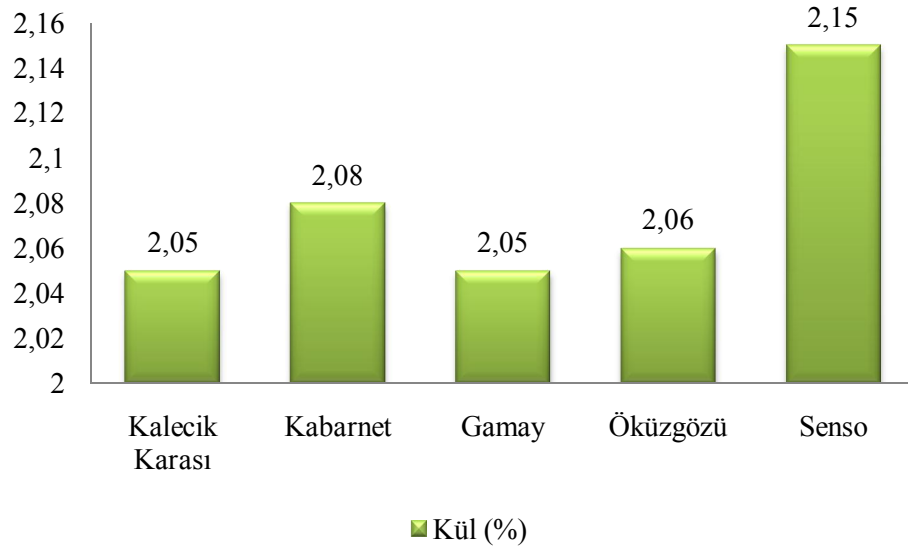
Örnek	Kül (%)
Kalecik Karası	2.05
Kabernet	2.08
Gamay	2.05
Öküzgözü	2.06
Senso	2.15

En düşük kül miktarına sahip üzüm çekirdekleri ise %2.05 ile Kalecik Karası ve Gamay örnekleridir.

Analizi yapılan üzüm çekirdeklerinin kül miktarları arasındaki fark istatistiksel açıdan önemli bulunmuştur. ($P < 0.05$)

Üzüm çekirdeklerinin kül miktarları çoktan aza doğru aşağıdaki şekilde sıralanmıştır.

Senso > Kabarnet > Öküzgözü > Kalecik Karası = Gamay (Şekil 3.2.).



Şekil 3.3.Üzüm çekirdeklerinin kül oranı (%).

3.1.3. Toplam Yağ Miktarı

Üzüm çekirdeklerine ait toplam yağ miktarları Tablo 3.3.'da gösterilmektedir. En yüksek toplam yağ miktarına %17.08 ile Gamay örneğinde rastlanmıştır. Gamay numunesinin toplam yağ oranını, %16.29 toplam yağ oranı ile Kabarnet, %15.74 ile Öküzgözü çeşiti takip etmektedir.

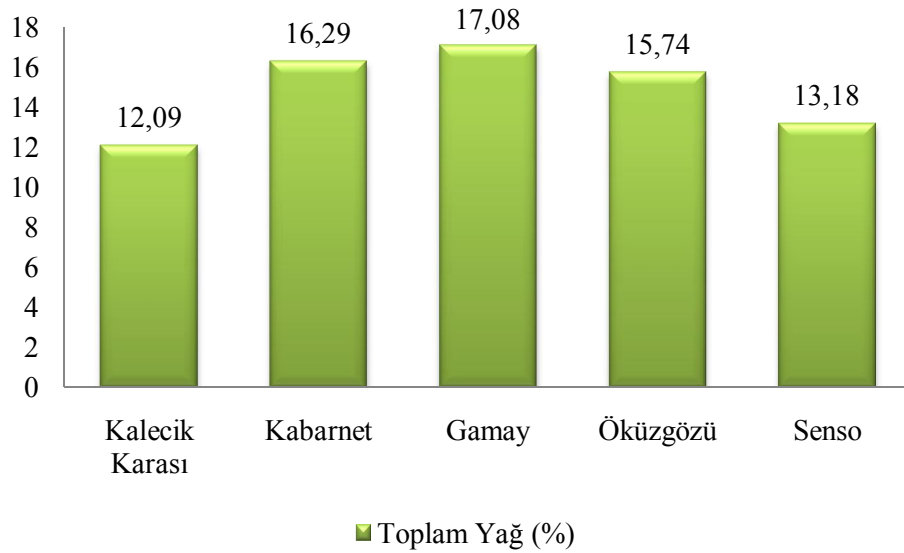
Tablo 3.3.Üzüm çekirdeklerine ait toplam yağ değerleri (%).

Örnek	Toplam Yağ (%)
Kalecik Karası	12.09
Kabarnet	16.29
Gamay	17.08
Öküzgözü	15.74
Senso	13.18

En düşük toplam yağ miktarına sahip üzün çekirdeği ise %12.08'lik oran ile Kalecik Karası çeşitidir.

Üzüm çekirdeklerinin toplam yağ oranları çoktan aza doğru aşağıdaki şekilde sıralanmıştır.

Gamay > Kabarnet > Öküzgözü > Senso > Kalecik Karası (Şekil 3.3.).



Şekil 3.4.Üzüm çekirdeklerinin toplam yağ oranı (%).

3.1.4. Protein Miktarı

Üzüm çekirdeklerine ait protein miktarları Tablo 3.4.'da gösterilmektedir. Gamay çeşitinin protein oranı %10.22 olup en yüksek değerdir. Gamay çeşitinin protein oranını, %10.13 protein oranı ile Kabarnet, %9.41 ile Öküzgözü takip etmektedir.

Tablo 3.4. Üzüm çekirdeklerine ait protein değerleri (%).

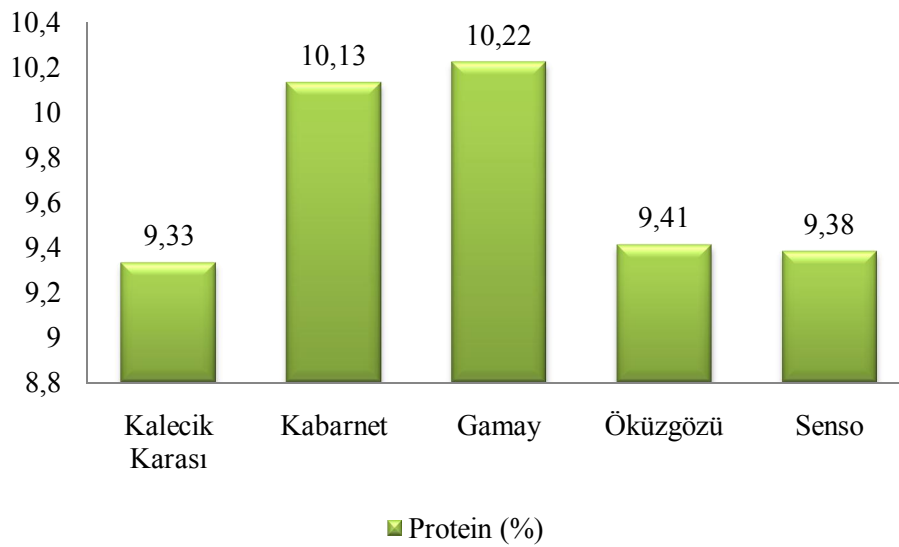
Örnek	Protein (%)
Kalecik Karası	9.33
Kabarnet	10.13
Gamay	10.22
Öküzgözü	9.41
Senso	9.38

En düşük protein oranına sahip üzüm çekirdeği ise %9.33 ile Kalecik Karası çeşitidir.

Analiz edilen üzüm çekirdeklerinin protein oranları arasındaki fark istatistiksel açıdan önemli bulunmuştur. ($P<0.05$)

Üzüm çekirdeklerinin protein oranları çoktan aza doğru aşağıdaki şekilde sıralanmıştır.

Gamay > Kabarnet > Öküzgözü > Senso > Kalecik Karası (Şekil 3.4.).



Şekil 3.5.Üzüm çekirdeklerinin protein oranı (%).

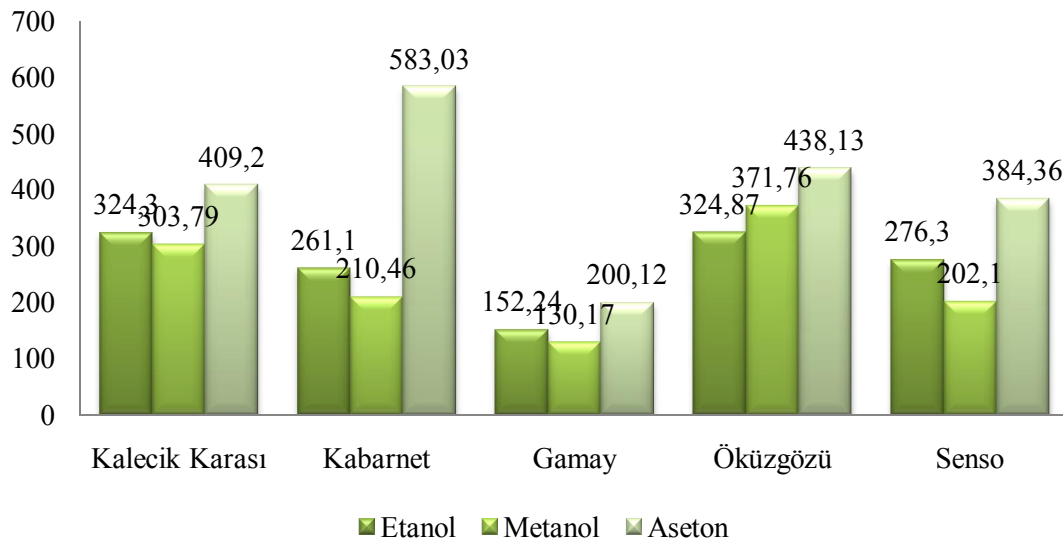
3.2. Toplam Fenolik Madde Miktarı

Üzüm çekirdeklerine ait, toplam fenolik madde miktarı değerleri Tablo 3.5.'da gösterilmektedir. Üzüm çekirdeği ekstraktlarında en yüksek toplam fenolik madde miktarları aseton ile elde edilenlerde rastlanmıştır. En yüksek değer 583.03 mg GAE/g kuru ekstrakt değeri ile Kabarnet örneğinin aseton ile elde edilen ekstraktında gözlenmiştir. Öküzgözü örneği dışında diğer numunelerde de etanol ile elde edilen ekstraktlar metanol ile elde edilen ekstraktlara nispetle daha yüksek toplam fenolik içermektedir. Etanollü ekstraktlarda en yüksek toplam fenolik madde miktarını 324.87 mg GAE/g kuru ekstrakt değeri ile Öküzgözü örneği içermektedir. Kalecik Karası örneği de 324.30 mg GAE/g kuru ekstrakt değeri ile Öküzgözü numunesine yakın oranda toplam fenolik madde içermektedir. Üzüm çekirdekleri arasında Gamay örneği, diğer örneklerle kıyaslandığında daha düşük toplam fenolik madde içermektedir.

Tablo 3.5.Üzüm çekirdeklerine ait toplam fenolik madde miktarı değerleri.

Örnek	Etanol	Metanol	Aseton:su(90:10)
Kalecik Karası	324.30	303.79	409.20
Kabernet	261.10	210.46	583.03
Gamay	152.24	130.17	200.12
Öküzgözü	324.87	371.76	438.13
Senso	276.30	202.10	384.36

Analizi yapılan üzüm çekirdeklerinin toplam fenolik madde miktarı arasındaki fark istatistiksel açıdan önemli bulunmuştur. ($P<0.05$)



Şekil 3.5.Üzüm çekirdeklerinin toplam fenolik madde miktarı (%).

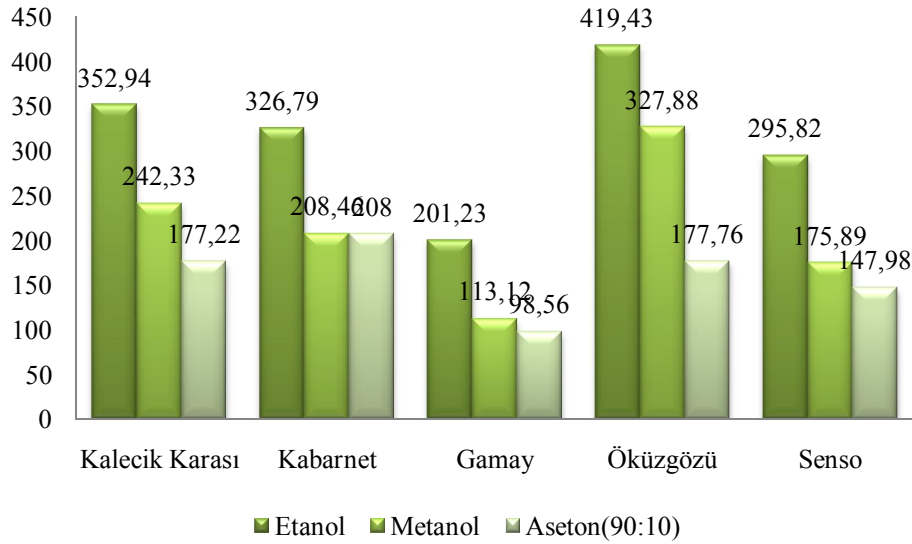
3.3. Toplam Antioksidan Aktivite (TAA)

Üzüm çekirdeklerinin toplam antioksidan aktiviteleri Tablo 3.6.'da gösterilmektedir. Etanol ile elde edilen ekstraktların toplam antioksidan aktivitelerinin daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir. En yüksek aktivite 419.43 mg AAE/g kuru ekstrakt değeri ile Öküzgözü örneğinin etanollü ekstraktından elde edilmiştir. Metanol ile elde edilen ekstraktlar, etanol ile elde edilenlere kıyasla daha düşük, aseton:su(90:10) ile elde edilen ekstraktlara nazaran ise daha yüksektir. En düşük aktivite 98.56 mg AAE/g kuru ekstrakt değeri ile Gamay örneğinin aseton:su(90:10)lu ekstraktında gözlemlenmiştir.

Tablo 3.6.Üzüm çekirdeklerine ait toplam fenolik antioksidan aktivite değerleri.

Örnek	Etanol	Metanol	Aseton:su(90:10)
Kalecik Karası	352.94	242.33	177.22
Kabernet	326.79	208.46	208
Gamay	201.23	113.12	98.56
Öküzgözü	419.43	327.88	177.76
Senso	295.82	175.89	147.98

Analizi yapılan üzüm çekirdeklerinin toplam fenolik madde miktarı arasındaki fark istatistiksel açıdan önemli bulunmuştur. ($P<0.05$)



Şekil 3.6.Üzüm çekirdeklerinin toplam antioksidan aktivite miktarı (%).

3.4. DPPH Radikali Süpürücü Aktivite

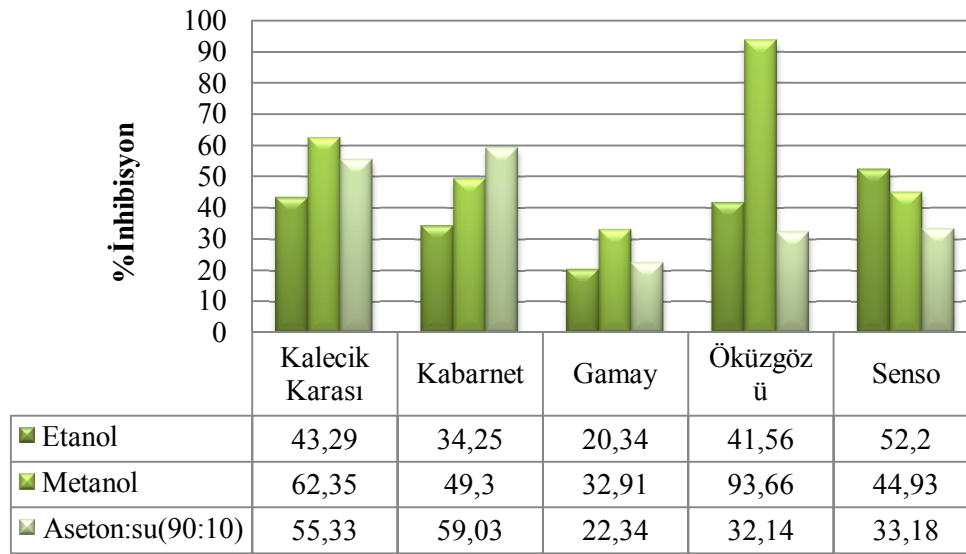
Üzüm çekirdeklerinin toplam antioksidan aktiviteleri Tablo 3.7.'da gösterilmektedir. En yüksek inhibisyon %93.66 değeri ile Öküzgözü örneğinin metanol ile elde edilen ekstraktında tespit edilmiştir. En düşük inhibisyon ise %20.34 ile Gamay örneğinin etanol ile elde edilen ekstraktında belirlenmiştir.

Farklı konsantrasyonlarda hazırlanan BHA örneğinde $y = 0,0763x + 8,0923$ denklemi elde edilmiştir. Burada x değeri konsantrasyona ve y değeri % inhibisyona karşılık gelmektedir.

Tablo 3.7.Üzüm çekirdeklerine ait DPPH radikali süpürücü aktivite değerleri.

Örnek	Etanol	Metanol	Aseton:su(90:10)
Kalecik Karası	43.29	62.35	55.33
Kabarnet	34.25	49.30	59.03
Gamay	20.34	32.91	22.34
Öküzgözü	41.56	93.66	32.14
Senso	52.20	44.93	33.18

En yüksek inhibisyonu veren Gamay bu değeri 500 ppm de verirken yapay bir antioksidan olan BHA aynı inhibisyonu 1121 ppm de vermektedir. BHA 500 ppm de %46.24 inhibisyon vermektedir. Dolayısıyla Gamay örneği dışındaki bütün çeşitlerin BHA ile kıyaslandığında DPPH radikali karşı daha aktif olduğu saptanmıştır.



Şekil 3.7.Üzüm çekirdeklerinin DPPH radikali karşı inhibisyon değerleri (%).

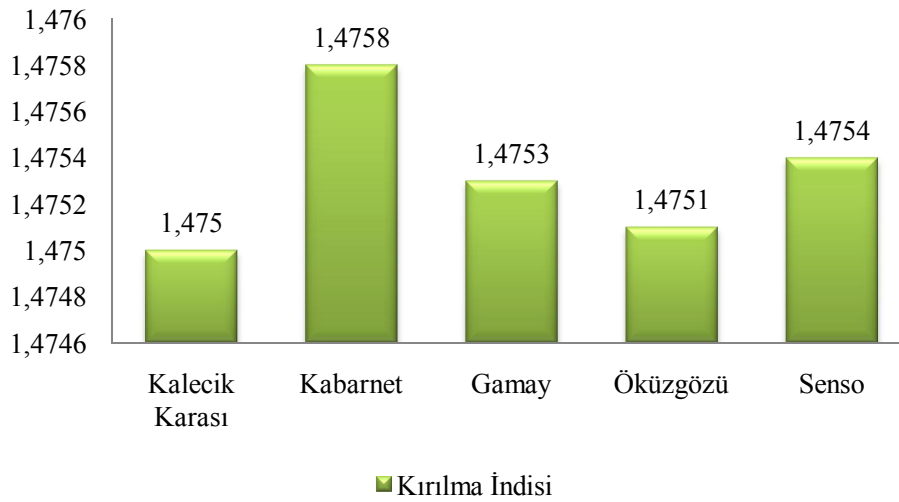
3.5. Kırılma İndisi

Üzüm çekirdeği yağlarının kırılma indisi değerleri Tablo 3.8.'da gösterilmektedir. En yüksek kırılma indisi değeri 1.4758 değeri ile Kabarnet çeşitinin yağında tespit edilmiştir. Diğer çeşitlerin yağlarının değerleri de birbirlerine oldukça yakın bulunmuştur. En düşük değer 1.4750 ile Kalecik Karası çeşitinin yağında gözlenmiştir.

Tablo 3.8.Üzüm çekirdeği yağlarına ait kırılma indisi değerleri.

Örnek	Kırılma İndisi
Kalecik Karası	1.4750
Kabernet	1.4758
Gamay	1.4753
Öküzgözü	1.4751
Senso	1.4754

Analizi yapılan üzüm çekirdeklerinin toplam fenolik madde miktarı arasındaki fark istatistiksel açıdan önemli bulunmamıştır. ($P>0.05$)



Şekil 3.8.Üzüm çekirdeği yağlarının kırılma indisi değerleri

3.6. Yağ Asitleri Kompozisyonu

Üzüm çekirdeği yağlarının yağ asitleri kompozisyonu Tablo 3.9.'da gösterilmektedir. En fazla bulunan yağ asitleri çoklu doymamış yağ asidi olan linoleik asit (C18:2), tekli doymamış yağ asidi olan oleik asit (C18:1) ve doymuş bir yağ asidi olan palmitik asit (C16:0)' dir. Üzüm çekirdeği yağlarının linoleik asit (C18:2) içerikleri %66.69 – 72.50 arasında değişim göstermektedir. Oleik asit (C18:1) içerikleri ise %13.13 – 18.50 arasında değişim göstermektedir. Palmitik asit (C16:0) içerikleri dikkate alındığında en düşük miktarın %6.87 ile Senso örneğinde, en yüksek miktarın ise %9.56 ile Kalecik Karası çeşitinde bulunduğu görülmektedir.

Tablo 3.9.Üzüm çekirdeği yağlarının yağ asitleri kompozisyonu(%).

Yağ Asidi	Kalecik Karası	Kabarnet	Gamay	Öküz Gözü	Senso
C16:0	9.56	7.93	8.00	8.07	6.87
C18:0	3.81	5.34	3.71	4.12	5.99
C18:1	17.98	13.13	18.50	17.87	14.09
C18:2	66.69	72.28	67.92	66.81	72.50
C20:0	0.94	0.57	0.79	0.73	0.53
C20:1	1.00	0.72	1.06	2.36	-
SAT	14.31	13.84	12.5	12.92	13.39
MUFA	18.98	13.85	19.56	20.23	14.09
PUFA	66.69	72.28	67.92	66.81	72.50
Toplam	99.98	99.97	99.98	99.96	99.98

3.7. Ransimat Testi

Üzüm çekirdeği ekstraktlarının mısır yağına eklenmesiyle elde edilen indüksiyon periyodu değerleri Tablo 3.10.'da gösterilmektedir. Ekstrakt ilave edilmeyen mısır yağında indüksiyon periyodu 3.18 olarak ölçülür iken, ekstrakt ilave edilenlerde bu değer 3.31 – 3.41 arasında değişim göstermiştir. En yüksek indüksiyon periyodunu Gamay örneği göstermiştir.

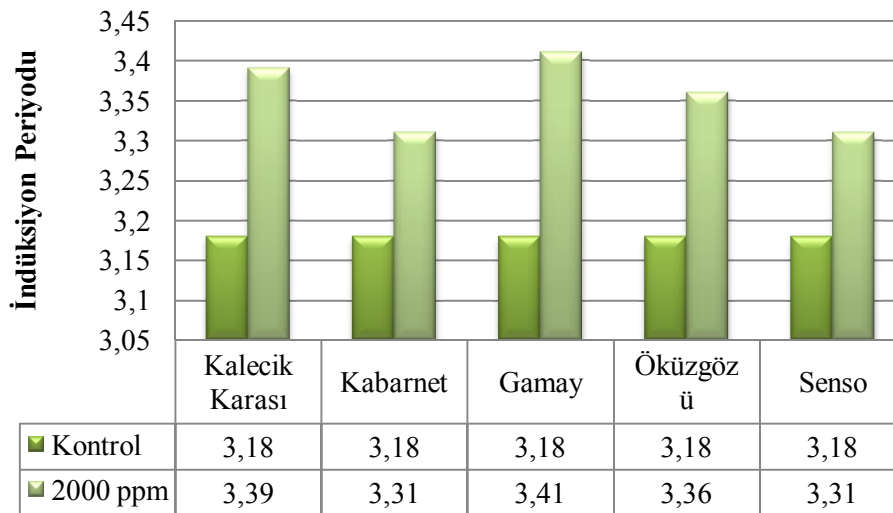
Tablo 3.10.Üzüm çekirdeği ekstraktı ilavesi ile değişim gösteren indüksiyon periyotları (2000ppm)

Örnek	Kontrol	2000 ppm
Kalecik Karası	3.18	3.39
Kabarnet	3.18	3.31
Gamay	3.18	3.41
Öküzgözü	3.18	3.36
Senso	3.18	3.31

Analizi yapılan üzüm çekirdeklerinin toplam fenolik madde miktarı arasındaki fark istatistiksel açıdan önemli bulunmuştur. ($P<0.05$)

Üzüm çekirdeği ekstraktı ile değişim gösteren indüksiyon periyodu değerleri çoktan aza doğru aşağıdaki şekilde sıralanmıştır.

Gamay > Kalecik Karası > Öküzgözü > Senso = Kabernet (Şekil 3.10.).



Şekil 3.10.Üzüm çekirdeği ekstraktı ilavesi ile değişim gösteren indüksiyon periyotları (2000ppm)

3.8. Uçucu Aromatik Bileşenler

Üzüm çekirdeklerinin uçucu aroma bileşenleri Tablo 3.11.'de gösterilmektedir. Örneklerde ester, hidrokarbon, alkol, aldehit, asit gibi çeşitli sınıflardan bileşiklere rastlanmıştır.

Üzüm çekirdeklerinde en fazla bulunan bileşik ester sınıfından izoamil asetatıdır. En fazla %36.63 değeri ile Senso örneğinde rastlanmıştır. En az miktar ise %16.05 ile Öküzgözü çeşitinde gözlemlenmiştir. İzoamil asetatın ardından ikinci en fazla bulunan bileşik ise yine ester sınıfından etil oktanoat olarak saptanmıştır. Çeşitler arasında ise en fazla Öküzgözü çeşitinde %26 oranında belirlenmiştir. Ester sınıfından etil heptonat, hekzil asetat, fenetil asetat, etil laurat gibi bileşiklerde değişen oranlarda tespit edilmiştir.

Alkol sınıfından izoamil alkol Kabernet ve Gamay örneklerinde sırasıyla %5.01, %0.91 oranlarında, heptil alkol bütün bileşiklerde %0.30 – 1.89 arasında, fenetil alkol ise %0.44- 8.76 arasında bulunmaktadır.

Uçucu bileşenler arasında aldehitler sınıfından ise oktanal bütün bileşiklerde % 0.98- 5.18 arasında, nonanal ise %1.35 – 3.66 arasında tespit edilmiştir.

Tablo 3.11.Üzüm çekirdeklerinin uçucu aroma bileşenleri

Bileşikler	Kalecik				
	Karası	Kabarnet	Gamay	Öküzgözü	Senso
İzoamil asetat	30.79	27.29	28.50	16.05	36.63
İzoamil alkol	-	5.01	0.95	-	-
Etil heptanoat	9.14	7.82	6.80	0.92	12.15
Hekzil asetat	1.08	0.90	1.51	0.58	1.02
Oktanal	0.99	2.70	5.18	1.27	1.62
2-Nonanon	-	-	0.51	-	-
Nonanal	1.35	3.66	2.05	1.59	2.00
Etil oktanoat	16.53	10.26	10.67	26.00	11.68
1-okten-3-ol	0.35	0.30	0.35	0.43	0.42
Heptil alkol	0.30	1.01	1.89	0.39	0.54
<i>n</i> -dekanal	-	1.21	2.04	-	0.60
2,3Butanedioldiasetat	0.35	-	0.22	-	-
Benzaldehit	0.75	-	0.54	0.45	0.33
Nonanol	0.22	1.57	2.06	0.54	0.72
β-Karyofilen	-	-	0.44	-	-
Etil laurat	3.24	1.46	1.65	4.32	1.34
İzovalerik asit	0.74	2.15	0.64	-	3.59
Mirsen	-	-	0.35	-	-
Valensen	-	-	0.21	-	-
Benzil asetat	0.18	-	0.28	-	-
Valerik asit	-	0.44	0.64	-	-
Fenetil asetat	8.38	8.61	7.74	-	6.85
Hekzanoik asit	3.10	6.85	5.64	-	2.73
Fenetil alkol	3.05	8.76	3.32	0.44	5.46
Heptanoik asit	3.10	0.50	1.38	-	-
Oktanoik asit	0.96	0.98	2.76	0.32	0.27
Nonanoik asit	-	0.40	1.13	-	-
Toplam	84.60	91.84	89.44	53.31	87.95

Üzüm çekirdeklerinde uçucu bileşik olarak belirlenen diğer bir kimyasal grup hidrokarbonlardır. Terpenler de hidrokarbonların geniş bir sınıfıdır. Bir seskiterpen olan β -karyofilen %0.44 oranında Gamay örneğinde tespit edilmiştir. Alifatik hidrokarbonlardan olan ve üç çift bağ içeren asiklik bir monoterpendir ve yine Gamay örneğinde %0.35 oranında belirlenmiştir.

Asit sınıfından da valerik asit, heptanoik asit, hekzanoik asit, oktanoik asit ve nonanoik asit gibi bileşenler tespit edilmiştir.

4. BÖLÜM

TARTIŞMA ve SONUÇ

Beş farklı üzüm çekirdeğinin materyal olarak kullanıldığı bu projede örneklerin bazı fizikokimyasal ve biyoaktif özellikleri, uçucu aroma bileşenleri, tohum yağının yağ asitleri kompozisyonu ve çekirdek ekstratlarının yemeklik bitkisel yağ olarak yaygın biçimde kullanılan mısır yağının stabilitesine etkisi incelenmiştir. Üzüm çekirdeklerinin nem oranları %5.46-5.82 arasında değişim göstermektedir. En yüksek nem oranına sahip çeşit Kabarnet iken, en düşük nem oranına sahip çeşit Öküzgözü olarak belirlenmiştir. Kül miktarları %2.05-2.15 arasında saptanmıştır. En yüksek kül miktarına sahip çeşit Senso, en düşük kül miktarına sahip çeşitler Gamay ve Kalecik Karası olarak belirlenmiştir. Toplam yağ değerleri dikkate alındığında çekirdeklerin yüksek miktarda yağ içerdiği miktarlarının ise %12.09-16.29 arasında olduğu saptanmıştır. Toplam yağın yanı sıra tohumların yüksek miktarda ham protein içerdiği de belirlenmiştir. Protein miktarları da %9.33-10.22 arasında tespit edilmiştir. Böylece üzüm çekirdeğinin bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri hakkında veriler elde edilmiştir.

Çekirdek yağlarının kırılma indisi değerleri 1.4750-1.4758 arasında değişim göstermektedir. Yağ asitleri kompozisyonu dikkate alındığında ise en fazla bulunan yağ asidinin çoklu doymamış yağ asitlerinden linoleik asit (C18:2) olduğu ve miktarlarının %66.69–72.50 arasında değiştiği görülmüştür. Tekli doymamış yağ asidi oleik asit (C18:1) miktarı ise %13.13–18.50 arasında saptanmıştır. Ardından gelen yağ asidinin palmitik asit (C16:0) olduğu ve miktar olarak %6.87-9.56 arasında bulunduğu belirlenmiştir. Doymamış yağ asitlerince zengin oluşu, üzüm çekirdeği yağının çeşitli şekillerde değerlendirilmesi hususunu daha da önemli kılmaktadır.

Daha önce hedefler arasında belirtilmemiş olan uçucu aroma bileşenleri tayini de tanımlamanın daha geniş olması amacıyla gerçekleştirilmiştir. Ester, alkol, asit, aldehit, hidrokarbon gibi çeşitli sınıflardan bileşenlere rastlanmıştır. En fazla bulunan bileşik ester sınıfından izoamil asetattır. Senso örneği %36.63 değeri ile bu bileşiği en fazla bulunduran çeşittir. En az miktar ise %16.05 ile Öküzgözü çeşitinde gözlemlenmiştir.

Çekirdek ekstraktlarında yapılan toplam fenolik madde miktarı, toplam antioksidan aktivite ve DPPH radikali süpürücü aktivite analizleri neticesinde, çekirdeklerin antioksidan özelliklerinin çok yüksek olduğu saptanmıştır. Bu yüksek aktivite nedeniyle ransimat testi ile

yemeklik yağlarda kullanım olanağı incelenmiş ve yağın indüksiyon periyodunu artırdığı dolayısıyla üzüm çekirdeklerinin, sağlık açısından bazı sakıncalar barındıran yapay antioksidanlara alternatif olabileceği sonucuna varılmıştır.

Ancak üzüm çekirdeklerinden elde edilen yağın linoleik asit grubu yağ olduğunun tespit edilmesinden dolayı diğer bitkisel yağların stabilitesinin artırılmasında kullanılamayacağı ortaya çıkmıştır. Çekirdekten elde edilen yağ bu amaçla kullanılamasa bile, yukarıda da bahsedildiği üzere çekirdekten elde edilen ekstraktların diğer bitkisel yağların stabilitesinin artırılmasında kullanımının mümkün olduğu ransimat testleri sonucunda görülmüştür.

KAYNAKLAR

1. Anon 2007, FAO, Food And Agriculture Organization Of The United Nations Statistics.
2. Akgün, N.A., Akgün, M., “Üzüm Çekirdeğinin Süperkritik Karbondioksit Ortamında Ekstraksiyonu”, Sigma Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi, 4, (2006) 49-58.
3. Bail S., Stuebiger G., Krist S., Unterweger H., Buchbauer G. Characterisation of various grape seed oils by volatile compounds, triacylglycerol composition, total phenols and antioxidant capacity . Food Chemistry 108 (2008) 1122–1132.
4. Banon S., Diaz P., Rodriguez M., Garrido M.D., Price A.. Ascorbate, green tea and grape seed extracts increase the shelf life of low sulphite beef patties. Meat Science 77 (2007) 626–633.
5. Bakkalbasi E., Yemis O., Aslanova D., Artık N. Major flavan-3-ol composition and antioxidant activity of seeds from different grape cultivars grown in Turkey. Eur Food Res Technol 221(2005) 792–797.
6. Brannan R.G.. Effect of grape seed extract on descriptive sensory analysis of ground chicken during refrigerated storage Meat Science 81 (2009) 589–595
7. Bozan B., Tosun G., Ozcan D. Study of polyphenol content in the seeds of red grape (*Vitis Vinifera* L.) varieties cultivated in Turkey and their antiradical activity Food Chemistry 109 (2008) 426–430
8. Caillet S., Salmie’ri S., Lacroix M. Evaluation of free radical-scavenging properties of commercial grape phenol extracts by a fast colorimetric method Food Chemistry 95 (2006) 1-8
9. Choi Y., Lee J.. Antioxidant and antiproliferative properties of a tocotrienol-rich fraction from grape seeds. Food Chemistry 114 (2009) 1386–1390
10. Çetin, A., L. Kaynar, İ. Koçyiğit, S.K. Hacıoğlu, R. Saraymen, A. Öztürk, O. Orhan and O. Sağdıç, The effect of grape seed extract on radiation-induced oxidative stress in the rat liver, The Turkish Journal of Gastroenterology, 19 (2008), 92-98.

11. Ekinci A.P. Erzincan üzümünün (*vitis vinifera* ssp.,cimin) farklı dokularına ait ekstraktların antioksidan özelliklerinin in vitro incelenmesi Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü yüksek lisans tezi (2008)
12. Gokturk Baydar, N., O. Sagdic, G. Ozkan and S. Cetin, Determination of antibacterial effects and total phenolic contents of grape (*Vitis vinifera* L.) seed extracts, *International Journal of Food Science and Technology*, 41 (2006), 799-804.
13. Göktürk Baydar N., Organic acid, tocopherol, and phenolic compositions of some turkish grape cultivars *Chemistry of Natural Compounds*42 (2006) 156-159
14. Göktürk Baydar N., Ozkan G., Yasar S. Evaluation of the antiradical and antioxidant potential of grape extracts *Food Control* 18 (2007) 1131–1136
15. Hatzidimitriou E., Nenadis N., Tsimidou M.Z. Changes in the catechin and epicatechin content of grape seeds on storage under different water activity (aw) conditions *Food Chemistry* 105 (2007) 1504–1511
16. Iacopini P., Baldi M., Storchi P., Sebastiani L. Catechin, epicatechin, quercetin, rutin and resveratrol in red grape: Content, in vitro antioxidant activity and interactions *Journal of Food Composition and Analysis* 21 (2008) 589– 598
17. Jayaprakasha G.K., Selvi T., Sakariah K.K. Antibacterial and antioxidant activities of grape (*Vitis vinifera*) seed extracts *Food Research International* 36 (2003) 117–122.
18. Kim S.Y., Jeong S.M., Park W.P., Name K.C., Ahn D.U., Lee S.C.. Effect of heating conditions of grape seeds on the antioxidant activity of grape seed extracts. *Food Chemistry* 97 (2006) 472–479
19. Llobera A., Canellas J. Dietary fibre content and antioxidant activity of Manto Negro red grape (*Vitis vinifera*): pomace and stem *Food Chemistry* 101 (2007) 659–666
20. Negro C., Tommasi L., Miceli A. Phenolic compounds and antioxidant activity from red grape marc extracts *Bioresource Technology* 87 (2003) 41–44

21. Orak H.H.. Total antioxidant activities, phenolics, anthocyanins, polyphenoloxidase activities of selected red grape cultivars and their correlations. *Scientia Horticulturae* 111 (2007) 235–241
22. Özkan, G., O. Sağdıç, N. Göktürk Baydar and Z. Kurumahmutoglu, “Antibacterial activities and total phenolic contents of grape pomace extracts”, *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 84 (2004), 1807–1811.
23. Pazos M., Gallardo J.M., Torres J.L., Medina I. Activity of grape polyphenols as inhibitors of the oxidation of fish lipids and frozen fish muscle. *Food Chemistry* 92 (2005) 547–557.
24. Peng X., Maa J., Cheng K.W., Jiang Y., Chen F., Wang M. The effects of grape seed extract fortification on the antioxidant activity and quality attributes of bread. *Food Chemistry* 119 (2010) 49–53
25. Sáyago-Ayerdi S.G., Brenes A., Viveros A., Goni I.. Antioxidative effect of dietary grape pomace concentrate on lipid oxidation of chilled and long-term frozen stored chicken patties. *Meat Science* 83 (2009) 528–533.
26. Simons C.C.J.M., Hughes L.A.E., Arts I.C.W., Goldbohm R.A., Brandt P.A. and Weijenberg M.P. Dietary flavonol, flavone and catechin intake and risk of colorectal cancer in the Netherlands Cohort Study *Int. J. Cancer*: 125 (2009) 2945–2952
27. Xu C., Zhang Y., Cao L., Lu J.. Phenolic compounds and antioxidant properties of different grape cultivars grown in China *Food Chemistry* 119 (2010) 1557-1565
28. Uslu A. Bazı şaraplık üzüm çeşidi çekirdeklerinin yağ içerikleriyle yağ kalite özelliklerinin belirlenmesi Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi Bahçe Bitkileri Anabilim Dalı 2007
29. Yang J., Martinson T.E., Liu R.H. Phytochemical profiles and antioxidant activities of wine grapes. *Food Chemistry* 116 (2009) 332–339
30. Yıkar E.. Sahakyan L., Akgün N.A., gıda sektörü atuklarından süper kritik karbondioksit ile yağ eldesi. Üniversite Öğrencileri III.Çevre Sorunları Kongresi (2008), 15-16 Mayıs, İstanbul