

**KARAMAN BÖLGESİNDE YETİŞTİRİLEN BAZI
MEYVELERDEN ÜRETİLEN SİRKELERİN
ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI VE
ENDÜSTRİYEL OLARAK ÜRETİLEN SİRKELER
İLE KARŞILAŞTIRILMASI**



PROF. DR. FEVZİ KILIÇEL, KISMET KAN

Genel Yayın Yönetmeni / Editor in Chief • C. Cansın Selin Temana

Kapak & İç Tasarım / Cover & Interior Design • Serüven Yayınevi

Birinci Basım / First Edition • © Aralık 2022

ISBN • 978-605-72852-4-9

© copyright

Bu kitabın yayın hakkı Serüven Yayınevi'ne aittir.

Kaynak gösterilmeden alıntı yapılamaz, izin almadan hiçbir yolla çoğaltılamaz.

The right to publish this book belongs to Serüven Publishing.

Citation can not be shown without the source, reproduced in any way without permission.

Serüven Yayınevi / Serüven Publishing

Türkiye Adres / Turkey Address: Yalı Mahallesi İstikbal Caddesi No:6
Güzelbahçe / İZMİR

Telefon / Phone: 05437675765

web: www.seruvenyayinevi.com

e-mail: seruvenyayinevi@gmail.com

Baskı & Cilt / Printing & Volume

Sertifika / Certificate No: 47083

**KARAMAN BÖLGESİNDE YETİŞTİRİLEN
BAZI MEYVELERDEN ÜRETİLEN
SİRKELERİN ÖZELLİKLERİNİN
ARAŞTIRILMASI VE ENDÜSTRİYEL
OLARAK ÜRETİLEN SİRKELER İLE
KARŞILAŞTIRILMASI**

PROF. DR. FEVZİ KILIÇEL, KISMET KAN

ÖNSÖZ

Sirke, tüm dünya tarafından tüketilen ve gıda maddeleri arasında gösterilen bitkisel bir üründür. Sirke, üzüm ve içerisinde şeker olan şıra ya da meyvelerin değişik üretim yöntemleri ile şarapların fermantasyonla, önce etanol sonra asetik asit fermantasyonu neticesinde elde edilen ürün olarak tanımlanır. TSE 1880 EN 13188 sirke standardında “tarım kökenli sıvılar ya da diğer maddelerden, iki aşamalı alkol ve asetik asit fermantasyonuyla, biyolojik yolla üretilen kendine özgü ürün” açıklanmıştır. Sirke çeşitleri bu standartta, üretimi için kullanılan hammadde- lere göre; meyve, şarap, tahıl sirkesi, elma şarabı sirkesi, meyve şarabı sirkesi, alkol sirkesi, aromalı sirke, malt sirkesi ve diğer sirkeler olarak tanımlanmıştır. Bu çeşitlerden üzüm (şarap) sirkesi “biyolojik yolla asetik asit fermantasyonu ile sadece şaraptan (sadece taze üzümden elde edilen şarap) üretilen sirke” olarak tanımlanmıştır. Bitki özleri, baharat, aromatik bitki kısımları, meyve özleri ve bunların doğal aromalarının ilave edilmesiyle değişik özelliklerde sirkeler üretilir. Türkiye’de elma ve üzüm sirkeleri daha çok tüketilmektedir. Bu çalışmada, Karaman bölgesinde doğal olarak üretilen sirkeler ve endüstriyel olarak hazırlanan sirkelerin kimyasal özelliklerinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Sirke numuneleri Karaman merkez ve ilçelerinde faaliyet gösteren üreticilerden ve farklı markalardan temin edilmiştir. Mineral analizleri ICP-OES cihazı; fenolik bileşikler, antioksidan, flavonoid analizleri UV-VIS, alkol tayinleri GC-MS cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Ağır metal analizlerinde yaş yakma metodu kullanılmıştır. Numunelerde 25 farklı element analiz edilmiş ve arsenik, alüminyum, baryum, bakır, lityum, itriyum tespit edilmemiştir. Yapılan çalışma incelendiğinde en yüksek değerlerin görüldüğü elementler Zn, Mg, P, Na, K’dır. Pb, Sr, Mn, Fe en düşük değerlerin görüldüğü elementlerdir. pH ve asitlik, kuru madde, kül, indirgen şeker, alkol, antioksidan aktivite, fenolik madde, flavonoid, asetil metil karbinol analizleri yapılmıştır. Fenolik madde miktarı doğal sirkelerde 210-1540 mg/L, endüstriyel sirkelerde 60-960 mg/L olarak tespit edilmiştir. DPPH yöntemi kullanılarak yapılan antioksidan analizi sonucunda antioksidan kapasitesi doğal ve endüstriyel sirkelerde en yüksek alıç sirkesinde tespit edilirken, en düşük antioksidan kapasitesi doğal sirkelerde üzüm, endüstriyel sirkelerde ise nar sirkesinde tespit edilmiştir. Flavonoid miktarı sirke çeşitleri arasında en fazla doğal nar sirkesinde tespit edilmiştir. Flavonoid miktarı karşılaştırıldığında doğal elma sirkesinin, endüstriyel elma sirkesinin yaklaşık dört katı olduğu görülmüştür. Doğal ve endüstriyel sirkelerin ayırt edilmesinde en çok kullanılan analiz yöntemi olan asetil metil

karbinol testinde SE2,SE5, SE6,SE8,SE12,SE13 numunelerinde kırmızı tortu oluşumu görülmemiştir. Çalışma sonucunda sirkenin insan sağlığı için önemli bir gıda maddesi olduğu teyit edilmiştir. Karaman yöresinde üretilen ev yapımı sirkelerin ve endüstriyel sirkelerin genel kimyasal yapısı hakkında veriler ortaya çıkarılmıştır.

Bu çalışma Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü tarafından (05-YL-19) desteklenmiştir.

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	V
1.GİRİŞ	1
1.1 Sirkenin Tarihsel Gelişimi	1
2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI.....	3
2.1 Sirke ve Tanımı	3
2.1.1 Sirkenin genel özellikleri.....	5
2.1.2 Sirkenin sağlığa etkileri	7
2.2 Sirke Üretiminde Kullanılan Mikroorganizmalar	10
2.2.1 Mayalar.....	10
2.2.2 Asetik asit bakterileri.....	10
2.3 Sirke Üretimini Etkileyen Faktörler	11
2.4 Sirke Üretim Mekanizması.....	13
2.5 Sirke Üretim Yöntemleri	14
2.5.1 Doğal yolla sirke üretimi	14
2.5.1.1 Ev tipi üretim	14
2.5.1.2 Sanayi tipi üretim	14
2.6 Sirke Üretim Teknikleri	15
2.6.1 Yüzey kültür fermantasyonu (Geleneksel-Yavaş) yöntemi	15
2.6.2 Çabuk yöntem (Alman Yöntemi)- zincirleme reaksiyonu	17
2.6.3 Derin kültür (Submers) yöntemi	18
2.7 Fermantasyon Sonrası İşlemler	20
2.8 Sirkenin Kimyasal Bileşimi	20
2.8.1 Asetik asit	23
2.8.2 Organik asitler	23
2.8.3 Sirkedeki aroma maddeleri	24
2.8.4 Biyoaktif bileşenler	25
2.8.4.1 Polifenoller	25
2.8.4.2 Antioksidanlar	28
2.8.4.3 Flavonoidler	33
2.8.4.4 Antosiyaninler.....	36
2.8.4.5 Fenolik asitler	37
2.9 Sirke Yapımında Kullanılan Hammaddeler	38

2.9.1 Elma	38
2.9.2 Üzüm	39
2.9.3. Alıç	41
2.9.4 Kuşburnu.....	43
2.9.5 Nar	45
2.10 Kullanılan cihaz analiz sistemleri	46
2.10.1 İndüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektroskopisi (ICP-OES)	46
2.10.2 Ultraviyole-görünür ışık absorpsiyon spektroskopisi (UV-Vis).....	48
2.10.3 Gaz kromatografisi-kütle spektrometresi (GC-MS).....	49
3. MATERYAL VE METOT.....	53
3.1 Materyal	53
3.1.1 Numunelere ait bilgiler.....	53
3.1.2 Malzemeler	54
3.1.3 Kullanılan kimyasallar	55
3.2 Yöntem	56
3.2.1 Kimyasal ve fiziksel analizler	56
3.2.1.1 pH analizi.....	56
3.2.1.2 Toplam asit tayini	57
3.2.1.3 Toplam kuru madde analizi	57
3.2.1.4 Kül tayini.....	57
3.2.1.5 İndirgen şeker tayini	57
3.2.1.6 Alkol tayini	59
3.2.1.7 Antioksidan aktivite tayini	59
3.2.1.8 Toplam fenolik madde tayini	60
3.2.1.9 Toplam flavonoid tayini	61
3.2.1.10 Kalıntı metal- metaloid analizleri.....	62
3.2.1.11 Toplam ve serbest kükürt dioksit tayini	62
3.2.1.12 Asetil metil karbinol testi	63
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	65
4.1 pH Değeri ve Asitlik Tayini Sonuçları	65
4.2 Kuru madde ve Kül Sonuçları	68
4.3 Ağır Metal ve Minarel Analiz Sonuçları.....	70
4.4 Toplam Fenol Analiz Sonuçları	79

4.5 DPPH Antioksidan Analiz Sonuçları	84
4.6 Flavonoid Analiz ve Sonuçları	87
4.7 İndirgen Şeker Analiz Sonuçları.....	90
4.8 Alkol Analizi Sonuçları	91
4.9 Kükürt dioksit Analizi Sonuçları.....	93
4.10 Asetil Metil Karbinol Testi Sonuçları.....	94
SONUÇ	97
KAYNAKLAR.....	101

1.GİRİŞ

1.1 Sirkenin Tarihsel Gelişimi

Sirkenin tarihi şarabın tarihi gibi çok eskilere dayanır. Açık bir kaba konulan şarabın çok kolay olarak sirkeye dönüşeceği düşünülürse sirkenin geçmişinin şarap gibi tarihin eski devirlerine kadar gittiği görülmektedir. İnsanların alkollü içeceklerden ilk önce bal şarabını, sonra birayı, bira sirkisini ve daha sonra şarap ya da üzüm sirkisini tatmış veya yapmış olabilecekleri düşünülmektedir. Sümerlerin, Etilerin, eski Mısırlıların, İranilerin, son olarakta Romalıların, Yunanlılarla sirke yaptıkları, bulunan belgelerden anlaşılmaktadır (Türker, 1963).

5000 yıldan beri aromalı sirke ürettirilerek satışı yapılmaktadır. Günümüzde oldukça fazla çeşitliliğe sahip olan sirke, yeni bir ürün değildir. Meyve, bal, maltla tatlandırılmış sirkeyi Babillilerin MÖ 6. Yüzyıla kadar üretmiş ve satmış oldukları öğrenilmektedir. Hipokrat'ın belgelerinde ve Eski Ahitlerde sirkenin tıbbi amaçlar için kullanıldığı kaydedilmiştir (Tan, 2005). Avrupa, Asya, batı ve dünyanın farklı geleneksel mutfaklarında önemli bir faktör olan sirke MÖ yaklaşık 3000 yılından beri yapılmış ve kullanılmıştır (Ji-yong ve diğerleri, 2013).

Bir keşiş olan Basillus Venlentinus 15. yüzyılda zayıf sirkeden distilasyon yapılarak güçlü bir sirke üreteceğini bulmuştur. Geber 17. yüzyılda damıtma yapılarak üretilen sirkenin gücünü arttırdığını bulmuştur. Sirkenin temel bileşeninin asetik asit olduğunu 18. yüzyılın ilk yarısında kimyager Stahl keşfetmiştir. Durande 1778 yılında derişik bir ürün üretmiş ve bu ürünü glasiyel asetik asit olarak adlandırmıştır. İlk defa Berzelios tarafından Asetik asidin eksiksiz olarak analizi 1814 yılında yapılmıştır. Dobereiner alkolün oksijen ile oksitlendiğini, su ve asetik asit oluştuğunu ispatlamıştır. Schutzenbach, Dobereiner 1823 yılında sirke üretiminde hızlı yöntemi alkolün asetik aside dönüşmesi teorisine dayanarak geliştirmiştir (Tan, 2005).

Sirke yapılmasında havanın gerekli olduğunu ilk olarak Becher (1625-1682) öne sürmüştür. Boerhave (1668-1738) kontinü sirkeleştirme yönteminde sirkeleştirmede hava ve sıcaklıkla birlikte "sirke çiçeği" olarak adlandırdığı bitkisel maddelerin de etkisinin olduğunu ileri sürmüştür. Persoon 1822 yıllarında sıvının üst tarafında oluşan bitkisel özellikteki zarın sirkeleşmeyi oluşturduğunu iddia etmiş ve bu zara "Mycoderma" ismini vermiştir. Kützing 1837'de bunu onaylamış ve tek hücreli bir organizma tarafından sirke asidinin oluştuğunu ortaya koymuştur. Bu organizma olmadan sirkeleşmenin olamayacağını Münih'teki bir sirke fabrikasında yaptığı denemelerde ispatlamıştır (Türker, 1963).

Pasteur 1868 yılında “*Etude sur le vinaigre*” isimli çalışmasında sirkeleştirilecek şarabın bir süre ısıtılması neticesinde içinde bulunan canlı organizmaların yok olduğu ortamda organik maddeler, alkol, hava, asetik asit olmasına ve ayrıca sıcaklık durumunun da uygun olmasına rağmen, extra asetik asit bakterileri eklenmedikçe sirkeleşme durumunun meydana gelmeyeceğini net olarak göstererek, daha önce Kützing’in üzerinde çalıştığı bu olayı doğrulamıştır. Yapılmış çalışmalar neticesinde bakterilerin sirkeleşmede önemli olduğu görülmüştür. Pasteur sirkeleşmenin “*Mycoderma aceti*” ismini verdiği tek bir bakteri tarafından oluştuğunu öne sürmüştür. Hansen ise 1878’de *Mycoderma aceti*’nin iki çeşidi olduğunu söylemiş ve bunları izole ederek *Bacterium pasteurianum* ve *Bacterium aceti* ismini vermiştir (Türker, 1963). Bira ya da şarabın içinde olan etil alkol, sirke bakterileri aracılığı ile asetik aside oksidasyonu sonucunda meydana gelen asit fermantasyonu ürünü sirkedir. Sirke bakterileri, *Gluconobacter sp.* ve *Acetobacter sp.* cinslerine ait türlerdir. *Acetobacter sp.* türleri ticari sirke üretiminde özellikle kullanılır (Akbaş ve Cabaroğlu, 2010).

Sirkenin ilk kullanım alanı sebze ve meyvelerin korunması için olmuştur. İnsanlar sirkenin içine koydukları meyve ve sebzelerin bozulmadığını farkına varmışlardır. Sirkenin kullanımı mutfaklara, ardından güzellik ve sağlık gibi diğer alanlara kaymış, gitgide de sirkenin tadı da ön plana çıkmaya başlamıştır (Muller, 2009).

Sirke genellikle Romalılar tarafından tatlandırıcı, ilaç, içecek ya da kozmetik ürünü olarak kullanıldığı, Yunanlılar da ise ilaç olarak kullanılmıştır. Eski kayıtlarda sirkenin tedavi edici çok fazla etkisinden söz edilmiş, koleranın yayılma aşamasında dezenfeksiyon için önerilmiştir. Hatta bulaşıcı cüzzam ve veba için bile sirkeyle ısıtılan nesnelerde herhangi bir bulaşıcılık gözlenmemiştir (Cirlini, 2009).

2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1 Sirke ve Tanımı

Tarihi M.Ö. 3000 yıllarına dayanan sirkenin üretimi (Kesmen ve diğerleri, 2012) sırayla Etiler, Sümerler, Eski Mısırlılar, İraniler, Yunanlılar ve Romalılara ait bulunan bazı eserlerden anlaşılmaktadır (Türker, 1963). Cleopatra'nın sofrada ikram etmek için inci tanelerini sirkede erittiği, yine Alp dağlarını geçmesi için Hanibal'in kayaları keskin sirke ile eriteyerek yol açtığı belgelerde görülmektedir (Yıldırım ve diğerleri, 2011).

Sirke, üzüm ve içerisinde şeker olan şıra ya da meyvelerin değişik üretim yöntemleri ile şarapların fermantasyonla, önce etanol sonra asetik asit fermantasyonu neticesinde elde edilen ürün olarak tanımlanır (Gülcü, 2009).

TSE 1880 EN 13188 sirke standartında “tarım kökenli sıvılar ya da diğer maddelerden, iki aşamalı alkol ve asetik asit fermantasyonuyla, biyolojik yolla üretilen kendine özgü ürün” açıklanmıştır. Sirke çeşitleri bu standartta, üretimi için kullanılan hammaddelere göre; meyve, şarap, tahıl sirkesi, elma şarabı sirkesi, meyve şarabı sirkesi, alkol sirkesi, aromalı sirke, malt sirkesi ve diğer sirkeler olarak tanımlanmıştır. Bu çeşitlerden üzüm (şarap) sirkesi “biyolojik yolla asetik asit fermantasyonu ile sadece şaraptan (sadece taze üzümünden elde edilen şarap) üretilen sirke” olarak tanımlanmıştır (Akbaş ve Cabaroğlu, 2010).

Bitki özleri, baharat, aromatik bitki kısımları, meyve özleri ve bunların doğal aromalarının ilave edilmesiyle değişik özelliklerde sirkeler üretilebilir. Türkiye'de elma ve üzüm sirkeleri daha çok tüketilmektedir. Önceki seneye ait sirke tüketimi sirkelere sirke anasınında eklenerek olmaktadır. Dünyada farklı teknoloji ve hammaddeler kullanılarak farklı sirkeler üretilmektedir (Çizelge 2.1). Şarap üretimi olmayan ülkelerde meyve, seyreltik asetik asit, malt hammadde olarak kullanılırken; Akdeniz ülkelerinde sirke hammaddesi olarak şarap kullanılmaktadır (Adams, 1985).

İngiltere ve Kanada'da arpa ve buğday ezmesinin fermantasyonu ile malt sirkesi üretilmektedir (Horiuchi ve diğerleri, 1999). Amerika'da yemeklerde tercih edilen en yaygın sirke elma sirkesidir (Abe ve diğerleri, 2007). Persimmon sirkesi Çin'de cennet hurması meyvesinden elde edilerek yüksek tansiyon, nefes darlığı ve felç gibi hastalıkların tedavisinde kullanılmaktadır (Ubeda, 2011). İtalya'nın Modena ve Reggio Emilia şehirlerinde kaynamış üzüm suyunun iki aşamalı fermantasyonu ile üreti-

len geleneksel Balsamik Sirke dünya çapında tüketilmektedir (Verzelloni ve diğerleri, 2007).

İspanya'nın Jerez-Xe're's-Sherry, Manzanilla de Sanlu'car ve Vinagre de Jerez şehirlerinde üretilen Sherry şarabı fermantasyon ile fazla miktarda asetik asit bulunduran Sherry sirkesi yapılmaktadır (Callejón ve diğerleri, 2012). Pirinçten üretilmekte olan ve sağlık üzerine olumlu fonksiyonları bulunan Çin sirkesi Zhenjiang ve Japon sirkesi Kurosu, başka farkı sirkelerle kıyaslama yapıldığında diğer organik asitler ve çok miktarda aminoasit bulundurmaktadır (Shimoji ve diğerleri, 2002; Xu ve diğerleri, 2007).

Çizelge 2.1: Farklı ülkelerde üretilen sirke çeşitlerine ait örnekler.

Ülke	Sirke İsmi	Hammadde	Kaynak
Japonya	Kurosu sirkesi	Pirinç	Nishidai ve diğerleri, 2000; Shimoji ve diğerleri, 2002
İspanya	Sherry sirkesi	Sherry üzüm şarabı	Mejias ve diğerleri, 2002
İtalya	Geleneksel balsamik sirke	Üzüm pekmezi	Saiz-Abajo ve diğerleri, 2006; Masino ve diğerleri, 2008
Filipinler	Kamış sirkesi	Şeker kamışı	Tan, 2005
İngiltere	Malt sirkesi	Arpa	Horiuchi ve diğerleri, 1999
Çin	Zhenjiang aromatik sirkesi	Pirinç	Xu ve diğerleri, 2007
Japonya	Persimmon sirkesi	Cennet hurması	Sakanaka ve Ishihara, 2008

Türkiyedeki bazı sirke üreticilerinin sirke içerisine sentetik asetik asit koydukları düşünülmektedir. Bu nedenle doğal fermantasyon sirkelerinin bileşenlerinin tespiti ve doğal sirkelere ilave edilen sentetik asetik asidin analiz edilmesi çok önemlidir. Sirke oluşumu, şeker bulunan ürünlerden etil alkol fermantasyonu ve asetik asit fermantasyonu olmak üzere 2 kademelidir. Etil alkolden asetik asit üretimi, asetik asit bakterileri tarafından aerobik (oksidatif) bir reaksiyondur. Bu sebeble mikrobiyolojik olarak sirke üretimi bir fermantasyon olmamasına rağmen, endüstride sirke fermantasyonu olarak isimlendirilmektedir. Endüstriyel olarak, *Acetobacter* sirke üretiminde *Gluconobacter*'e kıyasla çok daha fazla kullanılan ve birincil derecede önem arz eden bir mikroorganizmadır (Ünlütürk ve Turantaş, 2003). Saf asetik asitten üretilen sirkelerde ise fermentasyon yapılmamaktadır.

Sirke, fermente olabilecek şekerlerin mayalar tarafından etanola fermantasyonunu sonrasında, etanolun aerobik şartlarda *Gluconobacter*, *Acetobacter* ve *Gluconacetobacter* bakterileri ile asetik aside oksidas-

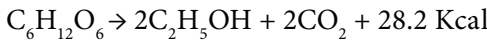
yonu sonucunda oluşmaktadır (Kalkan ve Aktan, 1998). Sirke oluşumu aşamasında meydana gelen başlıca reaksiyonlar aşağıdaki gibidir.

Oksidatif fermantasyon sonucunda sirke fermantasyonu gerçekleşmektedir. Etanol *Acetobacter* spp. tarafından hava (oksijen) varlığında sirke asidi ve suya okside olmaktadır (Türker 1963, Özkaya ve diğerleri, 199; Plessi 2003).

Sirke oluşum reaksiyonları denklem 2.1, 2.2’de gösterilmiştir (Aktan ve Kalkan 1998; Plessi, 2003).

Reaksiyon(Alkol fermantasyonu)

Anaerobik (2.1)



Reaksiyon (Asetik asit fermantasyonu)

Aerobik (2.2)



2.1 reaksiyonu şekerin etil alkole fermantasyonu (anaerobik koşullar)

2.2 reaksiyonu etil alkolün asetik aside fermantasyonu (aerobik koşullar)

Sirke kalitesini etkileyen pekçok değişken vardır. Alkoller, organik asitler, tat aminoasitler, fenolik bileşenler ve uçucu bileşenler sirkenin kimyasal bileşiminde bulunmaktadır (Casale ve diğerleri, 2006). Sirke bileşimi yapay ve doğal sirkelerin ayırt edilmesi açısından önem arz etmektedir (Şahin, 1982; Kirk ve Sawyer, 1991).

Sirke bileşiminin toplam asit içeriği TS 1880 EN 13188 standardına göre (suda serbest asetik asit cinsinden) 40 g/L’den az olmamalıdır. Kalıntı alkol oranı ise, şarap sirkesi dışındaki sirkelerde hacimce % 0.5, şarap sirkelerinde hacimce %1.5 ve özel sirkelerde hacimce %3’ten fazla bulunmamalıdır (Anonim, 2003a). Sirkelerde toplam kuru madde miktarı şeker dışında en az 8 g/L ve kül miktarı ise en az 0.8 g/L iken bu analizlerin değeri alkol sirkesinde kuru madde miktarı 0.5 g/L ve kül miktarı 0.05 g/L olarak bildirilmiştir. Sirke içeriğinde en fazla 10 mg/L demir, çinko ve bakır, 1 mg/L arsenik ve kurşun bulunmalıdır (Anonim, 2002).

2.1.1 Sirkenin genel özellikleri

Sirkelerin TS 1880’e göre genel özellikler: Boya olmamalıdır. Gıda katkı maddeleri yönetmeliğinde müsaade edilen boya maddeleri alkol sirkesinde kullanılabilir. Üzüm ve meyve sirkelerinde toplam kükürt dioksit miktarı toplam en çok 200 mg/L diğer çeşitli sirkelerde toplam en çok 70

mg olmalıdır. Toplam kurşun ve arsenik miktarı en çok 0.2 mg/L. Asetil-metil karbinol testi kırmızı tortu oluşmalıdır. Serbest mineral asit testinde metiloranj belirteci ile menekşe-sarı renk göstermelidir. Uçucu olmayan asit miktarı litrede tartarik asit cinsinden 1.4 g'dan az olmamalıdır. Üzüm ve meyve sirkelerinde oksidasyon sayısı 300'den fazla, alkol sirkelerinde ise 60'dan fazla olmamalıdır. Üzüm ve meyve sirkelerinde iyot sayısı 280'den fazla olmalıdır. Üzüm ve meyve sirkelerinde ester sayısı 15'den fazla olmalıdır. Alkol sirkelerinde ve suni sirkelerde 15'den azdır.

Türk Gıda Kodeksi Yönetmeliği, Renklendiriciler ve Tatlandırıcılar Dışındaki Gıda Katkı Maddeleri Tebliği'nde, sirkede koruyucu olarak bulunmasına izin verilen maksimum kükürtdioksit (SO₂) miktarı 170 mg/L olarak belirtilmiştir.

Türk Gıda Kodeksi Yönetmeliği Bulaşanlar Tebliği'ne göre sirkelerde bulunmasına izin verilen metal ve metaloitlerin maksimum miktarları: Bakır-çinko için 10 mg/L, demir için 10 mg/L, arsenik 1 mg/L ve kurşun için 1 mg/L için olarak verilmiştir.

Sirke çok fazla taşış yapılan bir gıdadır. Bu konuda bir çok araştırma vardır (Akbaş ve Cabaroğlu, 2010; Gerbi ve diğerleri, 1998).

Uzun yıllar alan teknolojik araştırmalar neticesinde şarabın ya da herhangi bir meyvenin sirkeye en uygun olarak nasıl üretileceği ortaya konulmuştur. Özellikle kullanılan üretim yöntemi ve hammadde sirkenin kalitesini belirlemektedir. Kaliteyi etkileyen diğer etkenler ise, kullanılan etanol konsantrasyonu, fermantasyon sıcaklığı, seçilmiş olan starter (fermantasyona başlamadan önce ilave edilen sirke ve konsantrasyonu), oksijen miktarı, olgunlaştırılan fıçının duysal özellikleri, olgunlaştırma, depolama, şişeleme, pastörizasyon gibi etkenlerdir (Parilla, Garcia ve diğerleri, 1997; Natera ve diğerleri, 2003).

Kirk ve Sawyer, 1991) sirkenin kimyasal özelliklerinin, doğallık ya da yapaylık ayrımı için önemli olduğunu bildirmişlerdir. Yapay sirkelerde; asetik asit fermantasyonu sonunda oluşan bazı fermantasyon yan ürünlerini (tiamin, pantotenikasit, kül, riboflavin vb.) bulunmadığından, doğal ve taşış edilmiş sirkenin kolaylıkla ayrımının yapılabileceğini belirtmişlerdir.

Aktan ve Gürarda (1991) yaptıkları çalışmada, doğal veya suni asit katkılı sirkelerin tespitinin yapılmasında kullanılmakta olan asetil-metil karbinol analizinin yalnız olarak yeterli olmadığını bildirmişlerdir. Çalışmada %80 asetik asit katkılı sirkelerde asetil-metil karbinol analizinin olumlu sonuç verdiğini belirtmişlerdir. Fakat %100 sentetik sirke bu analizle belirlenebileceği ve asetil-metil karbinol analizine ek olarak uçucu olmayan asit oranı, iyot sayısı, toplam katı madde, ester sayısı, kül

oranı, oksidasyon sayısı, uçucu asit gibi analizlerinde yapılmasının uygun olacağını bildirmişlerdir.

2.1.2 Sirkenin sağlığa etkileri

Sirkenin kullanım alanı modern tıpın babası Hipokrat'a kadar uzanmaktadır. Hipokrat 'ın sirkeyi, ülser, enfeksiyon ve iltihapların temizliğinde kullandığı bilinmektedir. Sürekli öksürük tedavilerinde, eskiden ilaç olarak bal ve sirkeden yapılmış olan oksimel diye adlandırılan karışım Hipokrat ve arkadaşları tarafından kullanılmıştır (Öztürk ve diğerleri, 2009). Son zamanlarda yapılan bilimsel çalışmalarda gıdaların korunmasında sirkenin antimikrobiyel özelliği net olarak gösterilmiştir (Sengun ve Karapınar, 2005; Vijayakumar ve Wolf-Half, 2002). Tüketiciler gıdalarda mevcut gıda kaynaklı patojenlerin inhibe etmek için kimyasal kökenli koruyucular yerine doğal alternatifleri tercih etmektedirler (Rauha ve diğerleri, 2000).

Bunların yanı sıra bakteri suşları, sıcaklık, pH, asit konsantrasyonu ve iyon gücü organik asitlerin antimikrobiyal işlevi üzerine etki etmektedir (Cheng ve diğerleri, 2003). Çeşitli meyvelerde ve fermente gıdalarda doğal olarak bulunan asetik, laktik, askorbik, sitrik, malik, propiyonik, suksinik ve tartarik gibi organik asitler insan sağlığını olumsuz etkilememektedir (Sengun ve Karapınar, 2005). Organik asitlerin gıda kaynaklı patojen bakterileri öldürücü etkileri karşılaştırıldığında asetik asit *E. coli* O157:H7 için en öldürücü asit iken bunu laktik, sitrik ve malik asit takip etmiştir (Chatgililoglu ve diğerleri, 1999). Taze meyve ve sebzelerin yüzeyinde bulunan patojen bakterileri uzaklaştırmak için sirkenin kullanıldığı çeşitli kaynaklar mevcuttur (Rhee ve diğerleri, 2003;Sengun ve Karapınar, 2005;Chang ve Fang, 2007).

Sirke geçmişten günümüze kadar temizlik, saç biti, tırnak mantarı, kulak enfeksiyonları, yara ve siğil tedavisinde kullanılmıştır (Rutala ve diğerleri, 2000; Dohar, 2003).

Patates yemeklerinin glisemik ve insülinemik özelliklerini sirkenin sos olarak kullanımı azaltmıştır (Leeman ve diğerleri, 2005). Asetik asit, iskelet kaslarındaki glukoz-6-fosfat derişimini arttırmakta ve disakkaridaz aktivitesini durdurmaktadır. Sonuçta sirkenin metformin (tip 2 diyabet tedavisinde kullanılan antidiyabetik ilaç) ve akarboz (tip 2 diyabet tedavisinde kullanılan anti-diyabetik ilaç) ile aynı fizyolojik işleve sahip olduğu bildirilmiştir (Wechter ve diğerleri, 2004). Pek çok çalışmada sirkenin kandaki şeker derişimini düşürme mekanizması tanımlanmaya çalışılmış ve kompleks karbonhidratların hepsinin sindirilmesini engelleyerek (Ogawa ve diğerleri, 2000), mide salgı bezlerinin salınımını azal-

tarak (Liljeberg ve Björck, 1998) ya da dokulara glukoz alımını arttırarak sirkede mevcut asetik asitin kandaki şeker derişimini azalttığı sonucu bildirilmiştir (Fushimi ve diğerleri, 2002).

Bütün sirke çeşitleri (elma, üzüm, alıç ...) halk arasında dahili ve harici olarak soğuk algınlığında ateş düşürücü olarak, balla karıştırılarak öksürükte, kepekli saçlarda, kulak çınlamasında, sindirim bozukluğunda, sivilceli cilt tedavisinde kullanılmaktadır. Özellikle son zamanlarda kilo vermekte ve vücudu zararlı toksiklerden arındırmada elma sirkesi kullanımı fazlaca artmıştır. Farklı internet sitelerinde elma sirkesi, sıcak su, bal vb. gibi karışımlar kilo vermek ve bir çok hastalıkta kullanımına dair bilgiler mevcuttur ve eczanelerde pekçok elma sirkesi ekstraktı ile üretilen ilaçlar satılmaktadır (Öztürk ve diğerleri, 2009).

Şeker hastalarındaki hemoglobin A1c üzerindeki işlevi hakkında yapılmış bir araştırmada ticari sirke haplarından, elma sirkesi, turşu, de-reotundan alınan günlük asetik asit miktarlarının sirkenin hemoglobin A1c değerini %0.16 oranında azalttığı ve sirkeyi düzenli kullananlar için glisemi (kan şekeri) kontrolü sağladığı bildirilmiştir (Johnson ve diğerleri, 2009). Sirke ve asetik asitin kan glikozu üzerindeki işlevinin araştırıldığı farklı bir çalışmada; sirke insülin oranı ve kandaki glikozu baskıladığı ve düzenlediği incelenmiş ve sirkenin yemek sonrasında oluşan hiperglisemiyi kontrol etmekte kullanılabileceği neticesine ulaşılmıştır (Ebihara ve Nakajima, 1988; Östman ve diğerleri, 2005).

Elma sirkelerinde bulunan ve etkili bir bileşen olan asetik asit anti-glisemik özelliğindedir. Asedik asit ayrıca mide boşaltılma işlevini yavaşlatarak (Liljeberg ve Björck, 1998) kaslar tarafından glikozun alımını ve nişasta moleküllerinin hepsinin sindirimini engelleyen disakkaritaz aktivitesini (Miyamoto, 2000) önlediği yapılan incelemelerde görülmüştür (Fushimi ve diğerleri, 2002).

Laranjinha ve diğerleri (1994) incelemelerinde, klorojenik asit gibi polifenoller açısından zengin olan elma sirkesinin kardiyovasküler hastalıkları engellediğini ve LDL oksidasyonunu inhibe ettiği tespit etmişlerdir.

Samanidou ve diğerleri (2001) sirkede mevcut olan fenolik maddelerin, antikarsinojenik ajanlar, antimutajenik antitümör, antioksidanlarla sağlığını koruduklarını bildirmişlerdir. Ayrıca keratolitik işlev yapma ve fenolik maddelerden salisilik asidin enfeksiyon engelleme gibi farmakolojik özelliklerinin harici antibakteriyel işlevlerinin de olduğunu olduğunu belirtmişlerdir. Ek olarak ferulik, kafeik ve vanilik asit gibi fenoliklerin ise antivirüs, antibakteriyel, ateş düşürücü ve antiromatizmal işleve sahip olduklarını bildirmişlerdir.

Xu ve diğerleri (2007) sirke üretimi aşamasında oluşan maillard reaksiyonlarıyla meydana gelen kahverengi polimerler olan melanoidinlerle sağlığını koruyan antioksidan etkisinin olduğunu açıklamışlardır. Sirkenin antioksidan aktivitesini yıllandırma ve depolama gibi işlevlerin etkileyebildiğini bildirmişlerdir.

Oksidatif strese karşı bitkiler tarafından üretilen polifenol bileşiklerin kaynağı da sirkelerdir. İnsanlarda polifenoller, antioksidan işlev üstlenirler ayrıca kanser risk değerini düşürmektedirler (Öztürk ve diğerleri, 2009).

Sirkenin sağlık üzerindeki etkilerini sirke bileşimindeki biyoaktif bileşenler olumlu etkilemektedir. Değişik hammaddelerden üretilen sirkelerin farklı özellikleri olabilmektedir. Farklı hammaddelerden üretilen sirkelerin sağlık üzerine etkisi Çizelge 2.2' de verilmiştir.

Çizelge 2.2: Farklı sirkelerin sağlık üzerine etkisi (Liljeberg ve Bjorck, 1998; Kishi ve diğerleri, 1999).

Sirke çeşidi	Sağlık Üzerine Etkisi	Kaynak
Elma sirkesi	Antitümör etkisi	Abe ve diğerleri, 2007
Üzüm sirkesi	Sindirimi kolaylaştırıcı	Liljeberg ve Bjorck,1998
Çilek sirkesi	Kan glukozunu ve serum insulini düzenleyici	Nakajima ve Ebihara ,1988
Pirinç sirkesi	Kan basıncını dengeleyici	Kondo ve diğerleri, 2001
Hububat sirkesi	Kalsiyum emilimini destekleyici ve iştah açıcı	Kishi ve diğerleri, 1999

Kalp hastalıklarının başlıca nedenleri sigara içme, kolesterol, fiziksel aktivitede yapmama, yüksek kan basıncıdır (Critchley ve Capewell, 2003). Gıda ürünlerinde mevcut olan polifenoller antitümör, antioksidan ve antikolesterol işlevlerinin haricinde kardiyovasküler hastalıkları engelleyici işlevde bulunmaktadırlar. Pekçok araştırmada polifenollerin kardiyovasküler kaynaklı hastalıkların ölüm oranını düşürdüğü sonucuna varılmıştır (Llevadot, 2000).

Ayrıca, sirke tüketimi yemek borusu kanseri gibi bazı kanser çeşitleri için koruyucu işlev gösterirken mesane kanseri için risk faktörüdür (Radostavljevic ve Weeks, 2004). Ezilmiş elmalardan üretilen elma sirkesinin alkol ve asetik asit fermantasyonu sonucu oluşan ürünler araştırıldığında α -glukanlar sadece asetik asit fermantasyonunda belirlenmiştir. Elma sirkesinde belirlenen α -glukanlar deney fareleri tümörüne karşı rol almaktadır (Abe ve diğerleri, 2007).

Son senelerde doğal alternatifler üzerinde yapılan incelemelerde artış gözlenmesindeki sebep, tüketicilerin kimyasal koruyucuların insan sağlığına olumsuz etkilerine karşı artan farkındalığıdır (Taşcıoğlu ve diğerleri, 2012).

2.2 Sirke Üretiminde Kullanılan Mikroorganizmalar

2.2.1 Mayalar

Meyvelerin yüzeyinde ve şaraphanelerde mevcut doğal florayla alkol fermentasyonu oluştuğu gibi seçilmiş mayalarla da fermentasyon meydana gelmektedir. Özellikle *Saccharomyces* cinsine ait mayalar hammadde-deki şekeri etil alkole çevirerek alkol fermentasyonunu oluşturmaktalar. *Saccharomyces* cinsinin 2 türü olan *S. cerevisiae* ve *S. Bayanus* Alkol fermentasyonundafazlaca kullanılmaktadır. Yüksek şeker ve düşük azot bulunduran ortamda gelişme özelliğine sahip olan *S. cerevisiae* oluşturduğu yüksek miktarda etil alkolle diğer maya cinslerinin gelişmesini önlemekte ve ortama hakim olmaktadır (Bisson, 2004; Cocolin ve diğerleri, 2004).

Sirke üretiminde alkol fermentasyonunun problemsiz olarak devam etmesi için seçilen mayaların başlıca teknolojik özellikleri yüksek alkol derişimine dayanıklı olması, düşük derecede uçar asit üretmesi, şıradaki şeker miktarına uygun oranda etil alkol meydana getirmesi, yüksek fermentasyon hızı, şekerin hepsini fermente etmesi, yüksek sıcaklıkta gelişebilme, düşük seviyede kükürt dioksit, kükürt dioksite dayanıklı olma, hidrojen sülfür, asetaldehit ve köpük oluşturma, özgün aroma oluşturma, fermentasyondan sonra kolayca dibe çökme, öldürücü aktiviteye sahip olma ya da bu aktiviteye sahip mayalardan etkilenmeme, yeterli seviyede gliserol ve sınırlı seviyede yüksek alkol oluşturmaktır (Esteve-Zarzoso ve diğerleri, 2000; Nikolaou ve diğerleri, 2006; Bağder, 2008).

Şıranın briksi 24'ten düşük pH'sı 3.1'den yüksek ve sıcaklığı 15 °C'den yüksek olduğunda alkol fermentasyonunun istenilen şekilde devam etmesi için 2-5x10⁶ maya hücresi/mL şıra (%1-3 aktif starter) yeterli olmaktadır. Bu özelliklerin haricinde bulunan şıraların fermentasyonu için daha fazla maya popülasyonuna ihtiyaç vardır (Henick-Kling, 2003).

2.2.2 Asetik asit bakterileri

Asetik asit bakterileri *Acetobacteraceae* familyasındadır. Oksidaz negatif, gram negatif, katalaz pozitif, bazen gram degisken, zorunlu aerob, hareketli ve çubuk şeklinde bakterilerdir. Endüstriyel sirke üretiminde asetik asit bakterilerinin, etil alkolü (etanol) asetik asite çevirme özelliğinden faydalanılmaktadır. *Acetobacter xylinum*, *Acetobacter pasteurianus*, *Acetobacter liquefaciens*, *Acetobacter aceti*, *Acetobacter lovaniensis* ve *Acetobacter hansenii* sirke üretiminde kullanılan asetik asit bakterileridir (Swings, 1992; Stackebrandt ve diğerleri, 1988; Ünlütürk, 2003).

Asetik asit bakterileri için idael pH değeri ise 5.0-6.5 aralığındadır (De Ley ve diğerleri, 1984; Drysdale ve Fleet, 1988). pH aralığı 5.0-6.5 olan asetik asit bakterileri pH 5'in altındaki asidik şartlarda direnç

göstermektedirler. Şaraplardaki pH değeri 3.02-3.85 aralığında olup bu değerlerde de asetik asit bakterileri çalıştığı gözlemlenmiştir. Fakat etil alkol yoğunluğu ve ortamdaki oksijen oranı gibi faktörlerde düşük pH larda asetik asit bakterilerini etkilenmektedir (Kittelman ve diğerleri, 1989). Sirke üretiminde sorunlar, filtrasyonu zorlaştıran polisakkarit gelişimi, yüksek düzeyde çözünmüş oksijen, bakteriyofaj kontaminasyonu olarak tespit edilmiştir (Gullo ve Giudici, 2008).

İdeal gelişme sıcaklığı asetik asit bakterileri için 25-30 °C'dir (Gullo ve Giudici, 2008). Bakteri aktivitesi, ideal gelişim sıcaklık eşliğinin üstünde düşer, önemli enzimler negatif etkilenir, *A.acetiasetik* asitin zararlı etkisi negatif etkilemektedir ve membran hasarını meydana getirmektedirler (De Ory ve diğerleri, 1998). Sıcaklığın asetik asit bakterileri üzerine etkisi araştırıldığında bakteriler 30 °C'deki fermantasyona göre 32-34°C'deki fermantasyonla daha fazla asetik asit oluşturmuşlardır (Fregapane ve diğerleri, 2001). Sıcaklığın etkisi üzerine yapılan başka bir çalışmada ise tropik bitkilerden izole edilen asetik asit bakterilerinin 40 °C'de gelişebildikleri ve asetik asit oluşturabildikleri tespit edilmiştir (Ndoye ve diğerleri, 2006).

Aerobik koşullarda etanolü asetik asite çevirme özelliklerinin haricinde bu bakteriler sirke anası olarak isimlendirilen selüloz sentezleyebilmekte ve C vitamini sentezi için gerekli olan sorbozu üretmektedir (De Ley ve diğerleri, 1984; Ünlütürk, 2003; Gonzales diğerleri, 2005). Ayrıca ksiloz, fruktoz, arabinoz, galaktoz, mannoz, mannitol, riboz ve sorbitol gibi şekerleri asetik asit bakterileri kullanabilmektedir (De Ley ve diğerleri, 1984).

Acetobacter türleri alkol miktarı yüksek olan şarap, sirke ve üzüm suyu ile şeker miktarı yüksek olan çiçek, meyve ve sebzelerde, *Gluconobacter* türleri ise yüksek miktarda şeker bulunduran ortamlarda bulunmaktadır (Swings, 1992; Kılıç, 1976).

Etanol ve asit konsantrasyonu asetik asit bakterilerinin aktivitesine etki etmektedir (Gómez ve Cantero, 1998). Yapılan bir çalışmada 30-45 g/L aralığındaki asetik asit yoğunluğu ve 35.5-47 g/L aralığındaki etanol asetik asit bakterileri üzerinde diğer konsantrasyonlara göre daha az toksik etki göstermiştir (De Ory ve diğerleri, 2002).

2.3 Sirke Üretimini Etkileyen Faktörler

Sirke kalitesinde en önemli etken üretim yöntemi ve hammadde-dir. Kaliteyi etkileyen diğer faktörler ise, oksijen miktarı, fermantasyon sıcaklığı, kullanılan etanol konsantrasyonu, seçilmiş olan starter, olgunlaştırma, olgunlaştırılmış fıçının duyu özellikleri, depolama, şişelere

dolum ve pastörize koşulları gibi faktörlerdir (Garcia, Parilla ve diğerleri, 1997; Gerbi ve diğerleri, 1998; Natera ve diğerleri, 2003).

Sirkenin kendine özgü özellikleri hammadde, iklimsel şartlara ve mikrobiyal flora vb. koşullara göre farklılık göstermektedir (Yetiman, 2012). Ayrıca fermantasyonun meydana gelmesi için optimum pH, sıcaklık, asit yoğunluğu ve etanol, oksijen, inhibitörler ya da kükürtdioksit gibi etkenler kalite üzerinde etkili oldukları için dikkat edilmesi gereken hususlardır (Budak, 2010).

Tür, hava şartları, toprak yapıları gibi koşullara bağlı olarak farklılık gösteren hammadde bileşimi sirke bileşimine direk olarak etki gösterdiği için hammaddenin kimyasal bileşimi üretilen sirkelerin kalitesi için önemlidir (Akbaş, 2008).

Sirke kalitesini etkileyen bir diğer faktör ise sirke üretiminde uygun şartların oluşturulması ve üretim yöntemidir. Diğer yöntemlerle üretilen sirkelere göre yavaş yöntem ile üretilen sirkelerin daha fazla aroma bileşen çeşitlerini içermesi üretim tekniğinin sirke kalitesi için önemli olduğunu göstermektedir. Sirke üretmekte kullanılmakta olan sirke bakterileri 40 °C'nin üstünde ve 15°C'nin altındaki sıcaklıklarda çalışmadığı göz önünde bulundurulduğunda sıcaklık değerinin sirke üretimi için önemli olduğunu görürüz. Bu nedenden dolayı sirke bakterilerinin çalışması için ideal sıcaklık aralığı 28-30 °C olarak incelenerek açıklanmıştır (Akbaş, 2008; Elgün, 2011). Ayrıca sirke üretim aşamasında alkol konsantrasyonu incelendiğinde sirke bakterilerinin %13 ve üzerindeki alkol ortamlarında aktif olmaması alkol konsantrasyonunun önemini göstermektedir. Sirke bakterileri için optimum alkol oranı %10 olarak tespit edilmiştir. Sirke üretiminde yüksek alkol bulunduran yarımamüller su ile seyreltilerek alkol konsantrasyonu azaltıldıktan sonra sirkeleşmesi için bırakılır (Akbaş, 2008).

Asetik asit fermantasyonu bir oksidasyon reaksiyonudur. Bu nedenden dolayı oksijen oranının fazlalığı sirke bakterilerinin aktivitesini arttırdığı bilindiği üzere sirke üretim aşamasında oksijen önemli ve gerekli olan koşuldur (Akbaş, 2008; Elgün, 2011).

Palacios ve diğerleri (2002) çalışmalarında, şeri sirkelere değişik yıllandırma koşulları uygulanmasıyla meydana gelen biyokimyasal ve kimyasal değişimleri gözlemlemiştir. Yıllandırma aşamasında asetoin, glukonik, süksinik, tartarik, sitrik ve amino asit, konsantrasyonlarının arttığını tespit etmişlerdir. Yıllandırmanın, sirkelerde renk farklılığına neden olduğu ve mikrobiyal aktivitede düşüşe sebep olduğu tespit edilmiştir.

İnsan sağlığına pozitif etkisi ve içerisinde fermente olabilen şeker bulunduran pekçok botanik tür sirke üretiminde kullanılmaktadır. Sirke üretim aşamasında kullanılan botanik türler 4 grupta incelenmiştir (Giudici ve Solieri, 2009).

* Elma, üzüm, böğürtlen, erik vb. pH'ı 3.5'dan düşük olan meyveler asidik ve kolay fermente olan ürünlerdir.

* pH 3.5-4.5 arasında olanlar (hurma, incir) orta asitliktedir ve kolay fermente olurlar.

* pH 4.5 üzeri olanlar (palm özsuyu) zayıf asitliktedir ve kolay fermente olurlar.

* Tohum vb. ürünler fermente olmayan ve fermentasyondan önce hidroliz edilip parçalanmaları gereken ürünlerdir.

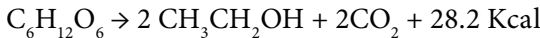
Dünyada meyve kaynaklı olarak sirke üretimlerinde; ahududu, üzüm, mango, elma, siyah kuş üzümü, şeker kamışı, hindistan cevizi, hurma, erik, hünnap, cennet hurması, böğürtlen, dut, yaban mersini gibi hammaddeler, sebze kaynaklı olarak pirinç, malt, arpa, darı, bambu özsuyu, soğan, çay, şeker, domates gibi bitkisel kaynaklı hammaddeler kullanılırken; hayvansal kaynaklı olarak bal ve peynir altı suyu gibi çeşitli hammaddeler kullanılmaktadır. Sirke üretiminde en çok kullanılan ürünler armut, elma, üzüm, bal, tahıllardır (Budak, 2010; Yetiman, 2012).

2.4 Sirke Üretim Mekanizması

Sirke üretim basamakları, fermente olabilen şekerlerin mayalar tarafından anaerobik ortamda etil alkole dönmesi ve sonrasında etil alkolün seyreltilmiş olarak gluconobacter ve gluconacetobacter, Acetobacter spp. gibi asetik asit bakterileri tarafından oksidasyonu sonucunda asetik asite dönüştürülmesi ile sirke oluşmaktadır. (Elgün, 2011; Aykın, 2013). Fermentasyonun iki kademesi sonucunda sirke üretilmektedir (Casale ve diğerleri, 2006; Callejón ve diğerleri, 2012).

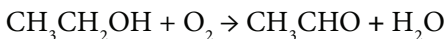
İlk aşama anerobik yol ile mayalar şekerleri etil alkole dönüştürürler. İkinci aşamada, üretilen etil alkol sirke bakterileri ile aerobik ortamda asetik aside okside olurlar. (Akbaş, 2008; Aktan ve Kalkan, 1998).

1.Aşama (Alkol fermentasyonu) Anaerobik (2.4)

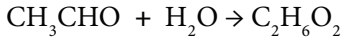


2. Aşama (Asetik Asit fermentasyonu) Aerobik (2.5)

1.Kademe



2.Kademe



3.Kademe



Etil alkolün asetik aside dönüşmesi, sirke üretiminde iki biyokimyasal tepkime ile oluşmaktadır. İlk olarak etanol, alkol dehidrogenaz enzimi ile asetaldehit oksitlenir, sonrasında aldehit dehidrogenaz enzimi aracılığı ile asetaldehit, asetik aside çevrilir. Her iki reaksiyonda moleküler oksijen aracılığıyla elektron transferi olmaktadır (Elibol, 2009).

2.5 Sirke Üretim Yöntemleri

2.5.1 Doğal yolla sirke üretimi

2.5.1.1 Ev tipi üretim

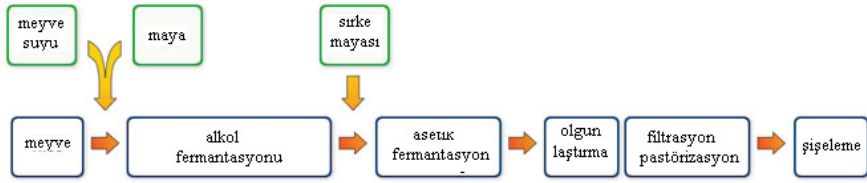
Sirke üretimi bez örtülü kaplar içinde havalı ortamlarda, şarap fermentasyonu havasız şartlarda meydana gelir. Aktif bir sirkeden mayalama yapılarak sirkeleşme hızlandırılır ve 4-5 haftada sirkeleşme tamamlanır (Akman, 1942; Aktan ve Kalkan, 1998; Tosun, 2011; Elgün, 2011).



Şekil 2.1: Ev tipi sirke üretimi.

2.5.1.2 Sanayi tipi üretim

Endüstriyel tip jenarotör ya da fiçılarda uzun sürede ve fermentörlerde çok daha kısa zamanda ev tipine benzer olarak üretim yapılır. Endüstriyel olarak sirke üretim aşamalarının akış şeması Şekil 2.2’de verilmiştir.



Şekil 2.2: Endüstriyel sirke üretim prosesi.

Sirke üretiminde, şarap kullanılmak istenirse şarap en az %11-12 alkol içermelidir. Sirke yapımı öncesinde alkol oranı seyreltilme işlemi ile %7-5.5'e düşürülmektedir. Üretilmiş sirkedeki asetik asit oranı en az %5 olması gerekmektedir (Akman, 1942; Elgün, 2011).

2.6 Sirke Üretim Teknikleri

Aşağıdaki gibi 3 ana başlıkta üretim yapılır.

a. Yavaş yöntem ile sirke yapımı

- Basit yavaş yöntem
- Orleans (Fransız) yöntemi
- Pastör yöntemi (geliştirilmiş orleans yöntemi)

b. Çabuk Yöntem (Alman yöntemi) – zincirleme reaksiyon

- Schützenbach yöntemi
- Jeneratör yöntemi
- Diğer jeneratörler ile sirke yapma yöntemleri

c. Derin Kültür Yöntemi (Submers Yöntemi)

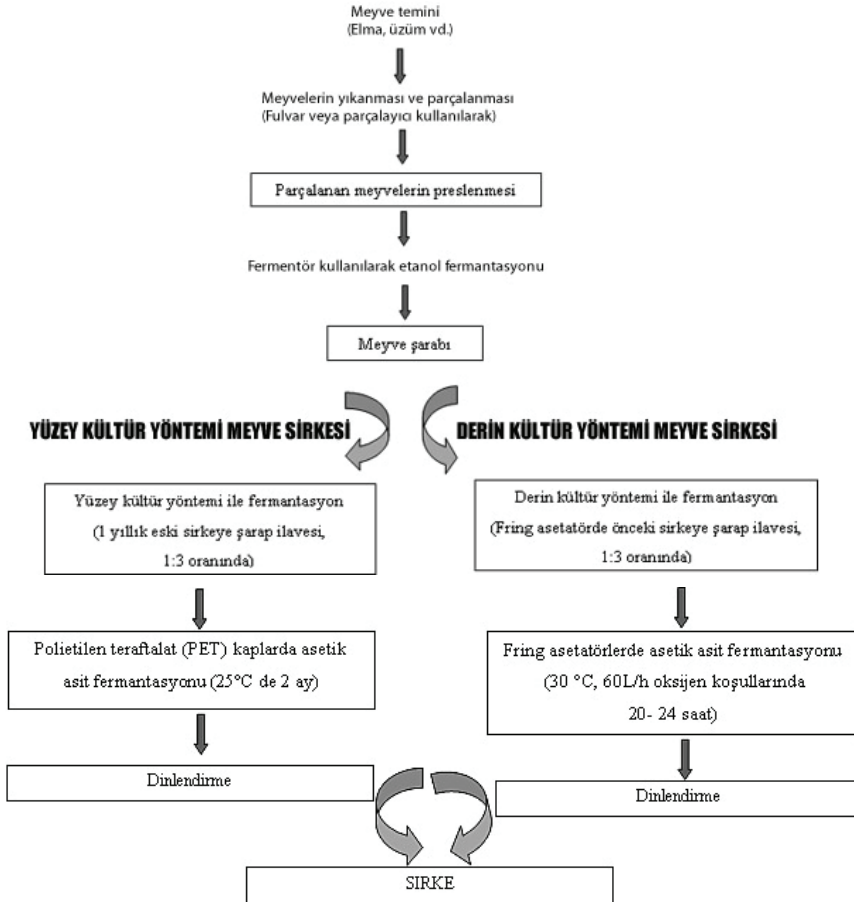
2.6.1 Yüzey kültür fermantasyonu (Geleneksel-Yavaş) yöntemi

Sirke üretiminde kullanılan geleneksel yöntem olarak bilinir. Geleneksel sirke üretiminde, yüzey kültür fermantasyonu ile doğal olarak fermantasyon oluşmaktadır. Sirkeleştirilecek mayşe bu teknikte fıçı içerisinde uzun süre beklemeye alınır. Pastörize olmamış eski sirke (%25-30) şaraba aşılınmakta ve 28-30 °C defermantasyon için beklemeye alınır. Sıvının üzerinde zarın meydana gelmesi 7 gün içinde görülür ve zar zaman geçtikçe kalınlaşarak sirke anası oluşturulur. Sirke aşamasının bittiğini sirke anasının kendi halinde dibe çökmesi ile görülür. Sirke içerisinde

%0.5-1.0 alkol, asetik asit fermantasyon bitiminde üst oksidasyonu önlemek ve aroma maddelerinin oluşumu için gereklidir. Ortalama 6-8 hafta içinde sirke üretimi tamamlanmış olmaktadır (Türker, 1963; Aktan ve Kalkan, 1998; Nanda ve diğerleri, 2001; Bamforth, 2005; Tan, 2005).

Bu yöntem ile üretilen sirkeler vitamin, mineral madde, pektin, enzim, iz element, tartarik asit ve malik vb. asitler sağlık için önemli bileşinlerce daha zengin oldukları için başka yöntemler ile üretilen sirkelere göre daha kalitelidirler (Akbaş, 2008; Kadaş, 2011).

Endüstriyel fabrikalarda sirke üretimi için hızlı sirke üretim yöntemi kullanılırken geleneksel sirke üretiminde yavaş sirke üretim yöntemi kullanılır (Budak, 2010). Dezavantajları olduğundan dolayı pek kullanılmasa da jenaratör yöntemi sirke üretiminde ki bir diğer yöntemdir. Derin ve yüzey kültür sirke üretim yöntemleri Şekil 2.3'de verilmiştir.



Şekil 2.3: Sirke üretim yöntemleri.

İki fermantasyon işlemi sirke üretimi için gereklidir. Bunlardan ilki genellikle hızlı ileyen alkol fermantasyonudur ve üç hafta içinde şekerin çoğunu kullanır. Alkol fermantasyonuyla birlikte fermente olabilen şekerler, etanole mayalar aracılığıyla dönüştürülmektedir. Asetik asit bakterileri ise asetik asit üretimini gerçekleştirmek için şekerler, şeker alkolleri ve etil alkolü oksitleyebilen mezofilik zorunlu aerob bakterilerdir. Bu sebepten dolayı genelde sirke üretiminde ilk olarak başlama kültürlerinde asetik asit bakterileri kullanılmaktadır (Raspor ve Goranovič, 2008; Budak, 2010).

Orleans ve pastör yöntemleri yavaş usul sirke üretiminin diğer yöntemleridir. Orleans yönteminde; fıçılar yatay olarak konulmaktadır ve fıçı üzerinde bulunan 2 deliğin biri hava deliği iken diğeri şarap doldurup, sirke boşaltmada kullanılmaktadır. Keskin sirke (150 L) bulunan fıçıya her 8 günde bir 10 L şarap eklenerek sirkeleşme yapılır. Fermantasyonun 15 günde tamamlanmasıyla fıçıdan 10 L sirke çekilir ve 10 L şarap ilave edilir.

Pastör yönteminde ise üst üste dizilmiş fıçıların birbirleriyle bağlanması ile kontinü sistem elde edilir (Tosun, 2011).

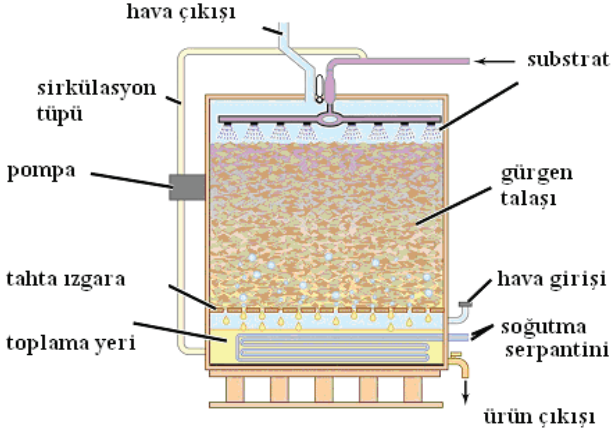


Şekil 2.4: Orleans ve Pastör yöntemlerine göre sirke üretilen fıçılar (Türker, 1974).

2.6.2 Çabuk yöntem (Alman Yöntemi)- zincirleme reaksiyonu

Hava ile asetik asit bakterilerinin daha fazla teması sağlanarak sirkeleşme süresi çabuk yöntemde azaltılmaktadır. İhtiyaç duyulan hava tank ya da fıçının kenarlarına açılmış deliklerle sağlanmaktadır. Böylelikle hava ile asetik asit bakterilerinin teması daha fazla sağlanarak sirkeleşme süresi azaltılmaktadır. fıçı içerisine mısır koçanı, tahta rendesi, cibre ve çalı demeti gibi maddeler bakterilerin tutunacağı yüzey alanını arttırmak için konulmaktadır. Şarap damlalar halinde asetik asit bakterileri üstüne yerleşmiş olduğu dolgu maddesi üstünden akıtılarak ve sirkeye

dönüşür. Türkiye de sirke üreten işletmelerde bu yöntem kullanılmaktadır. Yaklaşık 3-7 günde üretim tamamlanmaktadır. İdeal fermantasyon sıcaklığı 27-30 °C civarındadır. Fring'in çalışmalarıyla ortaya çıktığından dolayı yönteme "Frings jenaratör yöntemi" denilmiştir (Türker, 1974; Plessi, 2003; Tan, 2005).



Şekil 2.5: Sirke üretiminde jeneratör (2-3 L/m³ dolgu/gün) (Gerbi ve diğerleri, 1998).

2.6.3 Derin kültür (Submers) yöntemi

Derin kültür yöntemi ile (Submers yöntemi) fermantasyon, yüzeyde değil sıvı içinde meydana gelmektedir. Submers yönteminde sirkeleştirilecek alkollü sıvının içerisine havanın ince kabarcıklar halinde verilerek bakterilerin gelişimi sağlanmaktadır. Bu yöntemde kullanılmakta olan tanklar "asetatör" olarak adlandırılır ve asetatörlerin üstünde alkol, asit, sıcaklık hava miktarlarını ölçen cihazlar mevcuttur. Bu yöntemde asetik asit fermantasyonu hızlı olduğu için alkol oranı en az %0.3'e düştüğü zaman sirke üretimine son verilir. 18-24 saatte sirke oluşum süreci tamamlanmaktadır (Aktan ve Kalkan 1998; De Ory ve diğerleri, 2004).

Kullanılan sistemde, yüksek üretim kapasitesine paslanmaz çelik tanklarda hızlı asetifikasyon uygulamasıyla ulaşılır. Submers yöntemi ile asetatörlerde %12 den daha fazla miktarda asetik asit içermekte olan sirke üretilmiştir. Derin kültür yöntemi sektörde Frings firması tarafından geliştirildiği için "Frings Yöntemi" olarak adlandırılmaktadır (Teskaye ve diğerleri, 2002).

Asetatörler paslanmaz çelik olmalı ve harici şarj pompası, aeratör, sıcaklık termostatu, su ısıtma valfi, alkolograf, köpük kırıcı parçaları ve havalandırma pompası bulunmaktadır (Teskaye ve diğerleri, 2002). Bu yöntemin avantajları asetik asit fermantasyonu hem daha hızlı hem de

daha yüksek verime sahip (%90) ve uygulamada sürekli üretim yapabilmektedir. Belirtilen avantajlarından dolayı sirke üretiminde yaygın olarak derin kültür yöntemi kullanılmaktadır (Fregapane ve diğerleri, 1999). Bu yöntemde göre jeneratör yöntemi daha yavaş ve pahalı bir sistemden oluşmaktadır (De Ory ve diğerleri, 2004).



Şekil 2.6: Daldırma yöntemi ile fermantörde sirke üretimi (5-10 ton/gün %4'lük asit) (Anonim, 2019; Anonim, 2020a).

Submers yönteminde asetik asit cinsinden %8-9 asitliğe, 24-48 saat içinde ulaşılmaktadır. Alkol, asitlik derecesi, oksijen miktarı, sıcaklık ve diğer parametreler bu yöntemde kullanılan cihazlarda kontrol altındadır. Frings firmasının yaptığı asetatorlerin içinde esas kap itibari ile içinde soğutucu borular ve tabandan havalandırma sistemi olan bir tank mevcuttur. Tank tahtadan veya sentetik materyalden, asite dayanıklı paslanmaz çelikten yapılabilir (Uzun, 2009). Sirke üretim yöntemlerini değerlendirecek olursak duyuşal özellik ve kalite olarak yavaş yöntem daha iyi sonuç vermesine rağmen derin kültür yöntemi daha hızlı ve ekonomiktir (Gonzalez-Vinas ve diğerleri, 1996). Küçük ölçekli ve ev tipi üretimlerde kullanılmakta olan yöntem yavaş iken endüstriyel olarak büyük miktarlarda ticari amaçla üretim yapan işletmelerde Submers yöntemi en uygun yöntemdir (De Ory ve diğerleri, 2002).

Sirke üretim yöntemlerinin fermantasyon şartları ve süresi sirkenin kalitesini etkilemektedir. Yavaş yöntem ile üretilen sirkelerdeki bazı duyuşal özellikler diğer yöntemlerle üretilmiş olan sirkelere kıyaslandığında daha iyidir (Prescott ve Dunn, 1959).

Şarabın yavaş yöntemle asetik asit fermantasyonu neticesinde elde edilen propil, izobütil ve izoamil asetatları sirkenin aromasına katkıda bulunurken submers yönteminde güçlü havalandırmadan dolayı bu bile-

şiklerin miktarı büyük ölçüde azalmaktadır (Morales ve diğerleri, 2001; Ribéreau-Gayon ve diğerleri, 2006).

Callejon ve diğerleri (2009) farklı çeşit fıçılarda submers ve yüzey kültür yöntemleriyle üretilen kırmızı şarap sirkelerinin uçucu bileşiklerini incelemiştir. Yavaş yöntemle elde edilen kırmızı şarap sirkelerinin uçucu bileşenlerinin toplam miktarı submers yöntemine göre daha yüksek belirlenmiştir. Dolayısıyla yavaş yöntemle üretilen sirkelerin duyu-sal kalitelerinin daha iyi olduğu görülmüştür. Asetik asit bakterileri için ideal çalışma şartları ve asetik asit fermantasyonunun uygun şekilde gerçekleşmesi için sıcaklık, pH, oksijen, asit konsantrasyonu, kükürtdi-oksit, etanol ve diğer besin elementleri ya da inhibitörler gibi faktörler etki etmektedir (Gomez ve Cantero, 1998).

2.7 Fermantasyon Sonrası İşlemler

a. Dinlendirme işlemi: Farklı metotlarla sirke üretildikten sonraki aşamada dinlenmeye bırakılmaktadır. Sirkede olan %0.5-1 alkol ve asitler tepkimeye girerek esterleri oluşturmaktalar. Bu aşamada dayanıklılığı artırmak amacıyla 50-75 mg/lit ölçüğünde kükürtleme işlemi yapılmaktadır (Akman, 1942; Aktan ve Kalkan, 1998; Gerbi ve diğerleri, 1998, Türker, 1963).

b. Durultma işlemi: Eskiden durultma ve filtrasyon bez torbalar kullanılmakta iken, şimdilerde ultrafiltrasyon tekniği kullanılmaktadır. Filtrelerde gözenek çapları 0.2 mikrondur. Durultma işleminde jelatin de kullanılmaktadır.

c. Pastörizasyon: Durultma işleminden sonra sterilizasyon ya da pastörizasyona ihtiyaç kalmamaktadır. İhtiyaç duyulursa yapılabilir. Son ürünlerdeki alkol oranı %0.1 asitlik %4, kül miktarı 0.8 g/lit civarlarındadır.

d. Şişeleme: Sirke cam ya da plastik ambalajlar kullanılarak paketlenmiş olarak satışa sunulur.

2.8 Sirkenin Kimyasal Bileşimi

Yapay ve doğal sirkelerin ayırt edilmesi açısından sirkenin bileşimi önem arz etmektedir (Şahin, 1982; Kirk ve Sawyer, 1991). Sirkenin kimyasal bileşimi, sirkedeki taklit ve tağşişi tespit etmek için önemlidir. Sirke içerisine kuru madde arttırıcılar, asetik asit ve renk verici maddeler katma en çok tespit edilen hile çeşitleridir. Garcia-Parilla ve diğerleri (1999) sirke üretimi için kullanılan yöntemin ve hammaddenin sirkelerde bulunan fenolik madde içeriği üzerine etkisinin olduğunu tespit etmişlerdir. Yapay sirke; sirke içerisine belli oranda teknik asetik asit katılarak

asetik asit konsantrasyonunun yükseltilmesiyle veya konsantre asetik asitin sulandırılmasıyla elde edilmektedir. Fakat pek çok ülkede derişik asetik asit sulandırılarak elde edilmiş olan yapay sirkenin tüketimi yasaktır. Doğal sirke çeşitleri fermantasyonla üretilmektedir. Doğal sirkeler, yapay sirkelerle bileşenlerinin analiz edilmesiyle ayırt edilmektedir. Sirkenin kimyasal bileşimi sirke kalitesini belirlemektedir. Alkoller, aminoasitler, fenolik bileşenler, organik asitler, tat ve uçucu bileşenlerinin çeşit ve miktarları sirkelerin kimyasal bileşiminde önemlidir (Casale ve diğerleri, 2006). *Sirke içinde asetik asit haricinde amino asitler, çeşitli vitamin ve mineral maddeler, polifenolik bileşenler (kateşin, gallik asit, kafeik asit, ferulik asit ve uçucu olmayan organik asitler (sitrik, malik, laktik asit ve tartarik) bulunmaktadır (Natera ve diğerleri, 2003; Morales ve diğerleri, 2002).* Yapay sirkenin asetik asit ve sudan başka herhangi bir madde içermemesinden dolayı renksizdir (Şahin, 1982). Ayrıca, yapay sirke pantotenik asit, kül, B1 vitamini, riboflavin, nikotinik asit, pridoksin vb. asetik asit fermantasyon aşamasında meydana gelen bazı fermantasyon yan ürünleri de içermediğinden doğal sirkeyle ayırt edilebilmesi kolaydır (Kirk ve Sawyer, 1991).

Yapılan bir araştırmada, sirkenin kimyasal bileşiminin %80'inin sudan ve %20'sinin ise alkoller, organik asitler, aminoasitler, polifenoller vb.'den oluştuğu tespit edilmiştir (Casale ve diğerleri, 2006). Bir diğer çalışmada ise sirkenin kimyasal bileşiminde bulunan aroma maddelerinin önemli bir kalite kriteri olduğu ve seçilen hammaddeye ve yıllandırma süresine göre değiştiği belirlenmiştir (Tesyafe ve diğerleri, 2002).

Sirkenin kalitesinde en önemli etken hammaddedir. Hammaddenin bileşimi sirke bileşimi üzerinde direkt etkilidir. Toprak koşulları, iklim, çeşit, ve yetiştirme teknikleri gibi etkenlere göre hammaddenin bileşimi farklılık göstermektedir (Prescott ve Dunn, 1959). Üretim tekniği ise sirke kalitesi için belirleyici ikinci etkindir. Uzun yıllar alan teknolojik çalışmalarla herhangi bir şarabın ya da meyvenin sirkeye en uygun olarak nasıl işleneceği ortaya çıkmıştır. Kalite üzerine etkili olan diğer etkenler kullanılan etanol derişimi, sirke konsantrasyonu, seçilen mikroorganizma, ortamdaki oksijen miktarı, sıcaklık, yıllandırma, depolama, şişeleme ve pastörizasyon gibi değişkenlerdir (Garcia-Pamilla ve diğerleri, 1997; Natera diğerleri, 2003).

Fenolik bileşenler, organik asitler, aminoasitler, alkoller, tat ve uçucu bileşenler sirkenin kimyasal bileşiminde mevcuttur. TS 1880 EN 13188 standardında sirke bileşiminin toplam asit içeriği (suda serbest asetik asit cinsinden) 40 g/L'den az olmamalı; kalıntı alkol oranı, şarap sirkelerinde hacimce %1.5, şarap sirkesi dışındaki sirkelerde hacimce %0.5 ve özel sirkelerde hacimce %3'ten fazla bulunmamalıdır. Sirkelerde alkol sirkesinde

bu değerler kuru madde miktarı için 0.5 g/L, kül miktarı için 0.05 g/L olarak iken, şeker dışındaki toplam kuru madde miktarı en az 8 g/L, kül miktarı en az 0.8 g/L, belirlenmiştir. Sirkelerde koruyucu olarak kullanılan kükürtdioksit (SO_2) miktarı ise 170 mg/L ile sınırlandırılmıştır. Sirke içeriğinde en fazla 10 mg/L bakır, demir ve çinko; en fazla 1 mg/L arsenik ve kurşun olmalıdır (Budak ve Güzel-Seydim, 2010).

Sirkenin bileşimi, asetik asit yanında çok veya az miktardaki yan ürünleri, kullanılan alkollü sıvının cinsine bağlı olarak değişkenlik göstermektedir. Bileşimdeki farklılığı sirkeye katılan su veya bakterilerin çalışması için kullanılan besin maddeleri de etkilemektedir. Sirkedeki bu yan ürünler, organik asitler, mineral maddeler, proteinler ve karbonhidratlardan oluşan ekstrakt ile esterler, aldehytler, metilglioksal, dihidrok-siaseton, 2,3-butilen glikol, asetil metil karbinol, diasetil ve aroma maddeleri gibi uçucu bileşenlerden oluşmaktadır (Aktan ve Yıldırım, 2011).

Analitik olarak önemli bir madde asetil metil karbinol'dür. Bu madde üzüm sirkesi, meyve sirkesi, malt sirkesi ve bal sirkesinde bulunduğu halde sentetik asetik asitte, biyolojik yolla üretilen alkol sirkesinin damıtılması sonucu elde edilen asetik asitte bulunmaz. Suni veya sentetik asetik asitten üretilen sirke ile doğal sirkeyi karşılaştırmak ve ayırt etmek için 2,3-butilen glikol, ekstrakt, kül ve gliserin tayinleri de yapılmalıdır (Aktan ve Yıldırım, 2011).

Gürarda ve Aktan (1991) sentetik asit katkılı sirkeler ile doğal sirkeleri birbirinden ayırt etmek için kullanılmakta olan asetil metil karbinol testi tek başına kullanılamayacağını bildirmişlerdir. Araştırmacılar asetil-metil karbinol testinin % 80 oranında asetik asit katkılı sirkelerde dahi pozitif sonuç verdiğini belirtmişlerdir. Çalışmalar neticesinde yalnız %100 sentetik sirke bu teknikle belirlenebileceği ve asetil metil karbinol testine ilave olarak uçar asit, iyot sayısı, oksidasyon sayısı, uçmayan asit miktarı, kül miktarı, toplam kuru madde ve ester sayısı gibi analizlerinde yapılmasının uygun olacağını belirtmişlerdir.

Sirke mevzuatında, yasaya uygunluğunun kontrolü için önem arz etmektedir. Sirkelerde gıda mevzuatında bazı maddelerin miktarlarını sınırlayarak tüketici sağlığının korunmak ve bazı maddeler içinde miktarların üst ve alt sınırlarını belirterek tüketicilerin kandırılmasına engel olmaya ve haksız rekabeti engellemeyi amaçlamaktadır. Bundan dolayı, sirke bileşenleri doğal ve yapay sirkenin ayırt edilmesi için önem arz etmektedir. Sirkenin bileşenleri, farklı hammaddeler ile üretilen sirkelerin belirlenmesi açısından da önemlidir (Şahin, 1982; Kirk ve Sawyer, 1991). Örnek olarak, malik asit elma srikesinde bulunurken, malt ve şarap sirkesi bu asiti içermemektedir (Kirkve Sawyer, 1991).

Ülkemizde satılan farklı işletmeler tarafından üretilmiş olan 13 sirke örneğinde yapılan bir araştırma neticesinde; örneklerin genel asit miktarları 1.8-4.5 g/L, alkol miktarları %0-3.7; kül miktarları 1.98-6.97 g/L; kuru madde miktarları 5.1-61.7 g/L olarak bulunmuştur (Kılıç, 1976).

2.8.1 Asetik asit

Şarap sirkesinin toplam asit içeriği TSE 1880'e göre asetik asit cinsinden en az 4 g/100 mL olmalıdır (Anonim, 2003). Üzüm sirkesinin pH değeri ise 2.0-3.5 arasındadır (Aktan ve Kalkan, 1998).

İngiltere Gıda Standartları için asit seviyesi, %4 tavsiye edilmesine rağmen şişelenmiş İngiltere sirkeleri genel olarak %5 asetik asit içermektedirler. ABD standartlarına göre ise sirkede asetik asit içeriği en az %4 olması gerekmektedir (Wood, 1985).

2.8.2 Organik asitler

Sirke içindeki organik asitler arasında uçucu organik asitler (ör. asetik asit, formik asit, propiyonik asit, kinik asit ve bütirik asit) ve uçucu olmayan organik asitler olarak tespit edilmiştir (örneğin laktik asit, malik asit, sitrik asit, süksinik asit ve piroglutamik asit) (Cocchi, 2007; Qiet, 2013; Shi, 2013; Ren, 2016; Zhu, Wang ve Li, 2016 ve diğerleri).

Meyve ve sebzelerde organik asitler fazlaca bulunmaktadırlar. Organik asitler meyve, sebze içecek ve sularının üretiminde pH yı dengelemede, koruyucu olarak, flavor, renk ve aroma gibi özellikleri olumlu etkilediği bildirilmektedir (Peynaud, 1999). Sitrik, tartarik, fumarik, fosforik asitler ve benzoik asit içeceklerin aromasının artırılmasında özellikle kullanılmaktadırlar. Organik asit bileşenleri meyve sularındaki sadece aromayı etkilememekte ayrıca, besin değerini ve kabul edilebilirliği, gıdanın koruma kalitesini artırır (Shui ve Leong, 2002). Üzüm suyu içinde en fazla bulunan olgunlaşma aşamasında oluşan malik ve tartarik asit bulunurken az oranda sitrik ve süksinik asit içermektedir (Berlitz ve Grosch, 1992; Peynaud ve Blouin, 1999; Lamikanra, 1995).

Seçilen üretim yöntemi ve kullanılan hammaddeye bağlı olarak sirkelerde bulunan organik asitlerin çeşit ve düzeyi farklılık göstermektedir. Asetik asit sirkelerde mevcut olan en önemli organik asittir. Laktik asit gluconobacter ya da acetobacter cinsleri ile oksidasyona uğrar ve asetik asit fermentasyonu aşamasında miktarı git gide azalmaktadır. Etil alkol fermentasyon aşamasında sitrik asit mikroorganizmalar tarafından kullanılır ve asetik asit üretilir (Romero ve diğerleri, 1993). Bu asitler asetik asit fermentasyon ve alkol fermentasyonu gibi üretim aşamalarından oluşmaktadır (Peynaud ve Blouin, 1999).

Farklı sirke türlerinde organik asitler karşılaştırıldığında, toplam organik asitlerde asetik asit yaklaşık %30-50 arasında en yüksektir (Chen diğerleri, 2013; Wang diğerleri, 2017).

Sirke içindeki organik asitler sadece besin olarak değil biyoaktif bileşenler üç ana besinin son metabolik yolu olan asit döngüsü (karbonhidrat, lipid, amino asit) ve enerji üretir. Malik asit gibi sirke içindeki bazı organik asitler, sitrik asit, süksinik asit ve laktik asit trikarboksiliktir. Ek olarak sirke içindeki organik asitler, özellikle asetik asit, mikroorganizmaların hücre zarlarını oluşturur ve bakteriyel hücre ölümüne sebep olur. *Escherichia coli* O157: H7'ye karşı, asetik asidin en etkili organik asit olduğu, ardından malik, laktik ve sitrik asitleri gösterilmiştir (Asai, Entani, Tsujihata, Tsukamoto ve Ohta, 1998; Ryu, Deng ve Beauchant, 1999).

Al Rousan ve diğerleri (2018) asetik asit ve sitrik asit kombinasyonu bakterilere karşı (*Salmonella typhimurium*, *Escherichiacoli* O157: H7 ve *Staphylococcus aureus*) asetik asit veya sitrik asitin tek başına sağladığından daha güçlü bir antibakteriyel etki sergilediğini bildirdiler. Hayvan deneyleri asetik asit uygulamaların, inhibisyon yoluyla serum kolesterol ve triasilgliserollerini azaltırkaraciğerde lipogenez ve dışkı safra asidi atılımında artışını (Fushimi ve diğerleri, 2002) ve vücut yağlarının birikmesini, karaciğerde yağ asidi oksidasyon enzimleri için genlerin düzenlenmesini sağladığını bildirmişlerdir (Kondo ve diğerleri, 2009)

2.8.3 Sirkedeki aroma maddeleri

Ürünün aromatik kompozisyonunu sirkenin uçucu bileşenleri açıklar (Cocchi ve diğerleri, 2007). Sirkenin uçucu bileşenleri ve aroması fermantasyon esnasında oluşan bileşenlere, üretim yöntemine, hammaddeye (kırmızı ya da beyaz şarap, cider, bal vb.), dinlendirme (yıllandırma) süresine, uçucu bileşenlerin miktarına ve çeşidi göre farklılık göstermektedir (Marin ve diğerleri, 2002). Asetik asit fermantasyonunu harici ağaçta (ahşap fıçıda) olgunlaştırılma süreci ürünün üretim prosesinde bulunmaktadır (Garcia-Parrilla ve diğerleri, 1999). Aroma bileşenlerini etkileyen diğer etkenler ise üretim aşamasında kullanılacak sirkeleşme metoduna, kullanılan hammadde kalitesine ve sirke olgunlaştırmada kullanılacak kaplardır (Cocchi ve diğerleri, 2007). Örnek hazırlama işlemi yapılmaksızın sirke aroması ile ilgili uçucu bileşenler direk gaz kromatografi ile ölçülmektedir (Sides ve diğerleri, 2000; Pillonel ve diğerleri, 2002).

Meyvelerdeki aroma maddeleri içerisinde çok azımeyvenin karakteristik aromasından sorumludurlar ve bu bileşikler aroma-aktif bileşikler olarak adlandırılırlar (Gomez-Miguez ve diğerleri, 2007).

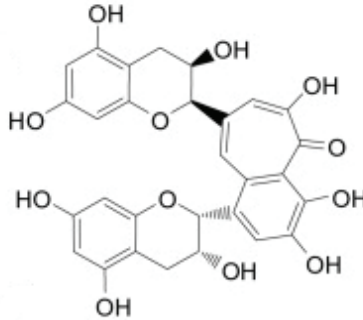
2.8.4 Biyoaktif bileşenler

Gıdalarda bildirilen pek çok biyoaktif bileşen kimyasal özellik ve yapılarına göre; flavonoidler, polifenoller, karotenoidler, fosfolipidler, steroller ve klorofiller olarak grublandırılmaktadır. Farmakolojik etkileri bilinen mineral ve vitaminler de biyoaktif bileşenler olarak değerlendirilmektedir (Duda ve diğerleri, 2015; Hamzalıoğlu ve Gökmen, 2016).

Gıdalarda en fazla bulunan fenolik bileşikler ve onların alt grubu olan flavonoidler, gıda bileşenleri olup, kardiyovasküler hastalıklar üzerine olumlu sağlık etkileri oluşturan ve antioksidan özellik gösteren biyoaktif bileşenlerdir. Ayrıca, birçok çalışmada fenolik madde miktarına bağlı olarak antioksidan aktivitenin de arttığını ve fenolik bileşiklerin antioksidan aktiviteden sorumlu olduğu bildirilmiştir. Antosiyaninler ise flavonoidlerin alt grubu olarak gıdaların renginden sorumlu olan biyoaktif bileşikler grubunda bulunmaktadır (Kris-Etherton ve diğerleri, 2002; Chang ve diğerleri, 2007; Perez-Vizcaino ve Duarte, 2010; Ünlüer, 2011; Hamzalıoğlu ve Gökmen, 2016).

2.8.4.1 Polifenoller

Bitkinin normal gelişimi sırasında ikincil metabolit olan fenolik bileşikler sentez edilmektedir. Genel olarak bir ya da daha fazla hidroksil grubu içermekte olan fenolik maddeler aromatik halkaya sahip, farklı fonksiyonlar ve yapılarıdaki metabolitlerdir (Nacz ve Shahidi, 2004 ; Sides ve diğerleri, 2000).



Şekil 2.7: Theaflavin gallat yapısı.

İkincil metabolit olan polifenoller çevresel etkenlere tepki olarak bitkiler tarafından üretilen mor ötesi ve UV ışınlarına, patojenlere, yaralanmalara, azot türlerine, reaktif oksijen ve parazitlere karşı bitkinin korunmasını sağlamaktadır (Mojzer, 2016; Pandey ve Rizvi, 2009; Martinez, 2006).

Meyve, sebze ve tahıllarda tüm kısımlarda (tohumda, kökte, gövde, çiçekte, dal ve yaprakta) yaygın ve çok miktarda olan polifenoller, ayrıca bitkilere mavi, sarı, turuncu ve kırmızı renkleri verip onların renkli olmasını sağlamaktadırlar. Çözünmeyen polifenoller, flavonoid, lignin , hücre zarında protein ve polisakkaritlere bağlı olarak bulunurken çözünür fenolik maddeler genellikle hücre kofulunda bulunurlar (d'Alessandro ve diğerleri, 2012).

Fenolik bileşik miktarı bitkilerde dış tabakalarda, iç tabakalara oranla daha çok bulunduğ u bildirilmiştir (De Simon ve diğerleri, 1992).

Fitokimyasalların en yaygın olan kategorilerini oluşturan polifenoller insan hayatında ihtiyaç duyulan bileşenlerdir. Fenolik asitler, flavonoidler ve fenolik polimerler olarak besin fenolikleri üç gruba ayrılır. Güçlü antioksidan olan polifenollerin aktiviteleri kimyasal yapılarına bağlıdır. Multifonksiyonel bileşik olan bitki polifenolleri, hidrojen atom donör antioksidan, indirgeme aracı ve singlet oksijen söndürücü olup bazıları ise metal iyonu kelatlama özelliğine sahip antioksidanlar olarak davranırlar (Rice-Evans ve diğerleri, 1996).

Bir polifenolün antioksidan olarak adlandırılması için iki temel şartı taşıması gerekmektedir;

➤ Düşük derişimlerde bulunduklarında okside olan substratlara oranla, otooksidasyonu ya da serbest radikal merkezli oksidasyonu erteleyebilmeli, önleyebilmeli ve geciktirebilmelidir (Halliwell, 1990).

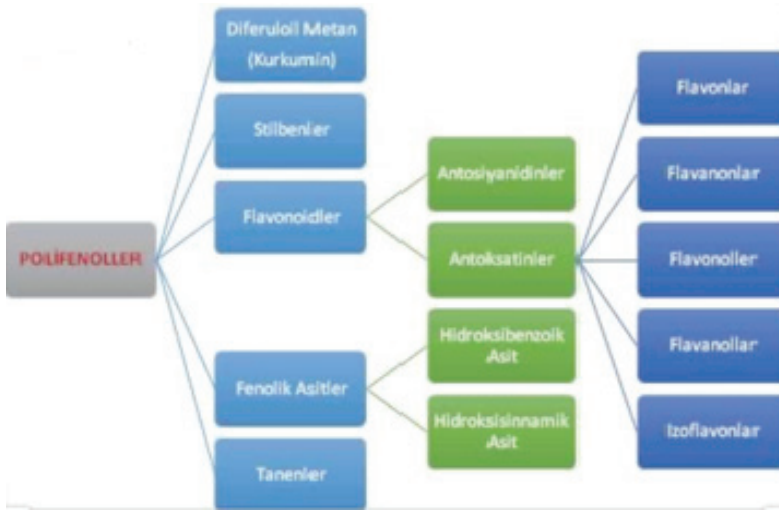
➤ Süpürme sonucunda oluşmuş olan radikal, oksidasyon zincir reaksiyonunu kesmekte kararlı davranmalıdır (Shahidi ve diğerleri, 1992).

Gıdalarda içerdiği fenolik bileşikler en çok meyvelerde gözükmekte ve meyvenin çeşidine göre değışkenlik göstermektedir. Diğer etkenler ise aynı meyve türü için; cins, büyüme mevsimi, iklimsel koşullar, toprak çeşidi ve çevresel, olgunluk, coğrafik bölge, bitki hastalıkları gibi faktörler fenol bileşiklerinin içeriğine etki etmektedir (Sellapan ve diğerleri, 2002).

Gıda maddelerinde mevcut olan fenol bileşikleri tat, koku, acılık, renk, burukluk ve ürünün oksidatif stabilitesini etkilemektedir (Naczek ve Shahidi, 2004). Gıdalardaki fenoliklerin sağlık üzerine besinsel fonksiyonu olmamasına rağmen olumlu etkileri bulunmaktadır. Polifenoller fenol halkasının sayısına, halkalara bağlı grupların oluşturduğu farklılıklara ve bu halkaları birbirine bağlayan yapısal elemanlara göre flavonoid ve flavonoid olmayanlar olarak ikiye ayrılırlar (Pandey ve Rizvi, 2009). Yüksek redoks potansiyelleri ile flavonoidler ve diğer bitki polifenolleri önem arz eden antioksidanlardandır. Fenolik bileşiklerde antioksidan etkiler metallerle şelat oluşturmaları, serbest radikallerin bağlanmala-

rı, bazı enzimlerin inaktive etmeleriyle açıklanmıştır (Tsao ve diğerleri, 2003).

Fenolik maddelerde en yaygın grubu doğal olarak oluşan flavonoidler olarak bilinmektedir. Flavonoidler fenolik asitleri (benzoik vesinnamik asitler), basit fenoller, bitki fenoller, kumarinleri, stilbenleri, lignan ve ligninleri hidrolize kondense tanenleri içermektedir (Naczki ve Shahidi, 2004).



Şekil 2.8: Polifenollerin sınıflandırılması (Pandareesh ve diğerleri, 2015).

Canlılar yaşamsal faaliyetlerini devam ettirmek için ısı enerjisi ve kimyasal enerji olması gerekmektedir ve bu enerji glikoz ve yağ asitleri gibi hidrojen ve karbon atomlarınca zengin moleküllerin oksidasyonunu sağlamaktadır. Yapısında oksijen bulunan “reaktif oksijen türleri (ROT)” adı verilmiş serbest radikaller oksijenin metabolizmada kullanımı sırasında meydana gelmektedir. Başta hidroksil, peroksil, süperoksit, radikal olmayan hidrojen peroksit ile nitrik oksit radikalleri, peroksinitrit ve singlet oksijen olarak pek çok serbest radikal türü mevcuttur (Liochev, 2013; Lushchak, 2014).

Organizma için oksidasyon ve redüksiyon reaksiyonlar veya çeşitli fiziksel etkilerin neticesinde normal metabolizma sırasında meydana gelen serbest radikaller oluşmaktadır. Hücre yapısında ve hücre membranında bulunan yüksek reaktif özellikte olan radikaller, lipid, enzim, nükleik asit, karbonhidrat ve protein vb. biyomoleküllere negatif etki göstermektedirler. Oksidatif stres olarak adlandırılan durum savunma mekanizmasının bazı durumlar karşısında radikallere karşı yetersiz kalması sonucu görülmektedir. Oksidatif stresin kanser, diyabet, kalp-damar hastalıkları, yaşlanma, katarakt ve akciğer hastalıkları gibi birçok

hastalığa neden olabileceği bildirilmektedir (Khansari ve diğerleri, 2009; Reuter ve diğerleri, 2010; Hybertson ve diğerleri, 2011).

Antikanserojen, antioksidan, antimutajenik, antiinflamatuvar, anti-allergen, antiülser gibi bir çok özelliğini bulunan bitkilerden elde edilen polifenollerin ve bu özelliklerinden dolayı gıda, kozmetik, ilaç gibi alanlarda kullanıldığı görülmektedir (Lévi ve diğerleri, 2008).

En eski tıp uygulamalarında fenolik bileşikler antiseptik olarak fenollerin kullanılmıştır. Güneş kremi üretimi fenolik bileşiklerin en yaygın kullanım alanlarından biridir. Bir hücrede olan moleküllerde radikaller hücrenin oksidatif hasar görmesine neden olmaktadır. Antioksidanlar radikallerin fazla olduğu durumlarda oksidatif stres ve radikalleri temizlemekle görevli bileşiklerdir. C ve E vitaminleri en iyi bilinen antioksidanlardır. Hücrelerdeki radikallerin yüksek düzeyde bulunması birçok hastalığa neden olur. Radikaller yerine vitaminler hücrelere bağlanarak hastalıkları engellemektedir. Kırmızı şarap tüketimi Japonya ve Çin de Fransa'dakine göre azdır (Staggs, 1996). "Fransız paradoksu" diyetlerindeki yüksek miktarda doymuş yağ olan Fransızların kalp damar hastalıklarına yakalanma risklerinin diğer batı ülkelerine göre karşılaştırıldığında daha az olması olarak adlandırılmaktadır (Szmitko ve Verma, 2005).

Akciğer kanseri üzerine polifenol içerikli besinlerin etkisi araştırılan bir çalışmada, naringenin kaynağı olarak beyaz greyfurt ve kuersetin kaynağı olarak soğan ve elma tüketimlerinin, akciğer kanser riskine karşı koruyucu olarak bildirilmiştir (Le Marchand ve diğerleri, 2000).

Sirkede bulunan fenolik bileşenler üretim prosesine ve kullanılan hammaddeye değişir. Sirke, bileşenlerinde farklı miktar ve çeşitlerde polifenolik bileşenler bulunmaktadırlar (Verzelloni ve diğerleri, 2007).

2.8.4.2 Antioksidanlar

Bir molekülün oksidasyonunu önleyebilen veya bu aşamayı uzatan moleküller antioksidanlardır (Moon ve Shibamoto, 2009). Başka bir açıklamada antioksidanlar, insan metabolizmasının çalışması sonucunda oluşan, zaman olarak az bir sürede fakat etki açısından fazla miktarda vücuda negatif etkisi olan "serbest radikaller" olarak adlandırılırken moleküllerde etkinliği sıfırlamaktadırlar. Serbest radikallerdeki artış hücre çekirdeğinde hasar meydana getirerek, bir çok enzimin aktive olması sonucunda kansere sebep olan tümörlere neden olmaktadır. Antioksidanlar vücutta kanser oluşmasına neden olan serbest radikallerin neden olduğu oksidatif hasarı önlemede kullanılmaktadırlar (Gökpinar ve diğerleri, 2006). Normalde antioksidanların varlığı kanser inhibisyonunu sağlayıcı etkisi mevcuttur (Fusco ve diğerleri, 2008; Nishino ve diğerleri, 2005). En çok etkisi olan doğal antioksidanlar; polifenoller, A, B, C ve E

vitaminleri, flavonoidler ve karotenoidler olarak sınıflandırılabilir (Karakaya ve Kavas, 1999).

Serbest radikallerle antioksidanların öyküsü başlar. Reaktif özellikteki maddeler ve serbest radikaller ile bu maddeleri üretmekte olan bütün etkenler “prooksidan” ya da “oksidan” olarak bilinmektedir (Özogol ve diğerleri, 2005).

Serbest radikallerin sebep olduğu oksidasyon reaksiyonlarına karşı koymak için vücudumuzda doğal olarak bulunan antioksidan savunma sistemleri vardır. Normal fizyolojik şartlar için bu durum dengededir, antioksidan tüketimi azaldığı ya da serbest radikal oluşumu arttığı zamanda pekçok hastalık oluşması için sorumlu olan oksidatif strese sebep olmaktadır (Günaydın, 2003).

Antioksidanların etkileri neticesinde gıdalarda bulunan gıdaların renk, tat ve koku gibi özellikleri korunmaktadır (Altug, 2001).

Önemli hücresel yapı ve bileşiklere hücre içinde oluşan serbest radikaller etki etmektedir. DNA ve proteinler hücrelerde zarar görmüş önemli hedeflerden bazıları gibi görülmektedir. Serbest radikallerin saldırdığı diğer hedef ise biyolojik sistemlerde, hücre membranında bulunan lipitlerdir (Naczki ve Shahidi, 2004). Serbest radikaller, radyasyon, sigara dumanı, kirli hava, bitki koruma ilaçları, bozulmuş gıda ve normal vücut metabolizmasında bulunmaktadır. Kendileri de yükseltgenebilen antioksidan maddeler, serbest radikal zincirleme reaksiyonunu kırıcı rol oynamaktadırlar.

Sirke içindeki fenolik bileşiklerin oksidatifliği azaltabilen yüksek bir antioksidan aktivite vücuttaki stres ve lipit metabolizmasının düzenlenmesine yardımcı, kan basınç kontrolü, kardiyovasküler hastalıkların önlenmesi, korunması karaciğer ve yaşlanma karşıtıdır. Bir çok Modena ve Shanxi yaşlı sirke çalışmalarında fenolik içeriğinin bileşiklerin antioksidan aktiviteleri ile yüksek bir korelasyonu vardır (Verzelloni ve diğerleri, 2007; Xie ve diğerleri, 2017; Yusoff ve diğerleri, 2015; Bertelli ve diğerleri, 2015; Xia ve diğerleri 2017). Antioksidan aktiviteleri geleneksel balzamiklerin sirkesi arttı yaşlanma zamanında farklı üretim teknolojilerini karşılaştırarak, geleneksel sirkenin antioksidan aktivitesinin endüstriyel sirkeden daha yüksek olduğu yapılan çalışmalarda açıklanmıştır (Budak ve Guzel-Seydim, 2010b; Zhao diğerleri, 2018).

Yapılan araştırmalarda, antioksidan yapıların sistemleri ve tesir alanları ile alzheimer gibi çoğu önemli rahatsızlığı önleyebileceği bildirilmiştir. Alzheimer hastalığı, düşünme ve hafıza yetilerini yavaş yavaş yok eden ve en temel becerileri yerine getirme yeteneğini geri döndürülemez bir hale getiren, ilerleyici bir beyin bozukluğudur (Anonim, 2015).

Bir antioksidanın alzheimer hastalığını yavaşlatması resveratrol'den ileri gelir. Üzümsü meyvelerin kabuklarında ve üzümsü meyvelerle üretilen şaraplarda çok miktarda bulunan resveratrol (trans-3,4',5-trihidroksistilben), enfeksiyon önleyici, antioksidan, antienflamatuar, antitümöral ve çeşitli biyokimyasal etkileri olan bir polifenoldür (Shakibaei ve diğerleri, 2009).

Antioksidanları doğal ve sentetik antioksidanlar olarak kaynaklarına göre iki grupta inceleyebiliriz. Doğal ve sentetik olarak antioksidanlar iki sınıfa ayrılmışlardır. Pek çok sentetik antioksidan fenolik yapıda bulunmaktadır. Antioksidanların kimyasal yapısı aktivitelerini etkilemektedir. Sentetik antioksidanlardan bütillenmiş hidroksi anisol (BHA), hayvansal ve bitkisel yağlarda fazla miktarda çözünen çok etkin fenolik yapıdaki sentetik antioksidandır. BHA'nın etkisi, hayvansal yağlar ve bitkisel yağlardaki performansları karşılaştırıldığında bitkisel yağlar üzerinde etkisi daha azdır. Bu olayın sebebi, bitkisel yağlarda önemli miktarda bulunan doğal tokoferol içeriğindendir. BHT ve galat esterleri ile sinerjik etki oluşturması BHA'nın diğer önemli bir özelliğidir. Bütillenmiş hidroksitoluen (BHT), hayvansal yağlar üzerinde çok etkili olmasına rağmen bitkisel yağlarda etkisizdir. BHT, BHA ile aynı özelliklerde olmasına rağmen gıda işlemlerindeki proseslerde yüksek sıcaklık değerlerine dayanma gücü BHA kadar iyi sayılmaz. Gıdalarda kullanım miktarı %0.02'dir. Bitkisel yağlarda en etkisi olan antioksidanlar tersiyer bütıl hidrokinon (TBHQ)'dır. BHA ve BHT'den daha az uçucu ve yüksek sıcaklıklara dayanıklıdır.

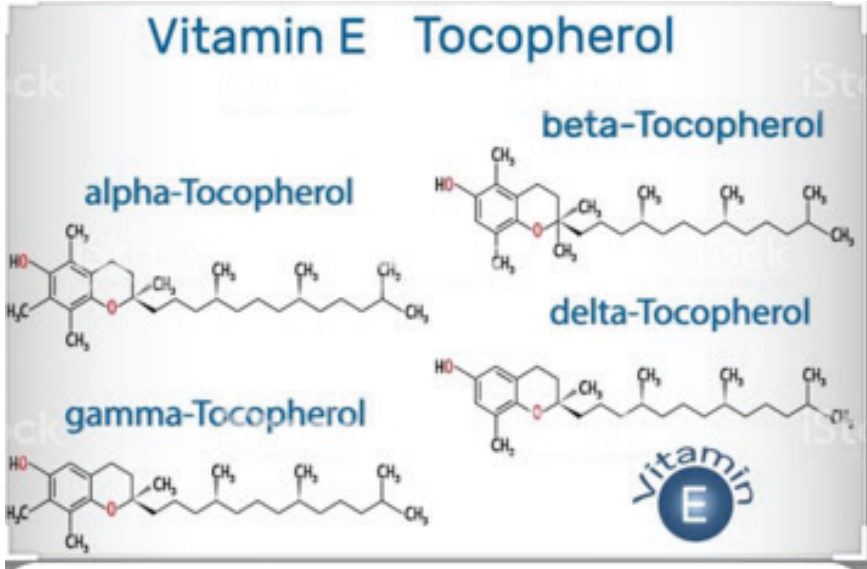
Hayvan ve bitki dokularında bulunan doğal antioksidanlar gıda işlem proseslerinde oluşan ve dokularında mevcut olan maddelerdir. Önemli doğal antioksidanlar ;polifenoller, fenolik asitler, tokoferoller, flavonoidler, selenyum, vitamin C ve karotenoidlerdir. Doğal antioksidanlara karşı son yıllarda koruyucu ve gıda kimyası tıbbın bitki kaynaklı olması ilgiyi arttırmaktadır. Bunun sebebi sentetik antioksidanların (BHA, BHT gibi) kansere sebep olduğu düşünülmesinden dolayıdır (Bomser ve diğerleri, 1996).

Doğal antioksidanlar; enzimatik ve enzimatik olmayan antioksidanlar olarak iki sınıfta incelenmektedir. Vücuda beslenme aracılığıyla alınmış doğal antioksidanlar ise enzimatik olmayan antioksidanlardır. Polifenoller, vitaminler, karotenoidler, organosülfürlü bileşikler ve mineraller beslenme amacıyla alınmış antioksidan maddeleridir.

E vitamini (tokoferoller)

Yağda çözünen, hücre duvarlarında lipid peroksidasyonunu korumakta olan antioksidandır. E vitamini aktivitesine sahip 8 çeşit tokoferol

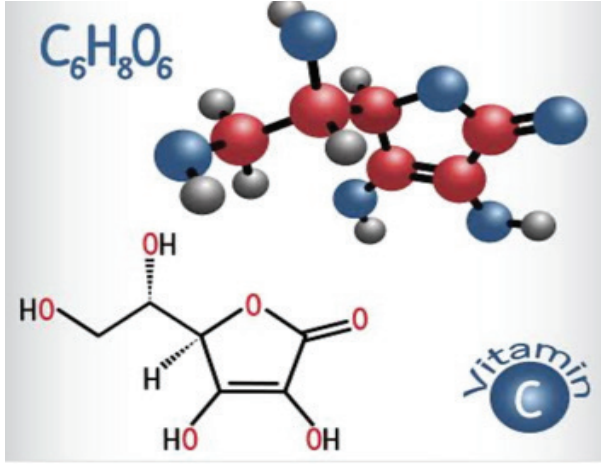
doğada mevcuttur. Dört tokotrienol ve dört tokoferol olmak üzere 8 moleküler formu bulunmaktadır. Bunlardan α -, β -, γ - ve δ -tokoferoller antioksidan aktivite için ihtiyaç duyulan hidroksil grupları içermektedirler. antioksidan özellik en fazla α -tokoferoldedir. Monofenolik yapıdaki doğal antioksidanlardandır. Hidroksil grubunda olan hidrojeni lipid peroksil radikaline aktararak, serbest radikaller ve lipid peroksil radikalleri temizlemekte ve bunların vücutta yapmış oldukları hasarları onarmak tokoferollerin gösterdiği antioksidatif aktivitenin esasıdır (Tüzün, 2005).



Şekil 2.9: E vitamini formülü.

Askorbik asit (C vitamini)

Askorbik asit güçlü bir antioksidan aktiviteye sahiptir. Elektronlarını çok kolay vermesi antioksidan aktivitesinin yüksek olmasını sağlamaktadır. Pekçok reaktif oksidan türleri için indirgeme ajanı olarak görev yapar. Hücrel membranlarda tokoferol radikallerini yeniden aktif formlarına indirger (Gök ve Serteser, 2003; Anıl, 2006).Doğada pek çok bitki ve meyvede bulunan doğal bir antioksidandır.



Şekil 2.10: C vitamini.

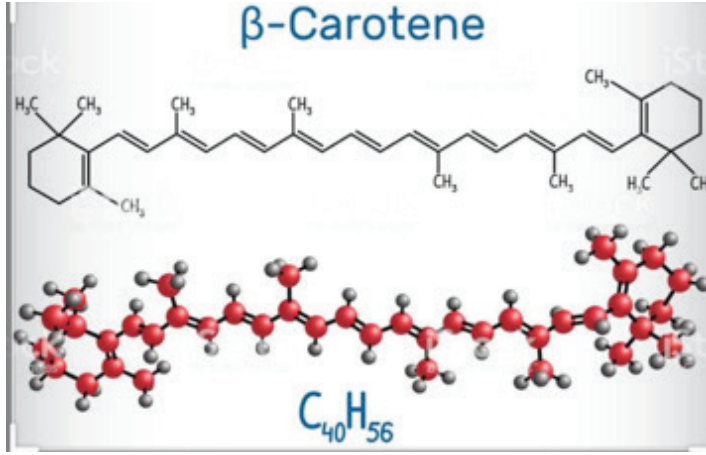
Ekstraksiyon ile doğal kaynaklardan elde edilebilmekte ve kimyasal olarak da sentezlenebilmektedirler. İnsan vücudunda üretilmemektedir. Özellikle portakal, çilek, papaya, kivi, greyfurt, mango, kavun gibi meyvelerde, domates, brokoli, brüksel lahanası, kırmızı veya yeşil biber, lahana, domates suyu patates, karnıbahar gibi sebzelerde, portakal suyu gibi meyve sularında askorbik asit fazlaca mevcuttur (Phillips, 1991; Hudson, 1990).

Meyvelerde bulunan C vitamininin en baskın formu olan askorbik asit, biyolojik sistemler için önemli indirgen ajanlardandır (Şekil 2.10). Askorbik asit, elektron vererek lipid peroksidasyonu zincir reaksiyonunu durdurur. Askorbik asit serbest radikalleri hücre membranına ulaşmadan etkisizleştirir. Askorbik asit türevleri de metabolizma için önem arz etmektedir. İnsan vücudu, glukozu C vitaminine dönüştüren enzimden yoksundur (Dumaz, 2002).

Karotenoidler

Hayvansal dokularda ve bitkilerde mevcut olan sarı-kırmızı pigmentlerdir. Yağda çözünebilir bileşiklerdir. Sarı ve koyu yeşil renkli sebze ve meyvelerde karotenoidler mevcuttur. Domatesin, kavunun, kayısının, havucun renkleri karotenoidlerden kaynaklanmaktadır. Karotendioksigenaz enziminde merkezde bulunan çift bağı kopararak karoten, A vitaminine dönüşür. Sekiz izoprenoid biriminin birleşmesi ile likopen türevi polienler gıdalarda mevcut olan karotenoidlerdir. Karotenoidler hücre ve diğer vücut komponentlerini serbest radikal saldırıları için korur ve zincir reaksiyonlarını keserler (Durmaz, 2002). Gıdalarda mevcut olan lutein, likopen, α -karoten, β -karoten (Şekil 2.11) ve β -kriptoksantin en

önemli karotenoidlerdir (Demir ve diğerleri, 2005; McGuckin ve diğerleri, 2005).



Şekil 2.11: β – Karotenin yapısal formülü.

2.8.4.3 Flavonoidler

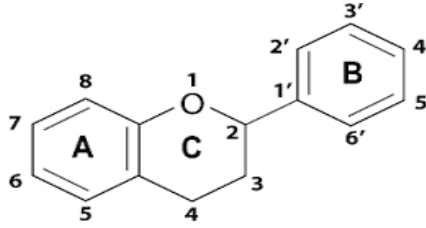
Genellikle sarı renkli olan ve bitkilerden elde edilen bu bileşikler “flavonoid” olarak adlandırılmıştır. Latince flavus (sarı) kelimesinden Flavonun ismi gelmektedir. Bitkilerden 4000’den fazla flavonoid izole edilerek yapıları şimdiye kadar yapılan çalışmaların neticesinde aydınlatılmıştır. Bunlardan yaklaşık 50 tanesi gıdalarda bulunmakta ve hepsi antioksidan aktivite göstermektedir. Pekçok flavonoid polifenolik bitki pigmentidir, meyve ve sebzelere turuncu, kırmızı, mor, sarı, ve mavi renk vermektedirler. En umut vaad edici antikansorejen maddelerden olan ve yeşil çayda bulunan EGCG (epigallokateşin gallat) bilinen flavonoidlerdendir (Naczek ve Shahidi, 2004).

Başlıca meyvelerin antioksidan aktivitesinin flavonoidler ve fenoliklerden kaynaklandığı belirtilmektedir. Tıbbi bitki ve çeşitli besinlerde mevcut olan flavonoidler fenolik bileşiklerdir. Tat, koku ve renk gibi özelliklerden sorumlu olan bu bileşikler için, bu tür ürünlerin kalitesiyle yakından ilgilidirler ve analizleri büyük önem arz etmektedir (Fabre ve diğerleri, 2001; Borbalán ve diğerleri, 2003). Antioksidan olarak davranma kapasiteleri flavonoidlerin genellikle molekül yapılarına bağlıdır. Antioksidan ve serbest radikal temizleme aktiviteleri için hidroksil gruplarının sayısı ve pozisyonu kadar flavonoidlerin kimyasal yapılarında bulunan diğer özelliklerde önemlidir (Suschetet ve diğerleri, 1998). Örneğin diyetlerde en çok olan kuersetin, serbest radikal temizleme aktivitesi açısından tüm temel yapısal özellikleri taşıdığı için potansiyel bir antioksidandır (Pietta, 2000; Erkoç ve diğerleri, 2003). İnsan vücudunda flavonoidler üretilmediği için günlük diyetler ile dışarıdan alınırlar.

Flavonoidler kanser önleyici, alerji önleyici, enfeksiyon giderici, virüslere karşı etkili ve yaşlanmayı geciktirici özellikleri vardır (Kuhnau, 1976; Havsteen, 1983). Antosiyaninler, flavonoidlerin alt sınıfıdır (Lee ve Gould, 2002). Doğal pigmentleri içeren antosiyaninler, üzüm ve kırmızı şarapta bulunan geniş renk aralığından sorumludurlar (Wang ve Prior, 1997). Yetiştirme, depolama ve işleme uygulamalarından, sebze ve meyvelerde fenolik antioksidanlar etkilenmektedir (Tarozi ve diğerleri, 2004).

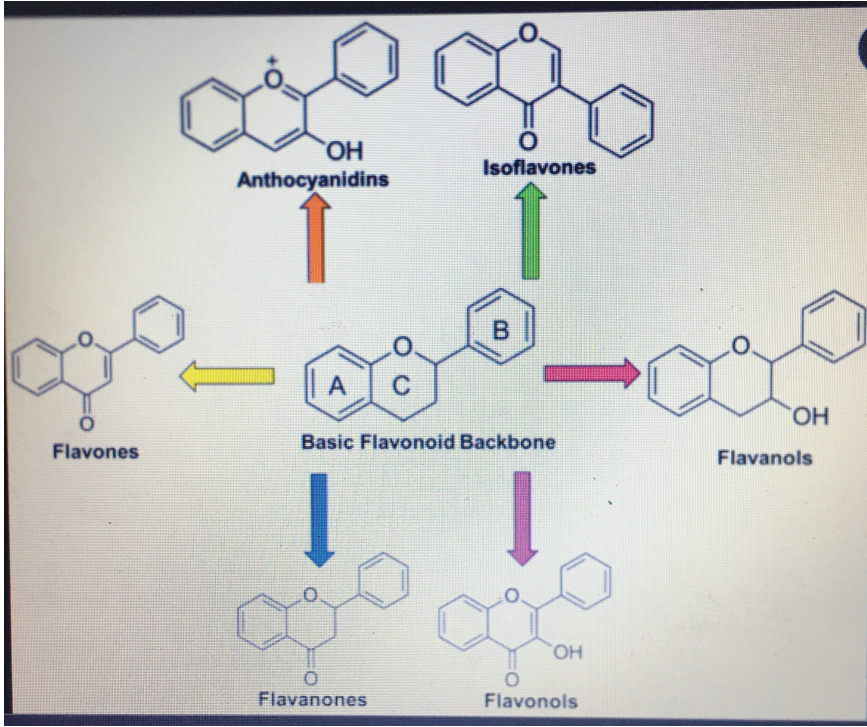
Flavonoidlerin Sınıflandırılması ve Yapı Özellikleri

Genellik olarak bütün flavonoidlerde; üç fenolik halka bulunmakta ve hidroksil ile metil gruplarına göre değişmekte olan 2-fenilkromonun türevlerini içermektedirler. Kimyasal yapı olarak ($C_6-C_3-C_6$) iskelet yapısını bulundurmaktadırlar (Şekil 2.12). (Madhavi, 1995; Shahidi ve Wanasundara, 1992)



Şekil 2.12: Flavonoidlerin $C_6-C_3-C_6$ iskelet yapısı.

Heterosiklik halka flavonoidlerin değişik karakteristik özellikleri göstermesinde etkindir. Flavanol en basit yapısıdır. Molekül yapılarına göre flavonoidler altı gruba ayrılmışlardır. Bunlar; flavon, flavanol, flavonol, flavanon, izoflavon ve antosiyanidinlerdir. Doğada flavononlar en fazla miktarda bulunan flavonoid sınıfıdır (Havsteen, 1983; Kumar ve Pandey, 2013).



Şekil 2.13: Basit flavonoid molekül yapıları (linus Pauling Institute- Oregon State University).

Pratt ve Hudson (1990) araştırmalarında genel mekanizmalarını bu bileşenlerin antioksidan aktivitesi ve yapı arasındaki ilişkiyi incelemiştir. Genellikle antioksidan aktivitesi flavonoidlerin üç şekilde olmaktadır. Flavonoidler ya süperoksit anyon yakalayıcısı olarak ya da birincil antioksidan olarak ya da şelatlayıcı olarak serbest radikallerin etkisini giderirler. Tek hidroksil içeren gruplara kıyasla, B halkasındaki 3'-4'-5' pozisyonlarındaki hidroksil grupların varlığı antioksidan aktiviteyi artırmaktadır. Aynı zamanda 2-3 çift bağlar ve C halkasındaki 3-hidroksil grupları antioksidan özellik üzerinde etkisi vardır (Madhavi ve diğerleri, 1996).

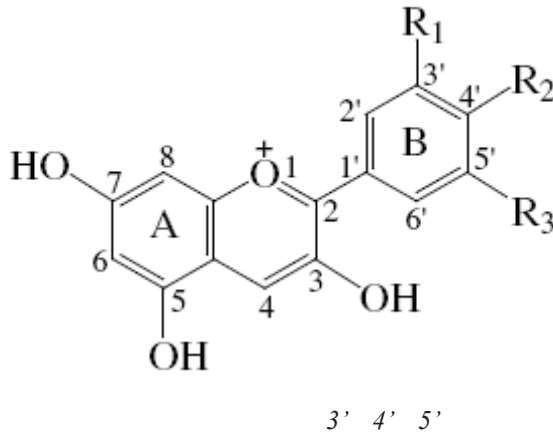
Flavonoidler büyük düzlemsel moleküllerdir. Flavonoid aglikonlar C-4 de bir karbonil grubu, C-3 de bir hidroksil grubu ve C-2 ve C-3 arasında doymuş bir tekli bağın bulunduğu ve bulunmadığı hallerinin kombinasyonlarına bağlı olarak flavon, flavonol, flavanon ve flavanol tipleri içinde alt gruplara ayrılırlar izoflavonoidler C halkasının C-3 pozisyonuyla B halkasına bağlı flavonoidlerdir. Bütün yapılarda ana bileşik olan flavon (2-fenil benzopiron) ile ilişkilidir (Prasain ve diğerleri, 2004).

Hidroksilasyon pozisyonu ve derecesi antioksidan aktivitesi belirlemede en önemli değerlerdir. Genel olarak B halkasının orto hidroksilasyonu önemli ölçüde göze çaracak derecede flavonoidlerin antioksidan aktivitesine katkısı bulunmaktadır (Pratt ve Hudson, 1990). Genellikle flavonoidler dayanıklı, suda çözünür, gıdalarda glikozit halinde bulunurlar. Gıdalarda mevcut olan flavonoidler genel olarak vitaminlerin parçalanmasını, yağlarda oksidasyona uğramayı, tat, renk, ve enzim inaktivasyonunun önlenmesinde sorumlu olan bileşenlerdir. Fakat lipitlerde düşük çözünürlükleri flavonoidler için genel olarak dezavantajdır (Pratt ve Hudson, 1990; Justesen ve diğerleri, 1998; Dwyer ve Peterson, 1998).

2.8.4.4 Antosiyaninler

Doğal renklendirici olan antosiyaninler vişne, üzüm, kiraz, çilek vb. meyvelere kırmızı, mavi, mor, pembe renklerini vermektedirler. Ayrıca çeşitli çiçeklerde ve bitki köklerinde mevcut olan doğal renklendiricilerdir (Çalımlı, 2003; Villers ve diğerleri, 2004).

Bilinen en yaygın antosiyanidin türleri siyanidin, delphinidin, pelargonidin, peonidin, petunidin ve malvidindir. Şekil 2.14'de 6 temel antosiyaninin kimyasal yapısı gösterilmektedir (Naczki ve Shahidi, 2004).



Şekil 2.14: Altı temel antosiyaninin kimyasal yapısı.

Pelargonidin; H-OH-H

Siyanidin; OH-OH -H

Peonidin; OMe-OH-H

Delphinidin; OH-OH-OH

Malvidin; OMe-OMe-OMe

Petunidin; OMe-OH-OH

Pigment olarak rengin oluşumunda antosiyanin flavonoidleri önemli derecede etkilidirler. Bu bileşenler, ultraviyole ışınların neden olduğu zarara karşı taze yaprakları korumakta ve patojenlere karşı direnci arttırmaktadır. Ayrıca antioksidan enzim inhibitörü olarak görev yapmaktadırlar (Naidu ve diğerleri, 2000).

Antosiyaninlerin renkleri molekür yapılarına ve bulunmuş oldukları ortamın pH derecesine göre değişmektedir. Düşük pH derecesinde antioksidanlar kararlıdır ve etkin kırmızı renk oluşturmaktadırlar (Çalimli, 2003).

Stabilitesinde etkin faktörler; oksijen, sıcaklık, pH, ışık, askorbik asit, kopigmentler, degradasyon ürünleri, metalik iyonlar, şeker olarak bildirilmiştir. Ayrıca antosiyanin stabilitesine açılma gibi faktörlerde etki etmektedir (Türker ve diğerleri, 2004).

Üzüm ve sarapların kendilerine özgü kırmızı, mavi ile mor tonlardaki renklerini veren antosiyanin bileşikler i suda ve şırada az, alkolde çok çözünen doğal renk maddeleridir (Mazza ve Francis, 1995).

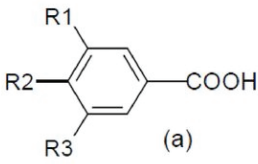
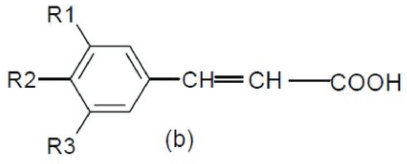
Üzümlerin yetiştirilme şartları antosiyanin miktarını etkilemektedir. Antosiyaninlerin sentezlenme aşamasında güneş ısığı önemli faktördür. Bundan dolayı kabukta olan antosiyaninlerin miktarı yıllara göre farklılık gösterir ve bu olay şarap kalitesinin yıllar içinde değişkenlik göstermesinin sebebi olmaktadır (Mazza ve Francis, 1995; Freitas ve diğerleri, 1998; Deryaoğlu ve diğerleri,1997; Yokotsuka ve diğerleri, 1999; Mateus ve diğerleri, 2002).

2.8.4.5 Fenolik asitler

Flavonoid Olmayanlar (Non-Flavonoidler; Fenolik Asitler)

Fenolik asitler son zamanlarda dikkati çeken maddelerin karmaşık bir grubudur, çünkü onların biyolojik özellikleri özellikle onların ikincil bitki metabolizması için önemlidir (Beltrán ve diğerleri, 2003). Genel olarak fenolik asitler bitki taç kısmında bulunur ve antioksidan karakterdedir. Fenolik asitler sinamik asit ya da benzoik asidin hidroksillenmiş türevlerinden oluşmaktadırlar (Balasundram ve diğerleri, 2006). Ferulik asit gibi sinamik asit türevleri ve kafeik asit ile onun esteri olan klorojenik asit çok fazla bilinmektedir. Pek çok çeşit meyve, sebze ve kahvede klorojenik asit mevcuttur (Spacil ve diğerleri, 2008). Karboksilli asit fonksiyonuna sahip olan fenol grubu içermeleri, fenolik bileşiklerin bir alt sınıfı olan fenolik asitlerin ortak özelliğidir (Robbins, 2003). Sinapik asit, ferulik asit, p-kumarik asit, kafeik asit meyvelerde dağılım gösteren en

yaygın hidroksisinamik asitlerdir (Macheix ve diğerleri, 1995). Genellikle çeşitli konjuge formlarında bulunan hidroksisinamik asitlerin serbest formları, kimyasal veya enzimatik hidroliz ürünleridir. Konjuge formları şeker türevlerinin yanısıra kuinik, şikimik ve tartarik asit gibi hidroksi-asitlerin esterleridir (Schuster ve Herrmann, 1985). C6-C1 yapısını bulunduran hidroksibenzoik asit; bitkisel gıdalarda az oranda mevcuttur. Salisilik, gallik ve vanilik asit bu grubun en önemlileridir. C6-C3 yapısında hidroksisinamik asittir. Yaygın olarak bitkisel gıdalarda mevcut olan en önemli olanları; kafeik ve ferulik asittir. Hidroksibenzoik sınıfında bulunan gallik asit (3,4,5-trihidroksibenzoik asit; $C_7H_6O_5$), ilaç, kozmetik ve gıda endüstrilerinde fazlaca kullanılmakta olan en önemli kimyasallardandır (Curcio ve diğerleri, 2009).

							
(a)				(b)			
Asit	R1	R2	R3	Asit	R1	R2	R3
<i>p</i> -Hidroksibenzoik	H	OH	H	<i>p</i> -Kumarik	H	OH	H
Pirokate şüik	H	OH	OH	Kafeik	H	OH	OH
Vanilik	CH ₃ O	OH	H	Ferulik	CH ₃ O	OH	H
Siringik	CH ₃ O	OH	CH ₃ O	Sinapik	CH ₃ O	OH	CH ₃ O
Gallik	OH	OH	OH				

Şekil 2.15: Fenolik asitlerin kimyasal yapısı.

2.9 Sirke Yapımında Kullanılan Hammaddeler

2.9.1 Elma



Şekil 2.16: Elma meyvesi.

Arkeologlar, ilk elma ağaçlarının Hazar denizi ve Karadeniz civarında çıktığına ve insanların MÖ 6500'den beri elma yediğine inanmaktadır. Elma sirkesinin tespit edilen en eski izleri Mısır mezarlarından çıkan küplerin içinde, MÖ 3000'lere dayanmaktadır. MÖ 1.Yüzyılda elma suyunun İngiltere'de yaygın olarak tüketildiği bilinmekte, bu tadın Akdeniz civarına ise MS 1.Yüzyılda yayıldığı düşünülmektedir (Stanway, 2010). Bir elmanın kokusu ve lezzetinin yaklaşık 250 uçucu bileşen harmanından kaynaklandığı tespit edilmiştir. Günümüzde 7500'den fazla elma çeşidi mevcuttur (Stanway, 2010).

Gerbi ve diğerleri (1998) İtalyan, İsveç, Fransız ve İspanyol marketlerinden toplanmış olan şarap, alkol ve elmadan üretilen sirkelerdeki kimyasal özellikler (pH, kuru madde, yoğunluk, toplam asit, kül ve kül alkaliliği) üzerinde çalışmışlardır. Araştırma sonunda şarap ve elma sirkelerdeki kimyasal bileşimlerinde olan maddelerin miktarları alkol miktarı ve sitrik asit dışında alkol sirkesine göre daha yüksek olduğunu bildirmişlerdir. Ayrıca elma sirkesinde kuru madde miktarı en zengindir, sonrasında şarap sirkesi ve alkol sirkesi geldiğini, elma sirkesi malik asit ve laktik asit açısından, şarap sirkesinin tartarik asit bakımından ve alkol sirkesinin ise sitrik asit açısından zengin olduğunu belirtmişlerdir. Elma sirkesi fenolik bileşenler açısından en zengin olan sirke olduğu bildirilmiştir.Yüksek alkol miktarı en çok elma sirkesinde ve şarap sirkelerinde alkol sirkesine oranla daha fazla olduğu, mineral madde içeriği olarak şarap sirkesi potasyumca en zengin iken elma sirkesi diğer sirkelere göre oldukça fazla miktarda sorbitol içerdiğini bildirilmiştir. Tat, renk ve koku gibi duyuşal özellikler elma ve elma ürünlerindeki içeriğinde olan fenolik bileşenlerden dolaydır (Lea ve Arnold, 1978; Eberhardt ve diğerleri, 2000).

2.9.2 Üzüm



Şekil 2.17: Üzüm meyvesi.

Onlarca metre uzayabilen “asma” bitkisinin meyvesi olan üzüm tırmanarak büyüyen ve yerden yüksekte yetişen bir bitkidir. Üzüm çeşitlilik olarak öncelikle beyaz, yeşil, kırmızı ve siyah renklerde 4 ana renk türü olarak incelenebilir. Dünya genelinde yaklaşık 13000 çeşidi olduğu düşünülen üzüm meyvesini sadece rengine bakarak tanımlamak mümkün değildir. Yetiştigi bölgedeki iklim koşulları, toprak tipi, genetik özellikler gibi farklı sebeplerden dolayı oluşan üzüm çeşitliliği dünya genelinde bölgeden bölgeye değişkenlik gösterebilen bir üzüm kültürü oluşturmaktadır. Ülkemizde de yapılan araştırmalara göre yaklaşık 1400 çeşidi olduğu düşünülmektedir ve her çeşidin kendine özgü tadı, tane büyüklüğü, çekirdek yapısı ve rengi mevcuttur (Anonim, 2020).

Dünya sıralamasında Türkiye 550 bin hektar bağ alanıyla dördüncü, 4 milyon yaş üzüm üretimi ile beşinci sıradadır (FAO/WHO, 2007). Üzümlerin önemli miktarı sofralık- kurutmalık olarak değerlendirilirken kalan kısmı ise şarap, üzüm sirkesi, meyve suyu, pekmez, pestil, sucuk vb. ürünlere kullanılmaktadır. Endüstride genellikle üzüm suyu, üzüm şarabı, kuru üzüm ve sirke olarak yer almaktadır (Budak, 2010).

Üzümlerin kimyasal bileşimlerinde; çeşit, olgunluk, yetiştirilme bölgesi ve yıla bağlı olarak farklılıklar bulunmaktadır. Üzümlerin olgunluk düzeyini belirlemek ve hasat dönemine karar vermek için pH, briks ve titrasyon asitliği değerlerinden faydalanılmaktadır. Genel olarak olgunluk arttıkça asitlik düşmekte ve pH yükselmektedir (Soyer ve diğerleri, 2003). Üzümlerde başta organik asit tartarik asit olup, bu asidi malik asit izlemektedir. Üzümlerde asitlik değeri, tartarik asit cinsinden hesaplanır. Üzümlerde, toplam asitliğin tartarik asit cinsinden %0.5–1.5 arasında olduğu (Cemeroğlu, 2009) ve uygun olgunluğa ulaşmış olan üzümlerin tartarik asit içeriklerinin ise, 5–6 g/L değerinde olduğu incelenmiştir (Nurgel ve diğerleri, 2002).

Üzüm bünyesinde bulunan mineral maddeler ve karbonhidrat haricinde, diğer meyveler içerisinde özel ve ayrı bir yere sahip olmasının asıl nedeni üzümün çekirdeklerinde ve kabuğunda çok fazla miktarlarda bulunan fenolik bileşiklerin olmasıdır. İnsan sağlığı bakımından fenolik bileşikler antioksidan özellik göstermiş olup, ön plana çıkan doğal bileşiklerin başında bulunmaktadırlar (Gülcü ve Torçuk, 2016).

Üzüm bol miktarda karotenoid, vitamin ve polifenolik bileşenler içermektedir ve meyve, şarap, meyve suyu, kuru üzüm, sirke olarak kullanıldığı için de pek çok insan için insan sağlığını geliştirici önemli kaynaklardır (Perestrelo ve diğerleri, 2014).

Polifenoller genellikle flavonoid (antosiyeninler, flavonoller ve flavon-3-oller) ve flavonoid olmayanlar (hidroksibenzoik asitler, hidroksinamik asitler ve stilbenler) olarak 2 gruba ayrılan ikincil bitki metabolit-

leridir. Üzüm tanelerinde, flavon-3-oller tohumda, hidroksinamik asitler öncelikli olarak pulpta yer alırken, hidroksibenzoik asitler, stilbenler ve antosiyaninler genellikle kabukta mevcuttur (Cheynir ve Rigaud, 1986). Antioksidan özelliklerinin yanı sıra polifenoller ayrıca tat ve renge olan katkıları nedeniyle de üzüm kalitesinde önemli işlev görürler (Shahidi ve Ambigaipalan, 2015).

Flavon-3-oller ve flavonoller burukluk ve acılığı artırırken, antosiyaninler direkt olarak üzümdeki kırmızı renkten sorumludur (Drewnowski ve Gomez-Carneros, 2000).

Üzümler aynı zamanda karotenoidlerden karoten ve lutein de içermektedir. Neoksantin, violaxantin veya lutein-5,6-epoksit gibi diğer ksantofilleri düşük miktarlarda içermektedir (Mendes-Pinto ve diğerleri, 2004).

Karotenoidler sebze ve meyvelerdeki kırmızı, sarı ve turuncu renginden sorumlu renk maddeleridir. Ancak aynı zamanda A vitamini ön maddesi olduğu için insan sağlığı üzerinde de olumlu etki göstermektedir. A vitamini normal gelişim, yenilenme ve enfeksiyona direnç için gereklidir (De Ory ve diğerleri, 2002). Üzüm aynı zamanda E ve C vitamin kaynağıdır. C vitamini insan vücudu için önemli bir vitamin iken, E vitamini de doğal antioksidandır (Lee ve Kader, 2000).

2.9.3. Alıç



Şekil 2.18: Alıç meyvesi.

Genellikle alıç (*crataegus*) kısa boylu pembe, kırmızı, sarı ya da beyaz renkli çiçeği ve 1-3 tohumlu, lezzetli, meyveleri yenilebilen ve meyveleri hafif ekşi bir bitkidir. Yaklaşık olarak 280 tane türünün olduğu düşünülen, gülgiller familyasına ait olan bir bitkidir. Kumlu taşlı topraklarda yetişebilen, kurak koşullara uyum sağlayabilen uzun ömürlü bir ağaçtır. Ağaçlar mayısta çiçeklenir ve meyveler ise sonbaharda toplanır. Özellikle dağlık arazilerde ve toprağın fakir olduğu yerlerde bile Türkiye'nin pekçok bölgesinde fazla miktarda yetişebilmektedir (Ali, 2012). Gültekin,

C.H. (2005). *Crataegus* L. (alıç) cinsi rosaceae (gülgiller) familyası üyesi olup ülkemizde yayılış gösteren toplam 24 türü mevcuttur (Güner ve Aslan, 2012). Anadolu'da alıç, yemişen, geyik diken, kuş yemişi gibi adları ile tanınan *Crataegus* kışın yaprağını döken ağaç ya da çalılardır (Dönmez, 2004). Aslında güneşi seven bir bitkidir, fakat olumsuz koşullarda bile ortama uyum sağlamakta olup; Dünyada Kuzey Afrika, Avrupa, Avustralya, Çin, Kuzey Amerika gibi pekçok bölgede yetişmekteği bilinmektedir. Alıcın adaptasyonu geniş olmasından dolayı doğal olarak yetişmesi ve kültürünün kolaylıkla yapılması mümkündür (Hobbs ve Foster, 1990). Diğer taraftan European Soil Association (ESA) alıcın da içinde bulunduğu yabancı ve sertifikalı organik bitkilerin yetiştirilmesini arttırmak için komite oluşturmuş ve bu bağlamda Fransa, Çin ve Hindistan gibi ülkelerde bu bitkinin yaygın biçimde ticareti yapılmaya başlanmıştır (Anonim, 2010). Türkiye'de de alıç üretimi ticari olarak yapılmamakta, doğadan toplanan alıçlar bazı yörelerde meyve olarak tüketilmek üzere toplanıp pazarlarda satılmaktadır.

Meyve ve yaprakları çok sayıda biyoaktif bileşen içermektedir. Bunlar; Flavon-C glikozidler (viteksin, izoviteksin, orientin, izoorientin), flavonoidler (hiperosid, kersetin, kersetrin, hiperin, kateşin, amin) (Murray, 1992), antosiyanidin (Özcan ve diğerleri, 2005) oligometrik prosiyanidinler, triterpen saponinler ve tanenler, proantosiyanidinler, cratetegin (miktar olarak en fazla çiçeklerde daha sonra yapraklarda en azda meyvelerde bulunur) (Demir ve diğerleri, 2005), mineraller, vitamin C ve diğer kimyasal bileşenler olarak sıralanabilir (Verma, 2007).

Orta çağdan beri alıç ağacının çiçek, yaprak ve meyveleri özellikle kalp-damar sistemi fonksiyonlarını normalleştirmek ve kalp destekleyici olarak kullanılmaktadır (Brown ve diğerleri, 1997).

Alıç bitkisi ile yapılan son çalışmalar, bu bitki meyvelerinde prosiyanidin B2 dimerlerinin ağırlıklı olduğunu göstermektedir, ayrıca oligomer prosiyanidinlerin kalp kaslarını güçlendirdiği ve kan akım hızını atırdığı bildirilmiştir (Brown ve diğerleri, 1997).

Crataegus bitkisinde bulunan organik asitlere tartarik asit, malik asit, sitrik asit, süksinik asit, askorbik asit, 3-hidroksi ve 4-hidroksi benzoik quinic asitler, salisilik asit örnek verilebilir (Edwards ve diğerleri, 2012).

2.9.4 Kuşburnu



Şekil 2.19: Kuşburnu meyvesi.

Kuşburnu bitkisinin tarihi çok eskilere dayanmaktadır. Eski Yunan, Roma ve Pers dönemlerinde gerek süs gerek meyvesinin tüketimi açısından kuşburnu yetiştirildiğine dair bilgiler mevcuttur. Bitkinin ömrü oldukça uzundur ve doğada 300 yıllık kuşburnu çalılarının olduğu bilinmektedir. Ancak ekonomik ömürleri 30 ile 40 yıl arasında değişmektedir (İlisulu, 1992). Kuşburnu bitkisi türlere göre farklılık göstermekle beraber gövde, dal, ve yaprakları az ya da çok dikenli olup, boyu 0.5–4.0 m kadar dik ve sarkık formu, kış aylarında yaprağını döken, çalı formunda bir bitkidir (Türkben, 2003).

Gülgiller, bir diğer adıyla *Rosaceae* familyasının 100'den fazla cinsten oluştuğu incelenmiştir. Bu familyaya ait bir cins olan gül bitkisinin (*Rosa*) dünya üzerinde yaklaşık 200 kadar türü mevcuttur. Yapılan laboratuvar çalışmalarıyla birlikte bu sayı her geçen yıl artmakta, daha dayanıklı türlerin üretimi sağlanmaktadır. Gül bitkisinin kullanım alanları peyzajdan kozmetiğe farklılık göstermektedir. Bunun yanı sıra bazı *rosa* türlerinin meyveleri de endüstriyel olarak değerlendirilmektedir. Türkiye coğrafyasında meyvesi endüstriyel amaçlı kullanılabilir 20 kadar yerli *rosa* türü olduğu bilinmektedir (Özçelik, 2013). Meyveleri endüstriyel amaçlı kullanılabilen bugül çeşitlerine meyve gülü ismi verilmektedir. Kuşburnu meyve gülünü de içine alan bir terimdir. Bir başka deyişle meyvesi etli, çekirdeği az veya çekirdeksiz, antioksidan kapasitesi bakımından zengin kuşburnu türlerine meyve gülü denmektedir (Özçelik ve diğerleri, 2009). Halk arasında “yabangülü, it burnu, köpek gülü, gül elması” gibi farklı isimlerle de kullanılmaktadır. Avrupa, kuzeybatı Afrika ve Batı Asya’da yetişen ve genellikle ılıman iklim seven bir bitkidir (Anonim, 2012).

Kuşburnu ekşi tatlı ve lezzetli meyveler verir. Tadını veren şekerler çoğunlukla glukoz iken ekşiliği içeriğindeki sitrik ve malik asitten kaynaklanır. Kuşburnu ağacı, yaprağı ve meyvesinin hafif ve güzel kokusunun kaynağı içeriğindeki asetik asitten gelir. Kırmızıdan sarıya uzanan renk çeşitliliği ise içerdiği karotenoid maddelerden kaynaklanmaktadır (Güneş ve Şen, 2001).

Olgun kuşburnu meyvesinin rengi genellikle kırmızı-turuncu olmakla birlikte bazı türlerde koyu mor ve siyah olarak farklılık göstermektedir. Meyvesi çok tohumlu olup içi tüylüdür. İlkbaharda çiçek açan kuşburnunun olgunlaşma dönemi, bulunduğu iklime ve toprak şartlarına bağlı olarak, yaz sonu-sonbahar başlangıcı aralığında farklılık göstermektedir (Anonim, 2012a).

Kuşburnu bitkisinin farklı şekillerde tükekimi yapılmaktadır. Bitkisel çay olarak, marmelatı yapılarak ve meyve suyu olarak olduğu gibi direk meyvesi de tüketilebilmektedir. Bu açıdan bakıldığında aynı zamanda ticari yönü olan bir meyvedir. Kuşburnu bitkisi C, B1, B2, E, K vitaminleri ve K, Na, Mg, P, Fe, Mn, Cu, Zn gibi elementlerce zengin bir bitki olmasının yanı sıra; flavanoidler, likopen, β -karoten bakımından da zengin bir bitkidir (Canlı ve Kazaz, 2009).

Kuşburnu bitkisi fenolik bileşikler ve flavanoidlerce zengin bir bitki olup, klinik çalışmalar kuşburnu bitkisinin ve ekstraktlarının antioksidan ve anti-inflamatuar etki gösterdiğini (Kharazmi, 2008) ve ayrıca son zamanlarda osteoartrit hastalığının ağrılarını azaltıcı etki gösterdiğini açıklamışlardır (Rein ve Heinonen, 2004).

Meyve etinde askorbik asit, fenolik bileşikler olan kateşin, klorojenik asit ve kuersetin bulunurken çekirdekte stearik asit, palmitik asit, oleik asit, araşidik asit ve linoelik asit mevcuttur. Kuşburnu meyvesinin pH değeri incelendiğinde asidik özellik göstermektedir. Meyvenin asitliği bölgeden bölgeye değil, meyvenin hasat yapıldığı zamana göre farklılık göstermektedir. Meyve olgunlaştıkça asitlik değeri artar ve pH değeri düşer (Şavir, 2008).

Avrupa ve Amerika'da ise kuşburnu meyvesi ile çay ve benzeri gıda ürünleri yapılmakta, ayrıca şurup, kapsül ve tablet gibi ilaçların yapımında yardımcı doğal bir katkı olarak tüketilmektedir (Bozan ve diğerleri, 1996).

Kuşburnu bitkisinin gastrik mukoza, gastrik ülser ve sindirim problemleri gibi gastrointestinal sistem hastalıklarında da rahatlatıcı etkisinin olduğu (Gürbüz ve diğerleri, 2003) literatürde bildirilen faydalı özelliklerindendir. Halk arasında C vitamini bakımından limon gibi meyveler zengin olarak bilirse de kuşburnu da C vitamini (askorbik asit) bakımından zengindir (Nojavan ve diğerleri, 2008). Kuşburnu meyvesinin askorbik asit seviyesi diğer meyvelere kıyasla oldukça fazladır. C vitamininin yanı sıra içerdiği flavonoid miktarı sayesinde çok iyi bir antioksidan kaynağıdır. Yapılan çalışmalarda kuşburnu meyvesinin antioksidan kapasitesi taze olarak ölçüldüğünde oldukça yüksek değerler elde edilmesine rağmen, meyveye uygulanan işlemler ile tüketilene kadar geçen sürenin askorbik asit düzeyinde azalmaya neden olduğu görülmüştür (Yaman-

karadeniz, 1982). Kuşburnu marmelatının yüksek miktarda kuru madde içerdiği, askorbik asit, şeker fenolik içerik olarak zengin olduğu bulunmuştur (Yıldız ve Alpaslan, 2012). Bu bakımdan kuşburnunun soğuk algınlığı ve grip gibi sağlık sorunlarının önlenmesi, benzer rahatsızlıkların oluşumunu, yorgunluk hissini ve boğaz ağrılarını azaltması, bağışıklık sistemini güçlendirmesi bildirilen faydalı etkileri arasındadır (Ercişli ve Orhan, 2007).

Kuşburnunun aynı zamanda menstrual döngünün düzenlenmesinde ve ağır dönemlerdeki ağrıların hafifletilmesinde olumlu yardımcı etkiler gösterdiği, yüzdeki akneleri azalttığı, anti-inflamatuar özellik gösterdiği belirtilmiştir (Nojavan ve diğerleri, 2008).

2.9.5 Nar



Şekil 2.20: Nar meyvesi.

Nar subtropik ve tropik iklimde yetiştirilen bir meyvedir (Arad-ya ve Kulkami, 2005). Nar yetiştiriciliği genel olarak Kuzey ve Güney Amerika, Güneybatı Asya ve Akdeniz havzasın da etkindir. (Martinez ve diğerleri, 2006).

Genel olarak nar sofralık olarak tüketilmektedir ayrıca fonksiyonel olarak birçok işlenmiş gıdada da mevcuttur. Özellikle sofralık olarak tüketiminin zahmetinden dolayı, fonksiyonel olarak tüketimini alternatif olarak tercih edilmektedir. Bu anlamda narlı veya nar aromalı birçok gıda üretilip, tüketilmektedir. Özellikle Güneydoğu Anadolu bölgesinde nar ekşisi, nar pekmezi olmak üzere nar, konsantre halinde de çokça tüketilmektedir. Narın sağlık üzerindeki yararlarının en önemli sebebi fenolik maddelerce zengin olmasından dolayıdır. Bu yararlarının başında antioksidan ve antimikrobiyal olması ve bunların tesiriyle kemopreventif, kemoterapotik, antiaterosklerotik ve antiinflamatuar olduğu da belirtilmektedir (Balasundram ve diğerleri, 2006; Ham ve diğerleri, 2009; Parvathy ve diğerleri, 2009).

Meyvenin bileşimi, meyve suyunun bileşiminden elde edildiği öngörülmektedir. Meyvenin bulundurduğu suda çözünen çeşitli unsurların büyük kısmı meyve suyuna geçer. Nar suyunda %85.4 oranında su ve suda çözünabilir kuru madde, fenolikler, şeker, protein, askorbik asit ve antosiyaninler mevcuttur (Kulkarni ve Aradhya, 2005; Özhamamcı, 2008). Diğer meyve sularında olduğu gibi nar suyunun kimyasal özellikleri meyvenin çeşidi, olgunluk durumu, iklim koşulları, yetiştiği bölge, toprak yapısı ve kültürel uygulamalar göre değişkenlik göstermektedir (Malgarejo ve diğerleri, 2000; Gil ve diğerleri, 2000; Poyrazoğlu ve diğerleri, 2002). Antosiyanin grubu maddeler, nara pembe tonlarından mor tonlara kadar uzanmakta olan renk tonlarını vermektedir. Pek çok antosiyanin renk tonu, pH derecesine bağlı olarak farklılık göstermektedir. Nar suyunda mevcut antosiyanin rengi pH değerine göre değişkenlik göstermektedir (Vardin, 2000). Nar suyunda bulunan fenolik bileşiklerin antioksidan özellik göstermesinden dolayı kalp damar hastalıkları, şeker ve kanser gibi ciddi hastalıkları önleyici olduğu, ayrıca yaşlanmayı geciktirdiğini bildirilmiştir (Çizginer ve diğerleri, 2011).

Nar sirkesinin sağlık etkisi üzerine yapılan bir çalışmada nar sirkesinin adipoziteye (deri altı yağlanma) etkisi araştırılmıştır. Çalışmada sirke kullanımının AMPK (AMP ile aktive olan protein kinaz) enziminin aktivasyonu ile anti-obezite etkisine işaret eden hayvanlar üzerinde yapılan çalışmaların olduğunu bildirmiştir. Bu amaçla poster ilanı ile vücut kitle indeksi 25-35 arasında olan 90 kadın seçilmiş daha sonra içlerinden rastgele 78 kilodan fazla olan kadınlar uygulama için 8 hafta boyunca randomize çift kor, plasebo kontrollü olarak günde 2 ölçek nar sirkesi almışlardır. Sonuç olarak; nar sirkesinin mükemmel bir AMPK aktivatoru olduğu ve VAT (visceral adipose tissue) yani iç organ yağ dokusunu azalttığını ve önceki çalışmalarla uyumlu olduğunu ifade etmiştir. Yine aşırı kilolu ve obezlere, adipozite ve ilgili metabolik bozukluklara faydalı olacağını sonuç kısmında açıklamıştır (Park J. E, ve diğerleri, 2014).

2.10 Kullanılan cihaz analiz sistemleri

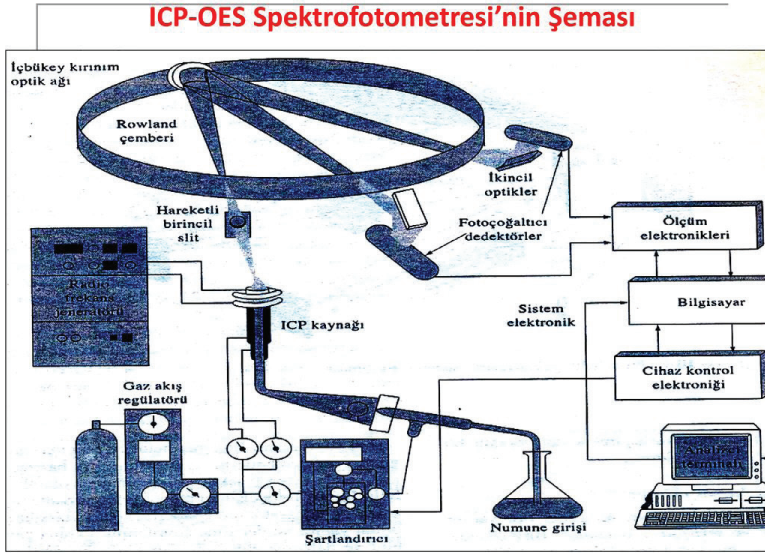
2.10.1 İndüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektroskopisi (ICP-OES)

Işının maddeyle etkileşim olayını Spektroskopi inceler. Spektrometri ise özellikle elektromanyetik ışın şiddetinin detektörler aracılığıyla ölçülmesidir. (Eroğlu ve Aksoy, 2003). Uyarılma seviyesinde temel durumdan bir üst durumdaki enerji seviyesine yükselen atomlar kararsız bir yapıdadır ve bu halleri kısa sürede son bulur. Emisyon spektrometresi, kararsız durumdaki bu atomların eski durumlarına dönerken çevreye yaydıkları ışınlarının ölçülerek kayıt altına alınmasıdır. Tüm elementle-

rin içerikleri itibariyle atom numaraları ve sahip oldukları elektron sayılarının farklılığa göre çevreye yaydıkları bu ışınlar farklıdır. Spektrometrik yöntemler ışının emisyon, lüminesans (floresans-fosforesans), absorpsiyon, saçılma şiddetinin ölçülmesi ilkesini esas alır (Eroğlu ve Aksoy, 2003). Atomik emisyon spektrometrisi (AES), uyarılmayı sağlayan enerji kaynağının tipine göre adlandırılır. Elektriksel plazma ve boşalım gibi yüksek enerji kaynağı kullanılan yöntemlere ise atomik emisyon spektroskopisi (AES), alevin kullanıldığı yonteme alev emisyon spektroskopisi olarak adlandırılır. AES’de plazma kaynakları kullanılan en önemli ve yaygın kaynaklarındanır . Plazma, nötr gaz, katyon ve elektron içeren iletken bir gaz karışımıdır. Oksijenin yüksek kısmi basıncı nedeniyle, alevin kullanıldığı absorpsiyon ve emisyon spektroskopisi yöntemlerinde, nadir toprak elementleri ve bor, toprak alkali elementleri, silisyum gibi bozunmayan oksit ve hidroksit radikaller oluşturan elementlerin analizinde duyarlılık azdır. Argon gazı ile oluşturulan plazmada ise böyle bir problem tespit edilmemiştir (Anonim, 2019d).

Plazma gazı olarak ICP tekniğinde argon (Ar) kullanıldığından, indüktif eşleşmiş plazmada Argon, iyonlaşmış Argon ve elektron mevcut olduğunu söylenebilir.İndüktif eşleşmiş plazma kaynağı iç içe geçmiş üç kuvars tüpten (torch) oluşmaktadır. En dış ve ara borudan helezonik bir şekilde geçerek borunun ucuna, genellikle bakırdan üretilmiş su soğutmalı indüksiyon bobininin sardığı yere argon ulaşır. Radyo indüksiyon jenaratörünün gücü 27 ya da 41 Mhz’de 0.5-2 kw’tır. Argon gazı akımında bir elektron kaynağı ile ilk elektronların oluşması sağlanır ve argon atomları çarpışarak argon iyonları daha fazla sayıda elektronun meydana gelmesi sağlanır. Etkileşimden dolayı iyonlar ve elektronlar aynı tarafa doğru akmaya başlar. Ortamın akışa karşı gösterdiği direnç ile ortamın sıcaklığı 10000 °K’e kadar çıkar ve hamlacın ucunda manyetik alan oluşturulur. Argon gazı numuneyi plazma içerisinde taşır. Numune cihaza incetoz halde (lazerle), buhar (elektrotermal buharlaştırıcılarla) ve aerosol (argon gazı yardımıyla) olmak üzere üç farklı şekilde ilave edilebilir (Eroğlu ve Aksoy, 2003; Anonim, 2019d)

Sonuç itibariyle ICP-OES yöntemi AAS tekniklerine kıyasla, lineer çalışma aralıklarının daha geniş olması, birçok elementin (multielement) aynı anda ölçümü, inert Argon atmosferinde daha etkin bir atomlaştırma yapması, düşük dedeksiyon limitte çalışabilmesi önemli avantajlarındandır (Eroğlu ve Aksoy, 2003). Numunenin çok az olduğu zamanlarda dahi iyi sonuçlar alınabilmektedir. ICP-OES Spektrofotometre cihazının şematik gösterimi Şekil 3.6’da verilmiştir.



Şekil 2.21: ICP-OES spektrofotometre cihaz şeması.

2.10.2 Ultraviyole-görünür ışık absorpsiyon spektroskopisi (UV-Vis)

Ultraviyole ve görünür ışık (UV-Vis) absorpsiyon spektroskopisi bir ışın demetinin bir örnekten geçtikten veya bir örnek yüzeyinden yansıtıldıktan sonraki azalmasının ölçülmesidir. Işığın şiddetinin azalması absorpsiyonun arttığını gösterir. Örneğin derişimi belirli bir dalgaboyundaki absorpsiyonunu ölçerek bulunur. UV-Vis spektroskopisi genellikle çözeltideki moleküller veya inorganik iyon ve komplekslerin ölçümünde kullanılır. Birçok moleköl UV veya Vis dalgaboylarını absorplar ve farklı moleküller farklı dalga boylarını absorplarlar. Bir absorpsiyon spektrumu molekölün yapısını gösteren birçok absorplama bantlarından oluşmaktadır.

Genel Teknik Özellikleri

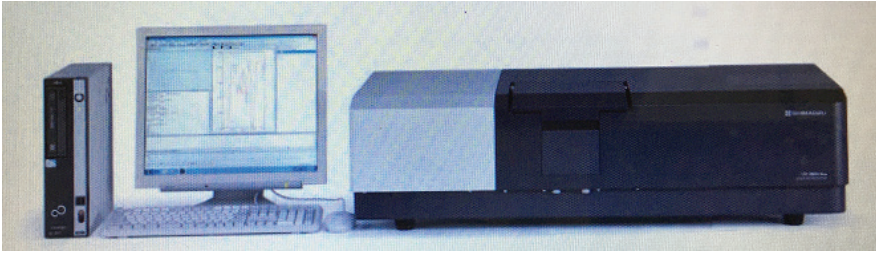
- Dalgaboyu aralığı : 190-1100 nm.
- Bant aralığı: 0.5, 1, 2, 4 nm değiştirilebilir.
- Işık Kaynağı : Döteryum ve tungsten lambalar.
- Optik: Çift ışınımlı.

Örnek çözelti halindeyse, çözücü ve kullanılan örnek hazırlama prosedürü ayrıntılı olarak belirtilmelidir. Örnek çözeltisi berrak olmalı ve kör ölçümleri için yeterli mik-tarda çözücüde getirilmelidir. Analizlerde Shimadzu 3600 UV-Vis cihazı kullanılmıştır.

Shimadzu, bir PMT'den (photomultiplier) oluşan üç dedektörlü dünyanın ilk UV-VIS-NIR spektrofotometresini geliştirdi. Ana UV-3600 Plus ünitesine ek olarak, çok amaçlı büyük numune bölmesi ve entegre küre eki ayrıca katı numunelerin yüksek hassasiyetli ölçümünü sağlayan üç dedektöre sahiptir.

Yüksek performanslı çift monokromatör, ultra düşük kaçak ışık seviyesi elde etmeyi mümkün kılar (340 nm'de maks. %0.0005) yüksek çözünürlüklü (maksimum çözünürlük: 0.1 nm). 185 ila 3.300 nm'lik geniş dalga boyu aralığı ultraviyole, görünür ve yakın kızıl ötesi bölgelerde ölçüm yapılmasını sağlar Bu cihaz, çeşitli uygulamalar için spektrofotometri gerçekleştirebilir

Spectra, tüm seri için yüksek düzeyde hassasiyet ve hassasiyetle ke-sintisiz olarak elde edilebilir. UV-Vis Spektrofotometre cihazının genel gösterimi Şekil 3.7'da verilmiştir



Şekil 2.22: UV-Vis genel cihaz görünümü.

Dedektörler ve ölçülebilir menzil arasındaki ilişki Şekil 3.8 de bildirilmiştir.

	165nm	380nm	780nm	3300nm
	UV	Visible	NIR	
PMT	165 to 1000 nm			
InGaAs			700 to 1800 nm	
PbS				1600 to 3300 nm

Şekil 2.23: Dedektörler ve ölçülebilir menzil arasındaki ilişki.

Fotoçoğaltıcı tüp ve Ingaas dedektörü arasında geçiş 700 ila 1000 nm aralığında mümkündür (varsayılan geçiş dalga boyu 830 nm'dir).

1600 ila 1800 nm aralığında Ingaas dedektörü ile PbS dedektörü arasında geçiş yap-mak mümkündür (varsayılan geçiş dalga boyu 1650 nm'dir).

2.10.3 Gaz kromatografisi-kütle spektrometresi (GC-MS)

Kromatografik analiz çeşitleri basit yapıdaki ham durumda olan maddeler gibi ilaç, yem,gıda ve benzeri karmaşık yapıda olan ürünlerin

analizlerine kadar oldukça fazla çeşitliliğe sahip alanlarda kullanılmaktadır. Sayıca oldukça fazla bileşenin bir arada analizine imkan sağlayan bu yöntemlerden kantitatif ve kalitatif olarak; kalıntı, katkı maddeleri ve bulaşmaların tespitinde de kullanılmaktadır. Kromatografi çeşitleri; sıvı kromatografisi (LC), gaz kromatografisi (GC), yüksek basınçlı (performanslı) sıvı kromatografisi (HPLC), kağıt kromatografisi (PC), ince tabaka kromatografisi (TLC)'dir.

Analitik bir cihaz olarak GC-MS iki üniteden oluşmaktadır:

- 1) Gaz kromatografisi (GC)
- 2) Kütle spektrometresi (MS)

Ayrıca GC-MS cihazına Purge-Trap (sıvı numune otosampler) ve Headspace (katı numune otosampler) bağlıdır. Cihazda uçucu organik bileşikler analiz edilmektedir. Analiz edilmek istenen örnekteki elementler GC de iyonlaştırıldıktan sonra kütle spektroskopisine gönderilirler ve burada kütle/yük (m/z) oranlarına göre ayrılarak kalitatif ve kantitatif ölçümler yapılmaktadır. GC-MS'te yürütücü gaz olarak He gazı kullanılır. GC cihazımızda farklı dedektörler ve kullanılan gazlar aşağıdaki gibidir;

FID (Alev İyonlaştırma Dedektörü): H₂ ve kuru hava

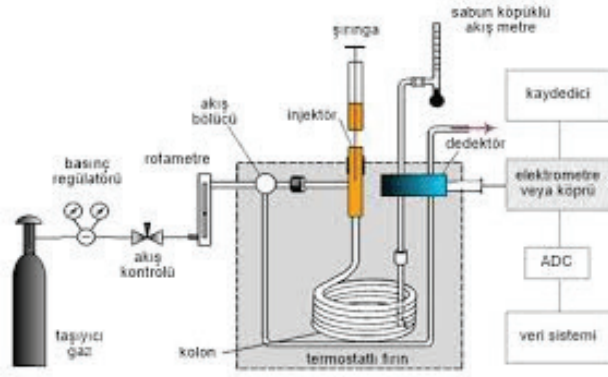
FTD=NPD(Azot Fosfor Dedektörü): H₂ ve kuru hava

ECD (Elektron Yakalama Dedektörü) : N₂

FPD (Alev Fotometrik Dedektörü): H₂ ve kuru hava

Çalışma prensibi: Gaz kromatografisi/kütle spektroskopisi(GC-MS), iki güçlü analitik tekniğin kombinasyonudur. Gaz kromatografisi, karışımındaki bileşenleri ayırır. Kütle spektroskopisi, her bir bileşenin yapısal olarak tanımlanmasında yardımcı olur. Çok düşük miktarlardaki örneklerin tanımlanması, güçlü yapısal analiz, hızlı analiz süresi gibi önemli avantajları bulunmaktadır.

GC-MS sistemi çok bileşenli karışımlardaki elementlerin belirlenmesinde, gaz fazında bulunan ya da gazlaştırılabilen organik numunelerin kütle kromatografik yöntemle ayırımını sağlar. Elde edilen spektrogramlar yardımıyla ileri seviye (organik, inorganik ve biyolojik) moleküler yapı tayinlerinde, kalitatif ve kantitatif çalışmalar için kullanılan yüksek performanslı ve yüksek hızlı bir gaz kromatografisi kütle spektrometresi sistemidir. Cihazlarımızda ppm (milyonda bir) ve ppb (milyarda bir) hassasiyetle uçucu organik bileşik içeren her türlü madde analiz edilmektedir. GC-MS cihazı Şekil 3.9'da gösterilmiştir.



Şekil 2.24: GC-MS spektrometre cihazı gösterimi.

3. MATERİYAL VE METOT

3.1 Materyal

3.1.1 Numunelere ait bilgiler

Endüstriyel sirkeler Karaman’da farklı marketlerden, ev yapımı sirkeler ise farklı semt pazarlarından temin edilmiştir. Elma, üzüm, alıç, kuşburnu, nar sirkeleri kullanılmıştır.Çalışmada ev yapımı sirkelerde kullanılan meyvelerden, üzüm meyveleri Karaman Dereköy köyünden, Elma Akçaşehir Kasabasından, Alıç Karaman Güldere köyünden, Kuşburnu Karaman Akçaşehir kasabasından, Nar Mersin Mut ilçesinden temin edilmiştir. Çalışmada her bir örneğe kod numarası verilmiştir. Endüstriyel sirkelere SE, doğal sirkelere SD kodları verilmiştir ve sonuçlar bu kodlar altında değerlendirilmiştir.

Numune saklama kapları nemden ve havadan etkilenmeyecek şekilde sıkıca kapatılarak, analiz süresine kadar karanlık ortamda (kutu içerisinde) ve oda sıcaklığında (25 °C) muhafaza altına alınmıştır.

Karaman yöresinde doğal yolla üretilen ve piyasadan farklı firmalardan alınan toplam 31 numune toplanmıştır. Numunelere ait kısa bilgiler aşağıda yer alan Çizelge 3.1’de verilmiştir. Karaman Merkez ilçeden ve farklı firmalardan toplanan 31 numunenin üretici bilgileri tablodaki gibidir.

Çizelge 3.1: Sirke numune bilgileri.

Sıra No	Üretici Adı Soyadı	Çeşit	Üretim Yılı	İlçe
SE1	Endüstriyel Sirke	Elma Sirkesi	2020	
SE2	Endüstriyel Sirke	Elma Sirkesi	2019	
SE3	Endüstriyel Sirke	Elma Sirkesi	2019	
SE4	Endüstriyel Sirke	Elma Sirkesi	2019	
SE5	Endüstriyel Sirke	Elma Sirkesi	2018	
SE6	Endüstriyel Sirke	Elma Sirkesi	2019	
SD1	Ev yapımı sirke	Elma Sirkesi	2018	Karaman-Akçaşehir
SD2	Ev yapımı sirke	Elma Sirkesi	2018	Karaman-Akçaşehir
SD3	Ev yapımı sirke	Elma Sirkesi	2018	Karaman-Merkez
SD4	Ev yapımı sirke	Elma Sirkesi	2018	Karaman-Merkez
SD5	Ev yapımı sirke	Elma Sirkesi	2018	Karaman-Merkez
SE7	Endüstriyel Sirke	Üzüm Sirkesi	2018	
SE8	Endüstriyel Sirke	Üzüm Sirkesi	2018	
SD6	Ev yapımı sirke	Üzüm Sirkesi	2018	Karaman-Fisandun
SE9	Endüstriyel Sirke	Üzüm Sirkesi	2018	Karaman-Merkez
SE10	Endüstriyel Sirke	Üzüm Sirkesi	2018	Karaman-Merkez
SE11	Endüstriyel Sirke	Üzüm Sirkesi	2018	Karaman-Merkez

SE12	Endüstriyel Sirke	Üzüm Sirkesi	2018	Karaman-Merkez
SD7	Ev yapımı sirke	Üzüm Sirkesi	2018	Karaman-Fisandun
SD8	Ev yapımı sirke	Alıç Sirkesi	2018	Karaman-Dereköy
SE13	Endüstriyel Sirke	Alıç Sirkesi	2018	
SE14	Endüstriyel Sirke	Alıç Sirkesi	2018	
SD9	Ev yapımı sirke	Alıç Sirkesi	2018	Karaman-Güldere
SD10	Ev yapımı sirke	Nar Sirkesi	2018	Karaman-Merkez
SD11	Ev yapımı sirke	Nar Sirkesi	2018	Karaman-Merkez
SE15	Endüstriyel Sirke	Nar Sirkesi	2018	
SE16	Endüstriyel Sirke	Nar Sirkesi	2018	
SE17	Endüstriyel Sirke	Kuşburnu Sirkesi	2018	
SD12	Ev yapımı sirke	Kuşburnu Sirkesi	2018	Karaman-Akçaşehir
SD13	Ev yapımı sirke	Kuşburnu Sirkesi	2018	Karaman-Gödet
SE18	Endüstriyel Sirke	Kuşburnu Sirkesi	2017	

3.1.2 Malzemeler

Analitik hassas terazi (Mettler Toledo marka (JB1603- C/FACT), 0.0000 hassasiyette)

Analitik huni

Ayarlanabilir otomatik pipetler (Socorex, Swiss, Brand)

Balon jojeler : 50 mL, 100 mL, 500 mL, 1000 mL, İldam marka

Behrerler (5 mL, 10 mL, 25 mL, 50 mL, 100 mL, 600 mL, 1000 mL), İldam marka

Buzdolabı (Arçelik)

Cr-Ni spatül

Dedektör (SPDM-20A Photodiode Array Dedektör)

Deney şişeleri

Enjektör (10 ve 20 mL'lik tek kullanımlık)

Etüv (Termal)

Filtre tutucu

Genject marka enjektör (Seri No: 20002)

Hot-plate ısıtıcı (Heidolph MR Hei-Tec)

GC-MS Cihazı (Agilent Technologies 7890A GC-5975C MSD Marka)

ICP-OES cihazı (Agilent 720 Marka)

UV VİS cihazı

Su banyosu

Karıştırıcı

Laboratuvar Cam Malzemeleri

Membran Mikro Filtreler (Vicam marka, Seri No: 65464)

Mezur: 500 mL, 100 mL, 50 mL, İldam marka

Mobil Faz Süzme Aparatı

Parafilm

Plastik santrüfuj tüpleri

Puar

Millipore marka ultra saf su cihazı (Seri no: FONA81849)

Santrüfuj (Hettich Universal 320 marka)

Vorteks : Mixer VM20 Marka

3.1.3 Kullanılan kimyasallar

Alüminyum(III) klorür (Merck)

Asetik asit (HPLC Grade, Merck)

Asetonitril (HPLC Grade, Merck)

Bakır II Sülfat Pentahidrat ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) (Merck)

Çinkosülfat ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) (Merck)

DPPH (2,2-difenil-1-pikril hidrazil) MERCK

DNS (3,5-Dinitro salisilik asit) (Aldrich)

Derişik Hidrojenperoksit (Merck H_2O_2)

Etil alkol (Merck)

Fenol (Merck)

Fenolfitalein belirteci (Merck)

Fehling I çözeltisi (Aldrich)

Fehling II çözeltisi (Aldrich)

Gallik asit (Merck)

Hidroklorik asit (Merck, HCl)

Konsantre asetik asit (Merck)

Kullanılan fenolikler Kateşin, Kuersetin (Sigma)

L+ Askorbik Asit (Merck)

L- Askorbik asit standardı (Sigma)

Metanol (Merck)

Metanol (HPLC Grade, Merck)

25 Adet mineral madde standardı (Merck Marka)

% 65 lik Nitrik asit (HNO_3) (Merck)

Nitrik asit (Merck, HNO_3)

İyot (Merck)

Perklorik asit (Merck, HClO_4)

Potasyum asetat (Merck)

Potasyum ferrosiyandır ($\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) (Aldrich)

Potasyum hidroksit (Merck)

Potasyum İyodür (KI) (Merck)

Potasyum dihidrojen posfat (Merck, KH_2PO_4)

Rachelle tuzu (Merck)

Sodyum-potasyum tartarat (Merck)

Sodyum Hidroksit (NaOH) (Merck)

Sodyum karbonat (Merck)

Sodyum tiyosülfat (Merck)

3.2 Yöntem

Hazırlanan sirke numunelerinde mineral madde ve metal analizleri (gümüş, bor, berilyum, bakır, cıva, sodyum, lityum, magnezyum, nikel, fosfor, kurşun, selenyum, çinko, alüminyum, baryum, berilyum, kalsiyum, kadmiyum, krom, demir, potasyum, titanyum, çinko, tellür), toplam asitlik, pH değeri, toplam kuru madde, kül tayini, indirgen şeker analizleri, alkol tayini, antioksidan analizi, toplam fenolik madde, toplam flavonoid tayini, asetil metil karbinol testi yapılmıştır. Analiz uygulama yöntemleri aşağıda anlatılmıştır.

3.2.1 Kimyasal ve fiziksel analizler

3.2.1.1 pH analizi

pH analizi, pH metre (HANNA HI 99121) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. İlk olarak pH metrenin kalibrasyonu yapılarak ölçüme geçildi. Sıcaklık problu kombine elektrot sirkelere direkt daldırılarak yaklaşık 1 dakika sonra okuma yapıldı (Kırcı, 2017)

3.2.1.2 Toplam asit tayini

Elektrometrik analiz yöntemi ile toplam asitlik tayini yapılmıştır. Alınan 10 mL numune 0.1 N NaOH ile titre edilerek analiz yapılmıştır. 8.1 pH'a geldiğimizde analiz sonlandırılmıştır. Sonuç değerleri "g/mL" olarak tartarik asit cinsinden aşağıda ki denklige göre hesaplanmıştır (Cliff ve diğerleri, 2007).

Hesaplama:

$$\text{Titrasyon Asitliği, } g/L = (75 \times N \times S)/M \quad (3.1)$$

Burada:

S: Titrasyonda sarf edilen 0.1 N NaOH çözeltisi, mL

N: Titrasyonda sarf edilen NaOH çözelti normalitesi

M: Titrasyonda ki numunenin gerçek miktarı mL ya da g

3.2.1.3 Toplam kuru madde analizi

Tabanı düz ve çapı yaklaşık 5 cm olan darası alınmış porselen bir kaba yaklaşık 10 mL sirke alınarak kaynar su banyosu içinde 30 dakika bırakılmıştır. Porselen kap ağırlığı değişmeye kadar 103 ± 2 °C'ye ayarlanmış bir etüvde tutulduktan sonra desikatörde soğutulmuştur. Sonrasında hızlı bir şekilde tartım yapılarak sonuçlar g/L olarak kaydedilmiştir (Aktan ve diğerleri, 2011).

3.2.1.4 Kül tayini

Porselen kaplara alınan 10'ar mL sirke örnekleri su ve alkolün uçması için öncelikle kaynar su banyosuna konulmuştur. Suyu ve alkolü uzaklaştırılan örnekler etüvde kurutulduktan sonra kül fırınında $525-550$ °C'de kalıntı beyaz olana kadar yakılmıştır. Sonra tartım yapılarak sonuçlar g/L olarak kaydedilmiştir (Ough ve Amerine, 1988).

3.2.1.5 İndirgen şeker tayini

İndirgen şeker tayini DNS (3,5-Dinitro salisilik asit) kullanılarak Miller yöntemine göre yapılmıştır (Forouchi ve Gunn 1983). Alınan örnekler analiz öncesinde santrifüj (Heraeus Sepatect Biofuge 15) edilerek berraklaştırma yapıp çift faz oluşturulmuştur.

Berraklaştırma işlemi Carez çözeltileri yardımıyla gerçekleştirilmiştir.

Çözeltiler:

➤ Carez I Çözeltisi: Saf suda 15 g potasyum ferrosiyaniür ($K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$) çözdürülerek 100 mL'ye tamamlanmıştır.

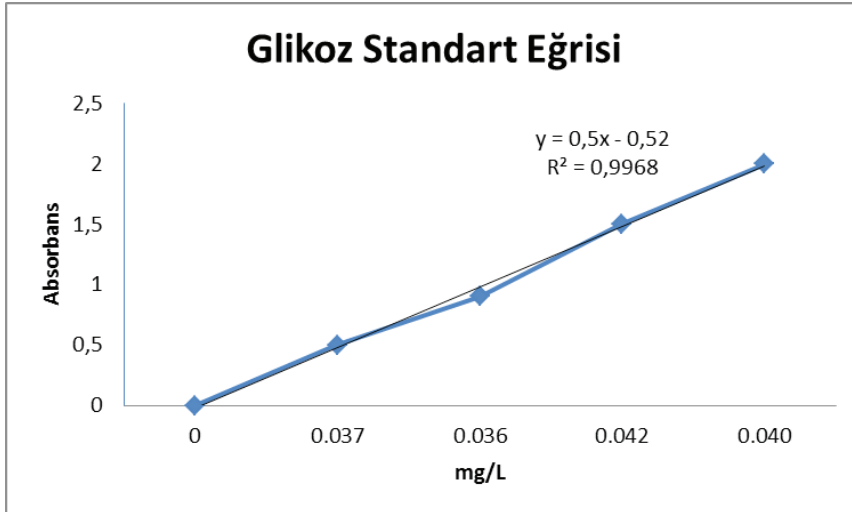
➤ Carez II Çözeltisi: Saf suda 30 g çinko sülfat ($ZnSO_4 \cdot 7H_2O$) çözdürülerek 100 mL'ye tamamlanmıştır.

1.5 mL'lik Eppendorf tüpüne santrifüj edilmiş numunenin berrak kısmından 1 mL alınmıştır. Alınan kısımdan 0.1 mL Carez I ve 0.1 mL Carez II çözeltilerinden ilave edilerek karıştırıldıktan sonra, santrifüjde (Heraeus Sepatech Biofuge 15) 5 dakika 10000 rpm de santrifüj edilmiştir. Seyreltilen numuneden 1 mL alınarak, daha sonra 2 mL DNS çözeltisinden eklenerek karıştırılmış. 15 dakika kaynar su banyosunda bekletildikten sonra oluşmuş olan kahverengi sarı renk stabilizasyonu için 1 mL Rachele tuzu eklenerek tekrar karıştırılmaktadır. Daha sonra oda sıcaklığına soğutulmuş sonrasında 5 mL saf su eklenerek tekrar karıştırılmış ve Shimadzu UV-3600 spektrofotometre ile 575 nm dalga boyunda şahide karşı absorbans değerleri ölçülmüştür. Şahide uygulanmış bütün işlemlerde numune olarak saf su kullanılmıştır.

Hazırlanmış çözeltiler :

- Rachele tuzu çözeltisi: 40 g sodyum-potasyum tartarat damıtık suyla 100 mL'ye tamamlanmıştır.
- DNS çözeltisi: 10 g DNS, 1.6 g fenol ile 10 g NaOH yeterli miktardaki saf su ile çözülerek litreye tamamlanmıştır. Çözeltinin her 100 mL 'si için 1 mL % 10'luk sodyum sülfid çözeltisinden kullanılmadan önce eklenmiştir.

Hesaplama işlemi yapılırken 0.15-1.5 g/L glikoz içeren çözeltiler ile önceden çizilmiş standart eğri kullanılmıştır. Gözlemlenen değerler regresyon eşitliğinde yerine konulmuş ve uygulanan seyreltme oranları ile çarpılmasıyla numunede ki toplam indirgen şeker miktarları bulunmuştur.



Şekil 3.1: Glikoz standart eğrisi.

3.2.1.6 Alkol tayini

Etil alkol tayini bölüm 3.2.1.5’de belirtilen şekilde gerçekleştirilen berraklaştırma işleminden sonra, gaz kromatografisi FID, flame ionizasyon dedektör, cihazı kullanılarak yapılmıştır.

Kromatografik saflıktaki mutlak etil alkol kullanılarak 2, 4, 6, 8 ve 10 g/100 mL derişime sahip standart çözeltiler hazırlanmıştır. Hazırlanmış standart etil alkol çözeltileri ile çizilmiş olan kalibrasyon eğrisi kullanılarak, etil alkol derişimleri g/100 mL olarak hesaplanmıştır.

Kromatografi koşulları

- Kolon: TRB-WAX (uzunluk : 30m , iç çap :0.25 mm)
- Kolon sıcaklığı: 220 °C
- Dedektör sıcaklığı: 230 °C
- Enjeksiyon sıcaklığı: 250 °C
- Enjeksiyon hacmi: 1 µL
- Taşıyıcı gaz: Azot
- Elüsyon süresi : 10 dak.

GC-MS koşulları: Alkol maddelerinin ayrımı TRB-WAX kapiler kolon (30 m x 0.25 mm x 0.25 µm) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Enjektör sıcaklığı 220 °C, dedektör sıcaklığı 250 °C, kolon sıcaklığı 60 °C’de 3 dakika beklemeden sonra ,dakikada 2 °C artarak 220 °C’ye kadar ve daha sonra dakikada 3 °C artarak 245 °C’ye çıkacak ve bu sıcaklıkta 20 dakika sabit kalacak şekilde programlanmıştır. Cihaza enjekte edilen miktar 3 µl’dir. Taşıyıcı gaz olarak Azot kullanılmıştır. Azot akış hızı 1.5 ml/dakika’dır. Dedektör ve enjektör sıcaklığı 250 °C’dir. Piklerin tanısı standartı bulunan bileşikler için standart çözelti enjekte edilerek, standartı olmayan bileşikler için kütle spektrumunun bilgisayar hafızasındaki kütle spektrumlarıyla karşılaştırılması yoluyla yapılmıştır. Piklerin tanısından sonra aroma maddelerinin konsantrasyonları iç standart yöntemiyle hesaplanmıştır (Schneider ve ark. 1998; 2001).

3.2.1.7 Antioksidan aktivite tayini

DPPH radikal giderme metodu

Radikal giderme aktivitesi radikal DPPH (2,2-difenil dipikrilhidrazil)’nin antioksidanlarla reaksiyonu sonucu 517 nm’de azalan absorbansı ölçülerek bulunmuştur (Williams ve diğerleri, 1995). DPPH radikalinin metanoldeki çözeltisi günlük taze olarak 20 mg/L konsantrasyonda hazırlandı. Hazırlanmış radikal çözeltisinden 1.5 mL alınarak üzerine 0.75

mL örnek çözelti ilave edildi. Vortekste 45 saniye karıştırılan çözelti 30 dk karanlık ortamda bekletildi. Sonrasında 517 nm dalga boyunda UV-Vis spektrofotometresinde absorbansları okundu. Bütillendirilmiş hidroksi toluen ve bütillendirilmiş hidroksi anizol kullanılarak 30 dk sonrasında DPPH radikalini süpürme aktivitesi reaksiyonu inhibisyon yüzdesi aşağıdaki formülle hesaplanmıştır.

$$\% \text{İnhibisyon} = [\text{AK} - \text{AÖ} / \text{AK}] \times 100 \quad (3.2)$$

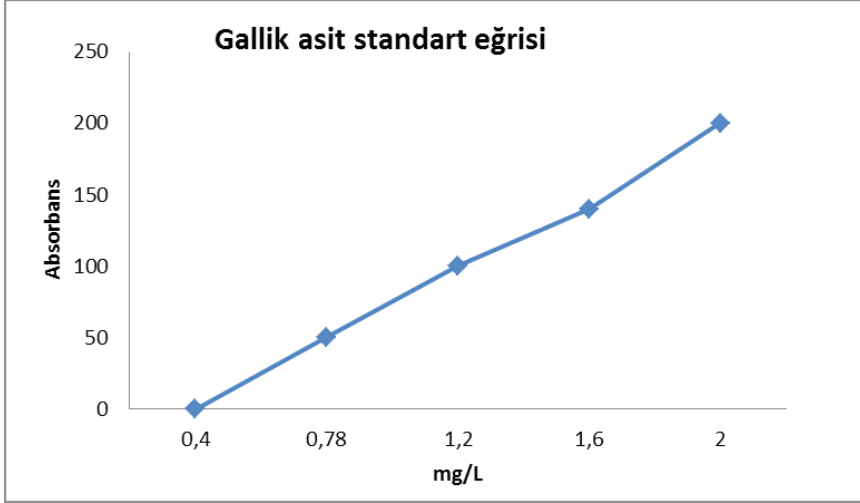
AÖ: Örneğin (antioksidan içeren) absorbansı

AK: Kontrol (antioksidan içermeyen) örneğin absorbansı

3.2.1.8 Toplam fenolik madde tayini

Toplam fenolik madde tayini Folin Ciocalteu yöntemi (Rossi ve Singleton, 1965) tarafından tanımlanan ile yapılmıştır. Bu yöntem fenolik bileşiklerin alkali ortamda Folin-Ciocalteu ayırıcını indirgemesi ve kendilerinin oksitlenmiş hale döndüğü redoks tepkimesine dayalı bir ilkedir. Folin ayırıcı ile tepkimesi sonucunda oluşmuş olan mavi renk, spektrofotometrede şahit numuneye karşı 720 nm dalga boyunda okunmuştur. Numunenin absorbans değeri gallik asit cinsinden eşdeğeri olan fenolik bileşik miktarı, standart kurvenin (gallik asit ile hazırlanan) denkleminde hesaplanmıştır. Toplam fenolik bileşik miktarı “mg gallik asit/L” olarak belirtilmiştir. 1 mL oranda seyreltilmiş örnek ile 75 mL saf su 100 mL’lik balon jojeye konulmuştur. Sonrasında, 5 mL Folin-Ciocalteu ayırıcı ilave edilerek karıştırılmıştır. 3 dk bekletildikten sonra, 10 mL doymuş sodyum karbonat çözeltisi ilave edilmiş ve balon joje üzeri saf su ile tamamlanmıştır. Sonrasında yeterince karıştırılan balon joje 60 dk bekletilmeye bırakılmıştır. Aynı yöntemle hazırlanmış olan şahit numuneye karşı 720 nm dalga boyunda spektrofotometre cihazında (Shimadzu UV3600) absorbans değeri ölçülmüştür. Gallik asit kullanılarak hazırlanılmış olan standart eğri ile numunelerdeki fenolik madde içeriği hesaplanmıştır. Bu amaçla 500 mg/L derişimde ki gallik asit stok çözeltisi; 25 mg gallik asit 50 mL absölü etil alkolde çözülerek hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltiden 10 mL’lik balın jojeye 1.0, 2.0, 4.0, 6.0 ve 8.0 mL alınarak absölü alkol ile balon jojeler tamamlanmıştır. Bu şekilde sırasıyla 50, 100, 200, 300 ve 400 mg gallik asit/L derişime sahip karışımlar ayarlanmıştır. Bu çözeltiler ile 500 mg/L derişimde hazırlanmış stok çözeltiliye ve numunelere uygulanmış olan analiz aşamaları uygulanmıştır ve yine 720 nm dalga boyunda bu 5 çözeltilinin absorbans değerleri saptanmıştır. Bu absorbans değerleri gallik asit konsantrasyonlarına karşı bir grafiğe

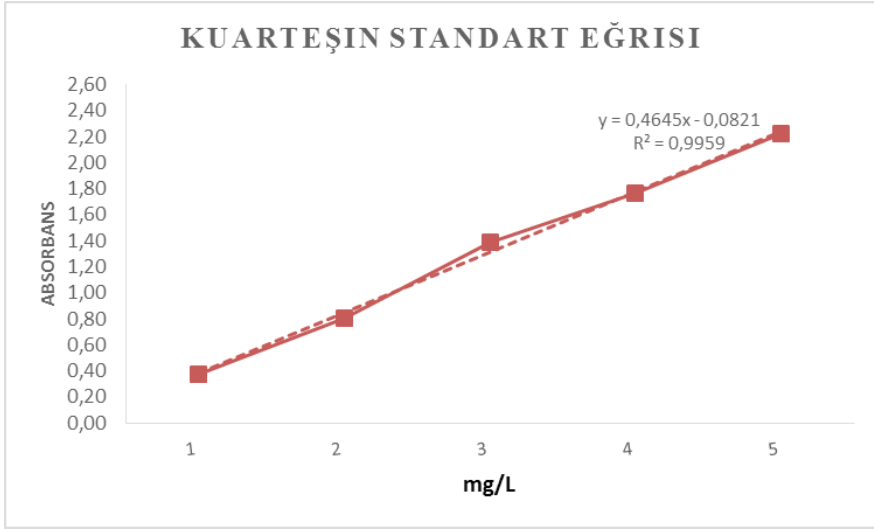
aktarılmış ve elde edilen verilere doğrusal regresyon analizi uygulanarak gallik asit standart eğrisi ve bu eğriyi tanımlayan eşitliğe ulaşılmıştır (Şekil 3.11). Örnekler için elde edilen absorbans değerleri gallik asit standart eğrisini tanımlayan regresyon eşitliğinde yerine konularak fenolik bileşik miktarı gallik asit cinsinden hesaplanmıştır. Bu değerler uygulanan seyreltme oranları ile çarpılarak örneklerdeki toplam fenolik madde miktarları saptanmıştır.



Şekil 3.2: Gallik asit standart eğrisi.

3.2.1.9 Toplam flavonoid tayini

Kuersetin çözeltisi 200 mg/L derişimde stok çözeltisi olarak hazırlandıktan sonra bu çözeltiden 5 ayrı seyreltik çözelti hazırlanmıştır. %2'lik $AlCl_3$ ile 2 mL numuneler oda şartlarında 10 dk beklemeye bırakıldı. 415 nm'de numunelerin absorbans değerleri ölçüldü. Numunelerin flavonoid içerikleri, standart olarak kullanılan kuersetin için aynı işlemler yapılarak kuersetin eşdeğeri (mg QE/g) olarak hesaplandı (Arvouet-Grand ve diğerleri, 1994).



Şekil 3.3: Kuarteşin standart eğrisi.

3.2.1.10 Kalıntı metal- metaloid analizleri

Metal analizleri

Deney numunesinin hazırlanması

Hazır durumda bekletilen ve homojen hale getirilen numuneler alınarak her bir numuneden hassas terazi ile 1'er mL pipetle alınarak 50 mL'lik beherlere konuldu. Numunelerin üzerine 15 mL HNO_3 eklendi ve sonrasında numuneler yaklaşık 10 saat oda sıcaklığında bekletildi. Bekletilen numunelerin üzerine 4 mL HClO_4 ilave edildi ve hazırlanmış olan bu çözelti çeker ocakta 5-6 saat süreyle yavaş yavaş ısıtıldı. Isıtma sırasında aralıklı bir ısıtma süreci uygulandı. 80 °C ile başlatılan bu ısıtma işlem sonuna kadar 110 °C derecenin üstüne çıkarıldı. Asitlerin bitimine yakın ısıtma işlemi kesildi ve çözeltiler oda sıcaklığında soğumaya bırakıldı. Soğuma sonrası çözelti üzerine 5 mL H_2O_2 ilave edildi. Berrak/şeffaf bir sıvı oluşuncaya kadar yaklaşık 100 °C'de ısıtma işlemine devam edildi. Nispeten berraklaşan çözeltiler soğumaya bırakıldı. Soğuyan ve oda sıcaklığına gelen çözeltiler mavi bant süzgeç kâğıdından süzülüp, elde edilen çözeltiler destile suyla 10 mL'ye tamamlandı. Hazırlanan çözeltilerin aranılan ağır metal içerikleri ICP-OES metoduyla tayin edildi.

3.2.1.11 Toplam ve serbest kükürt dioksit tayini

Nişasta çözltisi indikatörlüğünde serbest SO_2 miktarı, numunelerin %25'lik sülfirik asit (H_2SO_4) ile asitlendirilerek N/64'lük iyot (I_2) çözeltisi ile titre edilerek sonucu belirlenmiştir. Numuneler ilk önce 1N NaOH

çözeltisi ile 15 dk bekletildikten sonra aynı işlemler uygulanarak toplam SO_2 miktarı belirlenmiştir. Serbest ve toplam SO_2 miktarları titrasyonlardaki sarfiyatların 10 ile çarpılmasıyla mg/L olarak hesaplanmıştır (Güven, 2008).

3.2.1.12 Asetil metil karbinol testi

TS 1880 EN 13188'e göre asetil metil karbinol (AMK) testi; damıtılan ya da nötürleştirilen sirke numunesine Fehling I ve Fehling II çözeltilerinin eklenmesiyle yapılmıştır (Anonim, 2003).

Çözeltiler

Fehling I çözeltisi: 1000 ml lik balon jojeye 69 ± 0.05 g bakır (II) sülfat pentahidrat ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) konularak saf su ile çözülerek tamamlanmıştır.

Fehling II çözeltisi: 1000 ml lik balon jojeye 3646 ± 0.1 g sodyum potasyum tartarat tetrahidrat ($\text{Ca}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot \text{NaK} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) yeteri kadar su ile çözüldükten sonra işaret çizgisinde kadar su ile tamamlanır.

Hazırlanan çözelti dinlendirildikten sonra süzülerek muhafaza edilir.

Sodyum Hidroksit Çözeltisi : % 40 (m/v) olarak hazırlanmıştır.

İşlem

100 mL sirke örneği hazırlanan NaOH çözeltisi ile nötrleştirme işlemi sonrasında damıtılır. Damıtılmış örnekten 25 mL alınarak kapalı cam silindire konulur. Sonrasında aynı miktarda karıştırılan Fehling I ve Fehling II çözeltilerinden 25 mL eklenir. Beklemeye bırakılır (En fazla 24 saat).

Hesaplama

Numunede yapılan işlemler sonrasında kırmızı tortu oluşması (Cu_2O) sirkenin doğal olduğu ve fermantasyonla oluştuğu anlaşılmaktadır. Fermantasyon ile elde edilmiş ispiro sirkesinde kırmızı tortu çok az miktarda görülür. Kimyasal yolla ve derişik asitten su ile seyreltilerek elde edilen yapay sirkelerde ise bu tortu oluşmamaktadır.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1 pH Değeri ve Asitlik Tayini Sonuçları

Yapılan çalışmada toplam 31 numunede asitlik ve pH değeri ölçümü yapılmıştır. Numunelerden 11 adeti elma sirkesi (SE1, SE2, SE3, SE4, SE5, SE6 numaralı numuneler piyasadan farklı marklardan alınan numunelerdir. SD1, SD2, SD3, SD4, SD5 üretici beyanı olan doğal sirke numunelerdir), 8 adeti üzüm sirkesi (SE7, SE8, SE9, SE10, SE11 piyasadan alınan SD6, SD7 numaralı numuneler üretici beyanı olan doğal sirkelerdir), 4 adeti alıç sirkesi (SD8, SD9 üretici beyanı olan doğal sirke SE13, SE14 piyasadan alınan numunelerdir), 4 adeti nar sirkesi (SD10, SD11 numaralı numuneler üretici beyanı olan doğal sirke, SE15, SE16 numaralı numuneler piyasadan alınan farklı markalardaki sirkelerdir), 4 adeti kuşburnu sirkesidir (SE17, SE18 numaralı sirkeler piyasadan alınan, SD12, SD13 numaralı sirkeler üretici beyanı olan doğal sirkelerdir). Numunelerin bazıları doğal sirke, bazıları ise piyasadan farklı markalarda alınan sirkelerdir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.1’de verilmiştir.

Çizelge 4.1: pH ve asitlik değerleri.

Numune	Toplam Asitlik (mg/kg)	pH
SE1	15.08	2.9
SE2	13.12	2.8
SE3	8.85	2.6
SE4	8.92	2.6
SE5	9.97	2.5
SE6	10.35	2.5
SD1	10.2	2.9
SD2	12.15	3.0
SD3	4.72	3.6
SD4	12.22	3.0
SD5	4.27	3.2
SE7	10.95	2.8
SE8	10.87	2.5
SD6	1.95	3.7
SE9	11.1	2.7
SE10	11.1	2.8
SE11	11.1	2.8
SE12	12.07	2.6
SD7	7.87	2.9
SD8	1.28	3.9

SE13	6.75	3.3
SE14	8.17	3.2
SD9	5.17	3.1
SD10	9.67	3.4
SD11	3.67	3.9
SE15	9.3	2.9
SE16	10.27	2.9
SE17	10.87	3.1
SD12	3.0	3.5
SD13	5.55	3.2
SE18	7.42	3.2

Gerçekleştirilen ölçümler sonucunda toplam asitlik 1.28-15.08 (mg/kg), değişim aralığında, pH değeri ise 2.5-3.9 değişim aralığında tespit edilmiştir.

Doğal sirke ve endüstriyel olarak üretilen sirkelerin toplam asitlik ve pH değerlerinin minimum, maksimum ve ortalama verileri Çizelge 4.2’de verilmiştir.

Çizelge 4.2: *Sirke çeşitlerinin toplam asitlik ve pH değerleri.*

	Endüstriyel	Doğal	Endüstriyel	Doğal
	Toplam Asitlik	Toplam Asitlik	pH	pH
	(meq/kg)	(meq/kg)		
Elma Sirkesi				
Min.	8.85	4.27	2.5	2.9
Max.	15.08	12.22	2.9	3.6
Ort.	10.73	8.71	2.6	3.14
Std.	2.29	3.52	0.15	0.25
Üzüm Sirkesi	Toplam Asitlik	Toplam Asitlik	pH	pH
	(meq/kg)	(meq/kg)		
Min.	10.87	1.95	2.5	2.9
Max.	12.07	7.87	2.8	3.7
Ort.	11.19	4.91	2.7	3.3
Std	0.39	2.95	0.11	0.4
Alıç Sirkesi	Toplam Asitlik	Toplam Asitlik	pH	pH
	(meq/kg)	(meq/kg)		
Min.	6.75	1.28	3.2	3.1
Max.	8.17	5.17	3.3	3.9
Ort.	7.46	3.22	3.25	3.3
Std	0.71	1.94	0.05	0.4

Nar Sirkesi	Toplam Asitlik (meq/kg)	Toplam Asitlik (meq/kg)	pH	pH
Min.	9.3	3.67	2.8	3.1
Max.	10.27	9.67	2.9	3.9
Ort.	9.78	6.67	2.85	3.3
Std	0.48	3.0	0.05	0.25
Kuşburnu Sirkesi	Toplam Asitlik (meq/kg)	Toplam Asitlik (meq/kg)	pH	pH
Min.	7.42	3.0	3.1	3.2
Max.	10.87	5.59	3.2	3.5
Ort.	9.14	4.27	3.5	3.35
Std	1.72	1.27	0.05	0.15

Elde edilen sonuçları ülkemizde ve dünyada yapılan sonuçlarla kıyaslayacak olursak, Budak ve diğerleri (2010) üzüm ve elmadan üretilen sirkelerin fonksiyonel özellikleri ve bileşenleri üzerine yaptıkları çalışmada, asitlik değeri tartarik asit cinsinden ÜŞ (üzüm şarabı), ÜS (üzüm suyu), ÜC (üzüm cibre fermantasyon sonrası), örneklerinde sırasıyla %0.53, %0.62, %0.64 belirlemişlerdir. Bu çalışmada derin kültür ve yüzey kültür üzüm sirke örneklerindeki asitlik değerlerini sırasıyla %12.29 ve %8.59 tespit etmişlerdir. Üzüm cibre fermantasyonu sonunda pH 3.72, üzüm suyundaki pH 3.47, üzüm şarabındaki pH 3.91 iken derin kültür üzüm sirkesindeki pH 2.90 ve yüzey kültür üzüm sirkesindeki pH 2.87 olarak tespit etmişlerdir. Elma şarabının asitlik değeri ise %0.23, elma suyunun asitlik değeri % 0.19 olarak bulunmuştur. Sirke üretiminde fermantasyon aşamasında şeker azalarak ilk olarak etil alkolle sonrasında ise asetik asite çevrilmektedir. Elmadaki doğal asit harici asetik asit fermantasyonuyla meydana gelen asetik asit ortamda asitlik miktarını artırdığı bildirilmiştir. EŞ (elma şarabı), ES (elma suyu), YES (yüzey kültür elma sirkesi), DES (derin kültür elma sirkesi) örneklerinin pH değerleri 3.88, 4.30, 2.87, 3.16 tespit edilmiştir.

Gerbi ve diğerleri, 65 çeşit sirke örnekleriyle yaptıkları çalışmada şarap ve elma sirkeleri için toplam asitliği 5.4-6.6 g/100 mL aralığında farklılık gösterdiğini bildirmişlerdir. Sirke örnekleri için pH değerleri 2.63 ve 3.27 arasında değişkenlik göstermiştir. Gerbi ve diğerleri, 65 çeşit sirke örneklerindeki pH değerinin 2.36-3.0 aralığında değiştiğini bildirmişlerdir.

Ünal ve diğerleri (2007) yaptığı çalışmalarda Dimrit üzümleri kullanılarak üretilen sirkelerdeki toplam asitlikleri 4.14-6.59 g/100 mL ve pH değerlerini 2.68-2.85 aralığında değiştiğini tespit etmişlerdir.

4.2 Kuru madde ve Kül Sonuçları

Çizelge 4.3’de de görüldüğü gibi sirke örneklerinde kuru madde miktarı 7.47-10.479 g/L, kül miktarı 0.51-4.179 g/L arasında değişmektedir. Kuru madde ile ilgili (TS 1880 EN 13188) herhangi bir sınır bildirilmemiştir. Bir önceki standartta (TS 1880) ise üzüm sirkesi için kuru madde miktarın şeker haricinde en az 8 g/L olarak bildirilmiştir. Standarta göre SE6 numunenin kül miktarı uygun değildir fakat kuru madde miktarı uygundur. SE9 numunede de kül miktarı standartlara uygun fakat kuru madde miktarı uygunsuzdur. Bu iki numune hariç diğer numuneler standartlara uygundur.

Çizelge 4.3: *Sirke numunelerinin kuru madde ve kül miktarları.*

Numune	Kuru Madde (g/L)	Kül (g/L)
SE1	10.479	4
SE2	9,99	9,55
SE3	10,31	5,26
SE4	9.773	1,09
SE5	9.972	2,46
SE6	10,07	0,51
SD1	9.849	3,62
SD2	9.992	2,13
SD3	9,73	1,71
SD4	9.709	2,96
SD5	9.632	7,56
SE7	10.125	4,71
SE8	10.147	1,63
SD6	9.677	8,69
SE9	7,47	6,13
SE10	9.959	6,07
SE11	10.116	5,3
SE12	10.149	3,3
SD7	9.662	8,55
SD8	9.943	4,4
SE13	9.854	1,04
SE14	10,06	8,58
SD9	9.576	1,63
SD10	9.996	1,83
SD11	10.121	9,29
SE15	9.943	6,13
SE16	10.041	1,44
SE17	9.868	1,52
SD12	10.003	5,41
SD13	9.617	1,6
SE18	10.183	1,46

Çizelge 4.4: Doğal ve Endüstriyel sirke çeşitlerinin kuru madde ve kül değerleri ve genel değerlendirmesi.

	Genel	Doğal	Endüstriyel	Genel	Doğal	Endüstriyel
Elma Sirkesi	Kuru Madde (g/L)	Kuru Madde (g/L)	Kuru Madde (g/L)	Kül (g/L)	Kül (g/L)	Kül (g/L)
Min	9.682	9.773	9.632	0.51	0.51	1.71
Max	10.479	10.479	9.992	9.55	9.55	7.56
Ort	9.955	10.099	9.782	3.71	3.811	3.596
Std	0.248	0.125	0.232	2.648	2.089	3.033
Üzüm Sirkesi	Kuru Madde (g/L)	Kuru Madde (g/L)	Kuru Madde (g/L)	Kül (g/L)	Kül (g/L)	Kül (g/L)
Min	7.47	9.662	7.47	1.63	8.55	1.63
Max	10.149	9.677	10.149	8.69	8.69	6.13
Ort	9.663	9.669	9.661	5.547	8.62	4.523
Std	0.850	0.007	0.982	2.254	0.070	1.606
Alıç Sirkesi	Kuru Madde (g/L)	Kuru Madde (g/L)	Kuru Madde (g/L)	Kül (g/L)	Kül (g/L)	Kül (g/L)
Min	9.576	9.576	9.854	1.04	1.63	1.04
Max	10.06	9.943	10.06	8.58	4.4	8.58
Ort	9.858	9.759	9.957	3.912	3.015	4.81
Std	0.178	0.183	0.103	2.978	1.385	3.770
Nar Sirkesi	Kuru Madde (g/L)	Kuru Madde (g/L)	Kuru Madde (g/L)	Kül (g/L)	Kül (g/L)	Kül (g/L)
Min	9.943	9.996	9.943	1.44	1.83	1.44
Max	10.121	10.121	10.041	9.29	9.29	6.13
Ort	10.025	10.058	9.992	4.672	5.56	3.785
Std	0.065	0.062	0.049	3.239	3.730	2.345
Kuşburnu Sirkesi	Kuru Madde (g/L)	Kuru Madde (g/L)	Kuru Madde (g/L)	Kül (g/L)	Kül (g/L)	Kül (g/L)
Min	9.617	9.617	9.868	1.46	1.6	1.46
Max	10.183	10.003	10.183	5.41	5.41	1.52
Ort	9.918	9.81	10.025	2.497	3.505	1.49
Std	0.206	0.193	0.157	1.682	1.905	0.030

Akbaş ve Cabaroğlu (2010) yaptıkları çalışmada yaptıkları çalışmada kuru madde miktarları sirkelerin 1.95 g/L-17.25 g/L aralığında saptamışlardır. SE7 nolu örnek haricinde sirkeler için kuru madde miktarları 8.75g/L ile 17.25 g/L olarak değişkenlik gösterdiğini tespit etmişlerdir. Fakat SE7 nolu numunede bulunmuş olan değer (1.95 g/L) diğer numunelerle karşılaştırıldığında bariz şekilde düşüktür. SE7 nolu örnekteki kuru madde miktarının standartların dışında belirtilmiştir. Kılıç ve Şahin (1982) şarap sirkeleri ve kuru üzümdeki, kuru madde miktarlarını 7.28-18.08 g/L aralığında olduğunu tespit etmişlerdir.

Akbaş ve Cabaroğlu (2010) yaptıkları çalışmada sirkelerdeki kül miktarlarını 0.74 g/L-3.56 g/L arasında bulmuşlardır. Farklı çalışmalarda kül miktarının, üzüm sirkelerinde 1.63-4.19 g/L aralığında olduğu bildirilmişlerdir. Sirkede kül miktarı önceki sirke standardında en az 0.8 g/L olarak bildirilmiştir. Bu değere göre S12 nolu örnekte kül miktarının düşük olduğu ve standart dışı tespit edilmiştir. Kül miktarları diğer örneklerde ise 1.66-3.56 g/L aralığında normal sınırlarda olduğu bildirilmiştir.

Morales ve diğerleri (2001a) sirkeler için kuru madde miktarını 10.3 g/L-12.9 g/L aralığında bulduklarını bildirmişlerdir. Ünal ve diğerleri (2007) yaptıkları çalışma sonucunda elde edilen sirkelerde kuru madde miktarları hızlı yöntem kullanılarak 10.85-11.79 g/L ve yavaş yöntem kullanılarak 12.17-12.60 g/L aralığında bulmuşlardır. Sirke numunelerinin kuru madde miktarlarındaki farklılıklar istatistiksel olarak önem arz etmektedir ($p < 0.05$). Şahin ve diğerleri (1977) sirke örneklerindeki kül miktarlarının 1.57-2.15 g/L ve kül alkaliliğinin miktarlarını 21.5-38.0 me/L olarak tespit ettiklerini belirtmişlerdir. Ünal ve diğerleri (2007) denemelerden elde edilen sirkelerde sirke örnekleri için kül miktarı 1.70-1.79 g/L ve kül alkaliliğinin miktarını ise 21.0-28.5 me/L aralığında değiştiği tespit edilmiştir. Gerbi ve diğerleri (1998) şarap sirkesinde kül miktarını 2.03-2.61 g/L aralığında ve kül alkaliliğinin miktarını 17.51-23.33 me/L aralığında farklılık gösterdiğini bildirmişlerdir.

4.3 Ağır Metal ve Minarel Analiz Sonuçları

Yapılan bu çalışmada toplamda 31 farklı numunede 25 farklı element için tayin araştırması gerçekleştirildi. Aranılan elementler kurşun, kadmiyum, cıva, arsenik, alüminyum, magnezyum, baryum, mangan (manganez), bor, berilyum, kalsiyum, krom, bakır, demir, potasyum, lityum, sodyum, nikel, fosfor, selenyum, stronsiyum, tellür, titanyum, itriyum ve çinko'dur. Numunelerde arsenik, alüminyum, baryum, bakır, lityum, itriyum tespit edilmemiştir.

Yapılan çalışmada doğal ve endüstriyel olarak üretilen elma, üzüm, alıç, nar ve kuşburnu sirkelerinin verileri ortaya konulmuştur.

Numunelerde elde edilen element miktarları Çizelge 4.5’de gösterilmiştir.

Çizelge 4.5: Numunelere ait element miktarları (mg/kg).

Numune	Zn	Cu	Al	Fe	Ni	B	Mg	Te	Ar	P	Ca	Na	K
SE1	23.641	*	*	0.155	*	*	25.458	*	*	52.695	*	56.639	163.703
SE2	16.936	*	*	0.286	*	*	15.854	*	*	45.473	*	58.600	191.926
SE3	15.657	*	*	0.058	*	*	8.618	*	*	45.015	*	33.936	55.963
SE4	9.105	*	*	*	*	*	11.505	*	*	26.559	*	14.601	17.244
SE5	19.107	*	*	*	*	*	5.681	*	*	40.810	*	32.231	47.752
SE6	20.546	*	*	*	*	*	16.566	*	*	43.630	*	35.054	14.288
SD1	15.015	*	*	0.459	*	*	14.002	*	*	48.097	*	14.762	253.310
SD2	17.926	*	*	0.552	*	*	16.483	*	*	54.885	*	25.686	312.725
SD3	*	*	*	*	*	*	*	*	*	0.243	*	3.283	12.778
SD4	14.402	*	*	0.291	*	*	16.783	*	*	49.967	*	17.883	298.476
SD5	12.084	*	*	0.278	*	*	10.624	*	*	41.907	*	12.921	219.391
SE7	17.357	*	*	0.608	*	*	22.566	*	*	55.586	*	50.803	124.353
SE8	19.778	*	*	0.006	*	*	14.527	*	*	35.034	*	34.461	35.609
SD6	36.463	*	*	1.222	*	0.205	47.507	*	*	143.484	97.466	57.869	559.318
SE9	12.552	*	*	0.493	*	*	11.402	*	*	39.955	*	29.740	105.419
SE10	58.705	*	*	1.047	0.469	*	18.331	2.117	*	58.610	*	55.791	156.113
SE11	18.957	*	*	0.586	*	*	28.831	*	*	60.922	*	52.336	117.481
SE12	21.515	*	*	0.262	*	*	9.833	*	*	53.004	*	36.998	61.369
SD7	19.235	*	*	0.371	*	*	17.652	*	*	49.558	*	16.523	134.650
SD8	16.976	*	*	0.482	*	*	12.534	*	*	48.833	*	16.647	163.386
SE13	7.676	*	*	0.654	*	*	12.454	*	*	32.308	*	8.887	173.153
SE14	30.477	*	*	3.287	*	*	13.781	*	*	48.599	*	30.508	205.504
SD9	14.078	*	*	0.282	*	*	18.440	*	*	45.839	*	16.566	248.617
SD10	15.161	*	*	*	*	*	34.941	*	*	89.727	*	16.723	342.004
SD11	14.702	*	*	*	*	*	52.661*	*	*	53.001	53.861	17.357	309.499
SE15	17.953	*	*	0.711	*	*	19.983*	*	*	62.823	*	36.210	278.428
SE16	19.933	*	*	1.974	*	*	14.695*	*	*	51.668	*	33.506	187.293
SE17	17.088	*	*	0.716	*	*	38.225*	*	*	60.581	*	30.389	254.683
SD12	18.929	*	*	0.156	*	*	16.986*	*	*	56.725	*	21.314	242.002
SD13	12.178	*	*	0.243	*	*	17.463*	*	*	41.090	*	12.094	218.828
SE18	12.432	*	*	0.953	*	*	12.200	*	*	40.992	*	20.950	201.009

*: Tespit edilemedi.

Çizelge 4.5: (devamı) Numunelere ait element miktarı (mg/kg).

Numune	Be	Ba	Cd	Cr	Hg	Mn	Pb	Sc	Se	Sr	Li	Y	Ti
SE1	*	*	*	*	0.164	*	0.894	*	*	0.108	*	*	*
SE2	*	*	*	0.011	*	0.001	0.663	*	*	0.122	*	*	*
SE3	*	*	*	*	0.108	*	0.016	*	2.225	0.045	*	*	*
SE4	*	*	*	*	0.077	*	*	*	1.497	*	*	*	*
SE5	*	*	*	*	0.019	*	*	*	7.629	0.070	*	*	*
SE6	*	*	*	*	*	*	0.946	*	*	0.292	*	*	*
SD1	*	*	*	0.085	*	0.012	*	*	*	0.050	*	*	*
SD2	*	*	*	0.091	0.054	0.012	0.368	*	0.768	0.083	*	*	*
SD3	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
SD4	*	*	*	*	*	0.035	*	*	5.426	0.109	*	*	*
SD5	*	*	*	*	*	*	*	*	1.443	0.009	*	*	*
SE7	*	*	*	*	0.015	0.009	0.501	*	0.392	0.190	*	*	0.062
SE8	*	*	*	*	0.204	*	0.425	*	1.615	0.186	*	*	*
SD6	*	*	*	*	*	0.287	1.364	*	*	0.631	*	*	0.141
SE9	*	*	*	*	*	0.094	0.260	*	*	0.070	*	*	*
SE10	0.020	*	0.222	0.309	*	0.108	3.833	0.197	0.680	0.197	*	*	0.685
SE11	*	*	*	*	*	0.043	*	*	1.602	0.190	*	*	*
SE12	*	*	*	*	*	0.005	0.042	*	1.780	0.169	*	*	*
SD7	*	*	*	*	*	0.170	*	*	0.856	0.098	*	*	*
SD8	*	*	*	*	0.029	*	*	*	1.921	0.084	*	*	*
SE13	*	*	*	0.285	*	0.011	*	*	1.477	0.084	*	*	*
SE14	*	*	*	*	*	0.061	*	*	3.131	0.144	*	*	*
SD9	*	*	*	*	*	0.034	*	*	*	0.200	*	*	*
SD10	*	*	*	*	*	0.198	*	*	2.758	0.024	*	*	*
SD11	*	*	*	*	*	0.711	0.053	*	3.600	0.539	*	*	*
SE15	*	*	*	*	*	0.133	0.163	*	0.478	0.241	*	*	*
SE16	*	*	*	*	*	0.035	0.320	*	*	0.230	*	*	*
SE17	*	*	*	*	*	0.418	*	*	*	0.440	*	*	*
SD12	*	*	*	*	*	0.021	*	*	2.855	0.237	*	*	*
SD13	*	*	*	*	*	0.048	*	*	0.977	0.180	*	*	*
SE18	*	*	*	*	*	0.014	*	*	4.081	0.128	*	*	*

*: Tespit edilemedi.

Çizelge 4.5 incelendiğinde bazı elementler eser miktarlarda, bazıları elementler ise tespit edilememiştir.

Yapılan çalışma sonucunda elde edilen veriler doğrultusunda elma, üzüm, alıç, nar, kuşburnu sirkelerinin ve genel sirke örneklerinin ortalama element değerleri Çizelge 4.6’ da aşağıdaki gibi çıkartılmıştır.

Çizelge 4.6: *Sirke çeşitlerinin ortalama element miktarları.*

Element	Elma Sirkesi (mg/kg)	Üzüm Sirkesi (mg/kg)	Alıç Sirkesi (mg/kg)	Nar Sirkesi (mg/kg)	Kuşburnu Sirkesi (mg/kg)	Numune sirkelerin hepsi (mg/kg)
Pb	0.262	0.803	*	0.134	*	0.635
Sr	0.081	0.216	0.128	0.258	0.246	0.166
Mn	0.005	0.089	0.081	0.269	0.125	0.079
Se	1.726	0.866	1.632	1.709	1.978	2.869
Zn	16.442	25.570	16.351	16.937	15.157	18.885
Fe	0.189	0.284	1.176	0.671	0.517	0.520
Mg	12.870	21.331	14.302	30.57	21.218	14.685
P	40.843	62.019	43.895	64.605	49.847	49.445
Na	27.781	41.815	18.152	25.949	21.187	29.073
K	144.323	161.789	197.665	279.306	229.131	184.073

*: *Tespit edilemedi.*

Yapılan çalışma incelendiğinde en yüksek değerlerin görüldüğü elementler Zn, Mg, P, Na, K’dır. Pb, Sr, Mn, Fe en düşük değerlerin görüldüğü elementlerdir. Pb element değeri üzüm sirkesinde en fazla iken alıç ve kuşburnu sirkelerinde tespit edilmemiştir. Sr element değeri en fazla nar sirkesinde görülürken elma sirkesinde en azdır. Mn element değeri en fazla nar sirkesinde görülürken elma sirkesinde yok denecek kadar azdır. Se element değeri en fazla kuşburnu sirkesinde tespit edilmişken alıç sirkesinde en azdır. Zn element değeri en fazla üzüm sirkesinde olmasına rağmen diğer sirkelerdeki değerler birbirine oldukça yakındır. Fe element değeri alıç sirkesinde genel sirke ortalamasından bile oldukça fazla olmasına karşın elma sirkesinde en azdır. Mg element değeri nar sirkesinde genel sirke ortalamasının yaklaşık 2 katı, üzüm ve kuşburnu değerleri yaklaşık aynı, en az ise elma sirkesindedir. P element değeri nar ve üzüm sirkelerinde genel sirke ortalamasından bile daha fazla iken en az elma

sirkesinde. Na element değeri en fazla üzüm sirkesinde iken en az alıç sirkesinde tespit edilmiştir. K element değeri nar sirkesinde genel sirke değerinden en fazla olarak tespit edilirken elma sirkesinde en azdır.

Doğal ve endüstriyel sirkelerin bazı elementlerin değerlendirmesi Çizelge 4.7 ve 4.8’de belirtildiği gibidir.

Çizelge 4.7: *Elma, üzüm ve alıç sirkelerindeki bazı elementlerin miktarlarının karşılaştırılması.*

Element	ELMA SİRKESİ		ÜZÜM SİRKESİ		ALİÇ SİRKESİ	
	Endüstriyel (mg/kg)	Doğal (mg/kg)	Endüstriyel (mg/kg)	Doğal (mg/kg)	Endüstriyel (mg/kg)	Doğal (mg/kg)
Pb	0.419	0.073	0.843	0.682	*	*
Sr	0.106	0.050	0.167	0.364	0.114	0.520
Mn	*	0.012	0.043	0.228	0.036	0.017
Se	1.892	1.527	0.032	*	2.304	0.960
Zn	17.499	11.885	24.811	27.849	19.077	15.527
Fe	0.083	0.316	0.50	0.796	1.970	0.382
Mg	13.947	11.578	17.582	14.138	13.118	15.487
P	42.364	39.020	50.518	96.521	40.453	47.336
Na	38.510	14.907	43.355	37.196	19.697	16.606
K	81.813	219.336	100.057	346.984	189.328	206.001

*: Tespit edilemedi.

Çizelge 4.8: *Nar ve kuşburnu sirkelerindeki bazı elementlerin miktarlarının karşılaştırılması*

Element	NAR SİRKESİ		KUŞBURNU SİRKESİ	
	Endüstriyel (mg/kg)	Doğal (mg/kg)	Endüstriyel (mg/kg)	Doğal (mg/kg)
Pb	0.241	0.026	*	*
Sr	0.235	0.281	0.208	0.284
Mn	0.084	0.454	0.216	0.034
Se	0.239	3.179	2.040	1.916
Zn	18.943	14.931	14.76	15.553
Fe	1.342	*	0.834	0.199
Mg	17.339	43.801	25.212	17.224
P	57.245	71.364	50.786	48.907
Na	34.858	17.04	25.669	16.704
K	232.860	325.751	227.846	230.415

*: Tespit edilemedi.

Çizelge 4.7 ve 4.8 incelendiği zaman elma ,üzüm ve nar endüstriyel sirkelerindeki Pb element değeri, doğal sirkelere göre daha yüksektir. Alıç

ve kuşburnu sirkelerinde Pb element değeri bulunmamıştır. Sr element değeri doğal ve endüstriyel sirkelerde çizelgedeki gibi değişkenlik göstermektedir. Mn element değeri endüstriyel elma sirkesinde bulunmazken, en fazla doğal nar sirkesinde tespit edilmiştir. Se element değeri doğal üzüm sirkesinde bulunmazken, doğal nar sirkesinde en fazla olarak tespit edilmiştir. Zn element değeri en fazla doğal üzüm sirkesinde tespit edilirken, en az doğal elma sirkesinde görülmüştür. Fe elementi doğal nar sirkesinde bulunmazken en fazla endüstriyel alıç sirkesinde tespit edilmiştir. Mg element değeri en fazla doğal nar sirkesinde tespit edilirken en az doğal elma sirkesinde görülmüştür. P elementi en fazla doğal üzüm sirkesinde, en az da doğal elma sirkesinde tespit edilmiştir. Na element değeri bütün sirke çeşitlerinde en fazla endüstriyel üretilen sirkelerde tespit edilmiştir. K elementi en fazla doğal üzüm sirkesinde tespit edilirken en az endüstriyel elma sirkesinde görülmüştür.

Ülkemizde ve dünyada yapılan diğer çalışmalar incelendiğinde, Türk Gıda Kodeksi Yönetmeliğinde “Gıda Maddelerindeki Belirli Bulaşanların Maksimum Seviyelerinin Belirlenmesi” hakkındaki tebliğinde, sirkelerdeki maksimum bulunması gereken sınır-lardaki, bakır+çinko için 10 mg/L, arsenik için 1 mg/L, kurşun için 1 mg/L ve demir için 10 mg/L verilmiştir (Anonim, 2002a).

Akbaş (2008) Sirke örneklerinde demir mikatarları 1.95 mg/L-10.50 mg/L aralığında bulmuşlardır. Yalnızca 1 örnekte (S1) demir miktarı ilgili tebliğde belirtilen üst sınır olan 10 mg/L'nin çok az üzerinde tespit edilmiştir. Diğer numunelerde tespit edilen değerler ilgili tebliğe uygun bulunmuştur. Sirke numunelerinin çinko miktarları 0.05-0.67 mg/L ve bakır miktarları 0-0.35 mg/L aralığında tespit etmişleridir. Çinko ve bakırın toplam miktarları 0.15 mg/L ile 0.82 mg/L aralığında değiştiğini görmüşlerdir. Bütün numunelere ait değerlerde maksimum limitin (10 mg/L) oldukça altında olup ilgili tebliğe uygunluk gösterdiği tespit edilmiştir. Numunelerin arsenik miktarları (0.0009-0.0157 mg/L) ve kurşun miktarları da (0.013-0.265 mg/L) aralığında değişim gösterdiği bulunmuştur.

Analizlerini yaptığım sirke numunelerinde kurşun ile arsenik miktarları ilgili tebliğde belirtilmiş üst sınırların (1 mg/L) altında olup tebliğe uygun olduğu bildirilmiştir. Yaptığım çalışmada çinko miktarı tebliğin limitlerinin üzerinde tespit edilirken, diğer elementler tebliğe uygundur.

Tekin (2014) üzüm ve elma sirkelerinde indüktif eşleşme plazma-kütle spektrometresi ile çalışılan ağır metallere ait ölçümler sonucunda, üzüm sirkesi örneklerinin tamamında kadmiyum, kalay ve civa miktarları ölçüm limitinin altında belirtilmiştir. Acosta ve diğerleri (1993) tarafından atomik absorpsiyon spektrometresi ile yapılan çalışmada, or-

talama olarak kadmiyum miktarı şarap sirkesinde 0.035 ppm, alkol sirkesinde ise 0.014 ppm olarak belirlemişlerdir. Akpınar ve Bayızıt (2010) tarafından indüktif eşleşmiş optik-plazma emisyon spektrometresi ile yapılan çalışmada, şarap sirkelerinde kalay miktarı ortalama 0.46 mg/L olarak belirlemiş, kadmiyum tespit etmemiştir. Sae-Dehkorki ve diğerleri (2012) tarafından İran'da ürettiği çeşitli sirkelerde ağır metal seviyeleri Hızlı Suyurma Potansiyometre (SCP) yöntemiyle belirlenmiş, beyaz üzüm sirkelerinde kadmiyum miktarı 0-59.27, kırmızı üzüm sirkelerinde ise 0-51.12 mg/L aralığında bulmuştur. Üzüm sirkelerinin numunelerinde bakır miktarı sadece iki örnek-te 129.5 µg/L ve 945.6 µg/L olarak saptamış, diğer üzüm sirkesi örneklerinde ölçüm limitinin altında kaldığını tespit etmişlerdir. Çinko miktarı ise beş örnekte ölçüm limitinin altında kalırken diğer yedi örnekte 144.6 µg/L ile 626.7 µg/L aralığında saptanmıştır. Guerrero ve diğerleri (1996) tarafından yapılan çalışmada, yavaş yöntem ile üretilmiş olan 22 adet şarap sirkesi örneğinde ortalama olarak bakır miktarı 1.40 mg/L, çinko miktarı ise 5 mg/L olarak saptamıştır. Aras (2006) tarafından sirke örneklerinde indüktif eşleşmiş optik-plazma emisyon spektrometresiyle yapılan çalışmada, ortalama olarak çinko miktarı 0.60 mg/100g olarak belirlenmiştir Navarro-Alarcon ve diğerleri (2007) tarafından yapılan çalışmada; şarap sirkesi örneklerinde ortalama olarak çinko miktarı ise 0.72 µg/L, bakır miktarı 0.32 µg/L olarak belirlenmiştir. Saei-Dehkordi ve diğerleri (2012) tarafından yapılan çalışmada; beyaz üzüm sirkesi numunelerinde ortalama bakır miktarlarını 117.36 ng/mL, çinko miktarını 210.90 ng/ml, kırmızı üzüm sirkesi numunelerinde çinko miktarını 619.22 ng/ml, bakır miktarını 153.83 ng/ml aralığında tespit etmişlerdir. Tekin (2014) yaptığı çalışmada üzüm sirkesi örneklerinden elde edilen bakır ve çinko miktarı bulguları Guerrero (1996) Navarro-Alarcon ve diğerleri (2007) ve Aras (2006)'ın bulgularından düşük olup, Saei-Dehkordi ve diğerleri (2012)'nin bulgularından yüksek bulunmuştur. Üzüm sirkesi örneklerinde arsenik miktarı 2.9 µg/L ile 134.42 µg/L arasında değişkenlik gösterirken, sadece bir örnekte ölçüm limitinin altında saptamıştır. Guerrero ve diğerleri (1996) tarafından yapılan çalışmada, şarap sirkesinde arsenik miktarı ortalama değeri 0.0082 mg/L olarak belirlemiştir. Elibol, (2009) tarafından ülkemizde üretilen üzüm sirkelerinde indüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometresi ile yapılan çalışmada numunelerin arsenik miktarı ortalama olarak 0.012 mg/kg olarak belirlemiştir. Tekin (2014) yaptığı çalışmada üzüm sirkesi örneklerinden elde edilen arsenik miktarı; Guerrero (1996), Akbaş (2008) ve Elibol (2009)'un bulgularından yüksek bulunmuştur. Örneklerin kurşun miktarı sadece dört örnekte tespit edilmiş olup, 15.6 µg/L ile 48.4 µg/L arasında değişkenlik göstermiştir. Acosta ve diğerleri (1993) tarafından atomik absorpsiyon spektrometresi ile yapılan çalışmada, kurşun miktarı şarap sirkesinde ortalama olarak

0.67 ppm, alkol sirkesinde ise ortalama olarak 0.52 ppm tespit edilmiştir. Ndung'u ve diğerleri (2004) tarafından 4 farklı şarap sirkesi ve 52 farklı balzamik sirkede yapılan çalışmada; kurşun konsantrasyonunu şarap sirkelerinde ise 36-50 µg/L, balzamik sirkelerde ise 15-307 µg/L, aralığında olduğu saptanmıştır. Akpınar-Bayazıt ve diğerleri (2010) tarafından indüktif eşleşmiş optik-plazma emisyon spektrometresi ile yapılan çalışmada, şarap sirkelerinde kurşun miktarı ortalama olarak 0.02 mg/L belirlenmiştir. Saei-Dehkordi ve diğerleri (2012) tarafından yapılan çalışmada, kırmızı üzüm sirke numunlerinde 57.961 ng/mL, beyaz üzüm sirkesi örneklerinde ise ortalama olarak kurşun miktarı 27.306 ng/mL saptanmıştır. Elibol (2009) tarafından Türkiye'de üretilmiş üzüm sirkelerinde indüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometre-siyle yapılan çalışmada, örneklerde kurşun tespit edilememiştir. Bu çalışmada üzüm sirkesi örneklerinden elde edilen kurşun miktarı bulguları, Acosta ve diğerleri (1993), Ndung'u ve diğerleri (2004), Akbaş (2008) ve Akpınar-Bayazıt ve diğerleri (2010)'ın bulgularından düşük olup, Saei-Dehkordi ve diğerleri (2012) bulgularından yüksek bulunmuştur. Üzüm sirkesi örneklerinin demir düzeyleri 681.88 µg/L ile 9714.35 µg/L aralığında belirlenmiştir. Guerrero ve diğerleri (1996) tarafından yapılan çalışmada; şarap sirkesinde demir miktarı ortalama olarak 17.7 mg/L olarak saptanmıştır. Aras (2006) tarafından sirke numunelerinde indüktif eşleşmiş optik-plazma emisyon spektrometresiyle yapılan çalışmada, ortalama olarak demir miktarı 5.55 mg/100 g olarak belirlenmiştir. Akpınar-Bayazıt ve diğerleri (2010) tarafından indüktif eşleşmiş optik-plazma emisyon spektrometresi ile yapılan çalışmada, şarap sirkelerinde demir miktarı ortalama olarak 4.25 mg/L belirlemiştir. Elibol (2009) tarafından indüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometresi (ICP-MS) ile yapılan çalışmada, üzüm sirkesi numunelerinde demir miktarı 2.750 mg/kg belirlenmiştir. Tekin (2014) yaptığı çalışmada üzüm sirkesi örneklerinden elde edilen demir miktarı bulguları; Guerrero ve diğerleri (1996), Aras (2006), Akbaş (2008) ve Akpınar-Bayazıt ve diğerleri (2010)'ın bulgularından düşük olup, Elibol (2009)'un bulgularından yüksek bulunmuştur.

Yaptığım çalışmada üzüm sirkelerinde kadmiyum miktarı bir tane üzüm sirkesi numunesinde 0.222 µg/L olarak tespit edildi, diğer numunelerde bulunmadı. Yaptığım çalışmada numunelerde kalay, bakır ve arsenik miktarı tespit edilmezken, çinko miktarı üzüm sirkesinde ortalama olarak 25.570 µg/L, diğer sirke örneklerinde Çizelge 4.7'de belirtildiği gibidir. Kurşun miktarı ortalama olarak doğal üzüm sirkesinde 0.682 µg/L, endüstriyel üzüm sirkesinde 0.843 µg/L, demir miktarı ortalama olarak doğal üzüm sirkesinde 0.796 µg/L, endüstriyel üzüm sirkesinde 0.50 µg/L olarak tespit edilmiştir. Diğer numunelerdeki miktarlar Çizelge 4.8'deki gibidir.

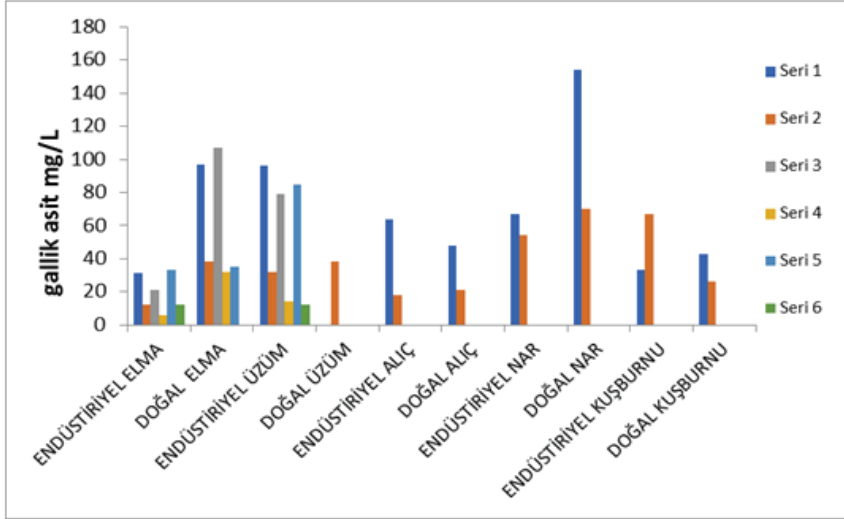
Elma sirkesi örneklerinin tamamında kadmiyum, kalay ve civa miktarları ölçüm limiti-nin altında saptanmıştır . Acosta ve diğerleri (1993) tarafından yapılan çalışmada, elma sirkesinde kadmiyum miktarı ortalama olarak 0.022 ppm tespit edilmiştir. Akpınar- Bayazit ve diğerleri (2010) tarafından indüktif eşleşmiş optik-plazma emisyon spektrometresi ile yapılan çalışmada, elma sirkelerinde kadmiyum miktarı ise ortalama olarak 0.01 mg/L, kalay miktarını ortalama olarak 0.48 mg/L tespit edilmiştir. Saei- Dehkordi ve diğerleri (2012) tarafından yapılan çalışmada, elma sirkesi numunelerinde kadmiyum miktarı 0-69.7 ng/mL arasında belirlenmiştir. Elma sirkesi örneklerinde bakır miktarı sadece iki örnekte 19.12245 µg/L ve 965.32 µg/L olarak saptanmış, diğer elma sirkesi örneklerinde ölçüm limitinin altında kalmıştır. Çinko miktarı ise dört örnekte ölçüm limitinin altında kalırken diğer dört örnekte 134.6 µg/L ile 1205.72 µg/L arasında saptanmıştır. Akpınar-Bayazit ve diğerleri (2010) tarafından indüktif eşleşmiş optik plazma emisyon spektrometresi ile yapılan çalışmada, elma sirkele- rinde çinko ise tespit edilememiş, ortalama bakır miktarı 0.03 mg/L belirlenmiştir Sa-ei-Dehkordi ve diğerleri (2012) tarafından yapılan çalışmada; elma sirkelerinde ortalama çinko miktarı ise 470.12 ng/mL, bakır miktarı 301.28 ng/mL saptanmıştır. Tekin (2014) yaptığı çalışmada elma sirkesi örneklerinden elde edilen bakır ve çinko miktarı bulguları, Akpınar- Bayazit ve diğerleri (2010) ve Saei-Dehkordi ve diğerleri (2012)'nin bulgularından yüksek bulunmuştur. Arsenik miktarı ise dört örnekte ölçüm limitinin altında kalırken diğer dört örnekte 8 µg/L ile 120.1 µg/L aralığında saptanmıştır. Yaptığım çalışmada elma sirkelerinde kalay, bakır ve arsenik miktarı tespit edilemedi. Çinko miktarı ise doğal elma sirkelerinde 11.885 µg/L, endüstriyel elma sirkelerinde ise 17.499 µg/L olarak tespit edildi. Cıva miktarı ise doğal elma sirkesi numunelerinin bir tanesinde 0.054 µg/L tespit edilirken, endüstriyel elma sirkelerinin 4 adetinde 0.019-0.164 µg/L aralığında tespit edildi. Örneklerin kurşun miktarı sadece iki örnekte tespit edilmiş olup; 22.8 µg/L ile 73.8 µg/L olarak belirlenmiştir. Acosta ve diğerleri (1993) tarafından yapılan çalışmada, elma sirkesinde kurşun miktarı ortalama olarak 0.44 ppm tespit edilmiştir. Akpınar-Bayazit ve diğerleri (2010) tarafından yapılan çalışmada, elma sirkelerinde ortalama kurşun miktarını 0.01 mg/L tespit edilmiştir. Saei-Dehkordi ve diğerleri (2012) tarafından yapılan çalışmada, elma sirkesi numunelerinde ortalama kurşun miktarı 47.183 ng/mL saptanmıştır. Tekin (2014) çalışmada elma sirkesi örneklerinden elde edilen kurşun miktarı bulguları, Acosta ve diğerleri (1993) ve Saei-Dehkordi ve diğerleri (2012)'nin bulgularından düşük olup, Akpınar-Bayazit ve diğerleri (2010)'ın bulguları ile benzerlik göstermektedir. Elma sirkesi örneklerinin demir düzeyleri 401.31 µg/L ile 4290.297 µg/L aralığında belirlenmiştir. Akpınar-Bayazit ve diğerleri (2010) tarafından yapılan çalışmada, elma sirkelerinde ortalama demir miktarı 1.31 mg/L tespit

edilmiştir. Tekin (2014) yaptığı çalışmada elma sirkesi örneklerinden elde edilen demir miktarı bulguları Akpınar-Bayızıt ve diğerleri (2010)'ın bulgularından yüksek bulunmuştur.

Yaptığım çalışmada doğal elma sirkelerindeki ortalama kurşun miktarı 0.073 µg/L, endüstriyel elma sirkelerinde 0.419 µg/L iken demir miktarı doğal elma sirkelerinde ortalama 0.316 µg/L, endüstriyel elma sirkelerinde ise ortalama 0.083 µg/L olarak tespit edilmiştir. Diğer sirke örneklerindeki miktarlar Çizelge 4.8'deki gibidir.

4.4 Toplam Fenol Analiz Sonuçları

Doğal ve endüstriyel elma, üzüm, alıç, nar ve kuşburnu sirke örneklerinin fenol içeriğini belirlemek için gallik asit standart olarak kullanıldı. Farklı konsantrasyonda standartların absorbanları okutulurken gallik asit standart grafiği oluşturuldu (Şekil 4.1).



Şekil 4.1: Doğal ve endüstriyel sirkelerin gallik asit hesabıyla fenol içerikleri (mg/L).

Sirkelerdeki fenollik madde miktarı 60-1540 mg/L arasında farklılık gösterdiğini tespit ettim. Doğal sirkelerdeki fenol miktarı 210-1540 mg/L arasında değişmekte iken endüstriyel sirkelerde 60-960 mg/L arasında değişmektedir. Doğal sirkelerdeki fenolik madde miktarını büyükten küçüğe doğru sıralarsak;

Nar>Elma>Üzüm>Alıç>Kuşburnu

Endüstriyel sirkelerdeki fenolik madde miktarını büyükten küçüğe doğru sıralarsak;

Üzüm>Nar>Alıç>Kuşburnu>Elma şeklindedir.

En düşük fenolik madde endüstriyel elma sirkelerinde tespit edilmiştir. En fazla fenolik madde ise doğal nar sirkesinde ölçülmüştür. Ölçülen sonuçlar literatürdeki çalışmalar ile uyum içindedir. Fakat sirke çeşitlerine göre değişkenlik göstermektedir. Sirkeler için duyuusal özellikler haricinde toplam fenolik madde, antioksidan aktivite ve toplam asitlik değerlerindeki farklılıklar, sirke üretimde kullanılan üretim yöntemi ve hammaddeye göre değişkenlik gösterebilir (Natere ve diğerleri, 2003; Budak ve diğerleri, 2010; Ubede ve diğerleri 2011; Bakır ve diğerleri 2016). Starter kültür inokülasyonu ile üretilen sirkelere göre doğal alkol fermantasyonu ile üretilen sirkelerin, daha yüksek antioksidan aktiviteye sahip olduğu belirtilmektedir (Ubede ve diğerleri 2011). Şengün ve Kılıç (2019) yaptıkları çalışmada ülkemizdeki ticari ve geleneksel olarak farklı çeşitlerde üretilen sirkelerde (Endüstriyel olarak üretilen nar sirkesi, üzüm sirkesi, limon sirkesi, elma sirkesi, vişne sirkesi ve geleneksel olarak üretilen nar sirkesi, alıç sirkesi, elma sirkesi, üzüm sirkesi, elma limon sirkesi, enginar sirkesi en yüksek toplam fenolik madde (2228.79 mg GAE/L), antiradikal aktivite (DPPH) (%89.53) ve toplam flavonoid (349.05 mg kateşin/L) değerlerinin geleneksel üzüm sirkelerinde olduğunu belirtmişlerdir. (Öztürk ve diğerleri, 2015). Tatlı patates sirkesinde DPPH serbest radikal giderme aktivitesi ve toplam fenolik madde içeriği sırasıyla 327.14 mg GAE/L ve %67.63 iken pirinç sirkesinde %6.72 ve 24.73 mg GAE/L, ilaveten pirinç sirkесinin daha yüksek asitliğe ve aromaya sahip olduğunu belirlemişlerdir (Chun ve diğerleri 2014).

Katalinic ve diğerleri (2004) toplam fenolik bileşiklerin beyaz şaraplarda, kırmızı şaraplara göre (2674.5 mg/L) daha düşük seviyelerde olduğunu tespit etmişlerdir. Shahidi ve Nazck (1995) kırmızı şaraplarda 1000–4000 mg/L, beyaz şaraplarda toplam fenolik bileşiklerin 50–2000 mg/L aralığında bulmuşlardır. Soleas kırmızı şaraplar için toplam fenolik bileşik içeriğini galik asit cinsinden 6500 mg/L, Bosanek ve diğerleri (1996) ise kırmızı şaraplar için 3630 mg/L olarak belirlendiğini bildirmektedirler. Middleton ve diğerleri (2000) şarap ve üzümde özellikle flavonoller ile flavanollerin önem arz eden flavonoidler olduklarını belirtmişlerdir. Condelli ve diğerleri (2006) şaraplarda bulunan toplam fenolik madde içeriğini 2500–3600 mg/L, Fukui ve diğerleri (2002) ise 50–400 mg/L aralığında tespit etmişlerdir. Li ve diğerleri (2009) yaptığı çalışmadaki, toplam fenolik bileşik miktarları kırmızı şaraplarda 1402–3130 mg/L arasında (ortalama 2068 mg/L) tespit edilmiştir. Kelebek ve diğerleri (2006)'nın çalışmalarında toplam fenol konsantrasyonunu Boğazkere şarabında, Öküzgözü şarabında bulunan değerden önemli ölçüde daha yüksek olduğu bildirilmiştir. Rastija ve diğerleri (2009) yapmış olduğu çalışmada toplam fenolik bileşik içeriğini kırmızı şaraplar için 1156 mg/L, 2619 mg/L (ortalama 1665 mg/L) aralığında farklılık göster-

di-ğini bildirmişlerdir. Singleton ve Noble (1976) kalite sek kırmızı şaraplarda toplam fenol miktarının gallik asit türünden 1.4 g/L ve daha üzerinde olması gerektiğini belirtmişlerdir.

Andlauer ve diğerleri (2000) toplam fenolik madde miktarı için asetifikasyon süreci-nin azalmasında neden olduğunu bildirmişleridir. Üretmiş oldukları kırmızı şarap, be-yaz şarap ve elma sirkelerinde yapmış oldukları analiz neticesinde sirkelerin toplam polifenol miktarlarında azalış gerçekleştiğini tespit etmişleridir. En çok azalışın % 40'lık bir azalışla elma sirkesinde gerçekleştiğini, en az azalışın, sırasıyla, %13 ve %8 ile kırmızı şarap ve beyaz şarap sirkesinde gerçekleştiğini belirtmişlerdir. Güzel-Seydim ve Budak (2010a) endüstriyel ve geleneksel yöntemle ürettikleri üzüm şarabı, üzüm suyu, sirkelerinde toplam fenolik madde miktarlarını belirlemişlerdir. Kırmızı şarap ve üzüm suyunda toplam fenolik madde miktarı sırasıyla, 3192.33 mg/L ve 1493.66 mg/L olarak bulunmuş; kırmızı şaraptaki fenolik madde miktarının beyaz şaraba göre çok fazla olduğunu belirtmişlerdir. Endüstriyel ve geleneksel yöntemle ürettikleri üzüm sirkelerinde toplam polifenol miktarının üzüm suyu ve şarapta bul-dukları değerlerden 2690 mg/L ve 2461 mg/L'ye düştüğünü bildirmişlerdir. Endüstriyel ve geleneksel olarak iki değişik yöntemle üretmiş oldukları sirkeler için aynı şekilde antioksidan aktivitenin de azaldığını gözlemlemişlerdir. Budak ve diğerleri (2014) toplam polifenol miktarlarını sherry sirkesi için 200-1000 mg/L, üzüm sirkesinde 2000-3000 mg/L ve elma sirkesi için 400-1000 mg/L arasında değiştiğini bildirmişlerdir.

Tesyafe ve diğerleri (2004) sirkelerde toplam fenol miktarının 425 mg/L ve 697 mg/L aralığında farklılık gösterdiğini; Morales ve diğerleri (1998) 399-414 mg/L aralığında farklılık gösterdiğini bildirmişlerdir. Sirkeler için toplam fenol bileşikleri miktarının gallik asit cinsinden Ünal (2007) yaptığı çalışmada 423 mg/L-499.90 mg/L aralığında olduğunu tespit etmişlerdir. Depolama ve yıllandırma şartlarına bağlı olarak sirkede fenolik madde miktarı değişkenlik göstermektedir (Samanidou ve diğerleri, 2001).

İçli (2017) yaptığı çalışmada elma ekşileri için en düşük toplam fenolik bileşik içeri-ğini 1.12 mg GAE/g, en yüksek ise 3.75 mg GAE/g olarak tespit etmiştir. Dondurularak kurutulmuş taze elma suyu ortalama fenolik madde 5.85 (mg GAE/g), dondurularak kurutulmuş ticari elma suyunda 1.90 (mg GAE/g) olarak bildirilmiştir (Beh ve diğerleri, 2012). İçli ve diğerleri (2016) Çekirdeksiz sultani üzümde ortalama olarak toplam fenolik madde 0.68 (mg GAE/g) tespit edilmiştir.

Çoklar ve Akbulut (2016) yaptıkları çalışmada üç farklı çözücü ile ekstrakte edilmiş alıç meyvesinde toplam fenolik madde içeri-ğini ince-

lemiştir. En fazla toplam fenolik madde içeriği 1245.3 (mg GAE/g) kuru ağırlık ile metanol-su karışımında ,sonrasında 1018.8 (mg GAE/g) kuru ağırlık ve 483.7 (mg GAE/g) kuru ağırlık ile me-tanol su ekstraksiyonlarının izlediğini bildirmişlerdir. Toplam fenolik madde miktarının incelendiği farklı alıç türlerinin meyvesinde olan araştırmalarda farklı sonuçlar elde edildiği görülmüştür. Örneğin Çalışkan ve diğerleri (2012) 15 farklı alıç çeşidini meto-nol ekstraksiyonunda toplam fenolik madde içeriğini 26.6-57.1 (mg GAE/g) arasında kuru ağırlık olarak bildirmişlerdir. Ercisli ve diğerleri (2015) aseton:su:asetik asit ka-rışımı ile ekstrakte edilmiş 18 değişik alıç çeşidi için toplam fenolik içeriği 660-3460 mg GAE/100 g taze ağırlık olarak bildirmişlerdir. Alıç çeşidi, ekstraksiyon yöntemi ve olgunluk düzeyi gibi pek çok etkenden dolayı toplam fenolik madde miktarı de-ğişkenlik göstermektedir.

Aydemir (2012) kuşburnu bitkisinin biyoaktif kompozisyonu üzerine yaptığı çalışma sonucunda toplam fenolik madde miktarı yönteminde yaprak ve dal kısımlarının me-tanollü ekstraktlarının toplam fenolik madde içerikleri meyve ve çekirdek kısımların-dan daha yüksek bulmuştur. Dal kısımlarının metanollü ekstraktları, yaprak kısımla-rından biraz daha fazla fenolik madde içerdiğini tespit etmiştir. Ayrıca çekirdek kısımlarının da meyve kısımlarına göre fazla fenolik madde içerdiği belirlemiştir. Dal kısımları arasında 1DM numunesi (468 µg GAE /mL) en fazla fenolik madde içeriği-ne sahip olduğunu bulmuştur. Yaprak kısımları arasında ise en yüksek fenolik madde içeriği ZYM numunesinde (463 µg GAE /mL) belirlenmiştir. Dal, yaprak, meyve ve çekirdek kısımlarının sulu ekstraktları ile yapılan toplam fenolik madde miktarı analiz-lerinde dal ve yaprak kısımlarının meyve ve çekirdek kısımlarından daha fazla fenolik madde içerdiği tespit edilmiştir.

Fenolik bileşiklerin, bitki materyallerine antioksidan aktivite özelliklerini kazandıran en önemli fitokimyasallar olduğu düşünülmektedir (Pizzale ve diğerleri, 2002; Fattahi ve diğerleri, 2012). Gao ve diğerleri (2000) tarafından kuşburnu meyvesinde temel olarak bulunan fenolik bileşiklerin başında hidrokisisinamik asit, kateşin, kuersetin ve kamferolün geldiği belirtilmiştir. Hvattum (2002) yaptığı kuşburnu meyvelerindeki fenolik bileşiklerin saptanması konusundaki çalışma sonucunda çeşitli quersetin gli-kozitleri, siyanidin-3-O-glikozit, aglikonlar olarak kateşin ve kuersetin belirlemiştir. Nadpal ve diğerleri (2016) tarafından yürütülen bir araştırmada Rosa canina türüne ait kuşburnu meyvesinden hazırlanan su ekstresinde; kuersetin 40.4 mg/kg, gallik asit 11.3 mg/kg, protokateşuik asit 9.79 mg/kg, kateşin 7.83 mg/kg, kuersetin-3-glukozit 2.54 mg/kg, epikateşin 2.35 mg/kg olarak, metanol ekstresinde ise kuersetin 95.2 mg/kg, kuersetin-3-glukozit 9.40 mg/kg, protokateşuik asit 8.04 mg/kg, kateşin 4.23 mg/kg ve epikateşin 2.92 mg/kg olarak tespit edilmiştir. Kasun 2017 yaptığı

çalışma sonucunda elde edilen HPLC kromatogram sonuçlarına göre kuşburnu yabani mey-vesinde kateşin gallat, kateşin, klorojenik asit, gallik asit, prosiyanidin B2, protokate-şuik asit, kuersetin-3-glukozit ve rutin fenolik bileşiklerinin mevcut olduğu ve prosi-yanidin B2 (19.844-40.103 mg/kg) ve kateşin (13.891-115.510 mg/kg) fenoliklerinin meyvenin temel fenolik bileşenleri olduğu tespit etmiştir.

Alıç meyvesinin yapısında bulunan fenolik bileşen kompozisyonları ile ilgili yapılan li-teratür araştırması sırasında karşılaşılan çalışmalarda, Emrem (2008) fenolik bileşik kompozisyonu belirlemek için elde ettiği kromatogramın sonuçlarına göre alıç meyve-sinde kateşin, epikateşin ve rutin fenoliklerinin varlığını tespit etmiştir. Kateşin fenolik bileşen miktarı alıç meyvesinde, marmelatta ve pekmezde sırasıyla 0.23 mg/kg, 0,69-1 ve 1.11 mg/kg kateşin olarak, epikateşin fenolik bileşen miktarı sırasıyla 8.66 mg/kg, 13.15 mg/kg ve 22.73 mg/kg olarak, rutin fenolik bileşen miktarı ise sırasıyla 0.12 mg/kg, 0.15 mg/kg ve 0.23 mg/kg olarak tespit edilmiştir. Bu çalışmada epikateşinin tanımlanan bileşikler içinde en yüksek miktar ile alıç meyvesine ait temel fenolik olduğu sonucuna varılmıştır. Vatansever (2016) tarafından Monogyna türü alıç mey-vesinin yapısında bulunan fenolik bileşikler HPLC kullanılarak; epikateşin 2247.87 µg/g, gallik asit 7.67 µg/g, klorojenik asit 126.92 µg/g, kafeik asit 60.48 µg/g, p-kumarik asit 2.13 µg/g ve kuersetin 14.48 µg/g olarak bildirilmiştir.

Aybek (2019) yaptığı çalışmada zivzik nar sirkesi ve ticari nar sirkesinin fenolik asit içeriklerinin belirlenmesi için kafeik asit, gallik asit, hidroksi-benzoik asit, vanilik asit, klorojenik asit standart olarak kullanılmıştır. Belirgin olarak en yüksek fenolik asit gallik asit olarak tespit edilmiş ayrıca pik değerleri diyagramda verdiği gözlenmiştir. Zivzik nar sirkesinde içindeki fenolik asitlerin %98.52'i, ticari nar sirkesinde %78'i gallik asit olup Zivzik nar sirkesinde miktar olarak 286.28 ppm, ticari nar sirkesinde 104.6 ppm içerdiği tespit edilmiştir. Diğer fenolik asitler içerikleri Zivzik nar sirkesinde 1,38-1.79 ppm, ticari nar sirkesinde 7.24- 9.68 aralığında tespit edilmiştir. Özen (2018) vişne suyu ve vişne konsantrelerini derin kültür ve yüzey kültür yöntemleriyle elde edip fenolik asit içeriklerini kıyaslamıştır. Sonuçlarda p-kumarik asit 7.48-22.78 ppm, klorojenik asit 45.31-71.45 ppm ve gallik asit 166.56-183.12 ppm aralığında de-ğiştğini bildirilmektedir. Elma ve nardan yapılan sirkelerin sirke analarıyla birlikte karşılaştırmasında; elma sirkesi 61.24 mg/L, nar sirkesi 67.80 mg/L gallik asit içerir-ken, elma sirke anası 558.61 mg/L, nar sirke anası 570.48 mg/L gallik asit içerdiği, hem nar sirkesi hem de nar sirke anasının klorojenik asit içermediği bildirilmiştir (Ay-kın, 2015). Bu anlamda sirkelerde önemli bir fenolik asit olan gallik asit için, Zivzik narı sirkesi önemli kaynak olduğu, nar çeşidinin sirkeyi birçok özelliği etkilediği gibi fenolik asit miktarlarını da etkilediği tespit edilmiştir.

4.5 DPPH Antioksidan Analiz Sonuçları

Doğal ve endüstriyel elma,üzüm,alıç,nar ve kuşburnu sirke örneklerinin antioksidan içeriklerini belirlemek için DPPH serbest radikal yöntemini kullandım. DPPH serbest radikali en çok kullanılan antioksidan sersbest radikal güçleri belirleyen yöntemdir. DPPH ile antioksidanlar etkileşime girerek elektron ya da hidrojen atomlarını vererek DPPH'ın serbest radikal özelliğini söndürmektedirler (Archana ve diğerleri 2005). DPPH yönteminde bir azot radikali olan DPPH• radikali kullanılmaktadır. Bu yöntem başlangıçta mor renkte olan DPPH• radikalinin antioksidan madde etkisiyle DPPH-H formuna indirgenmesiyle meydana gelen renk değişiminin 517 nm'de ölçülmesi ve böylece süpürülen radikal miktarının hesaplanması prensibine dayanmaktadır (Özenç, 2011). Bu yöntem polifenolik bileşiklerin antiradikal etkilerini belirlemekte kullanılmaktadır (San Chez ve diğerleri, 1998). DPPH testinin kullanımı sınırlıdır. Çünkü DPPH radikalleri diğer radikallerle (alkil) etkileşir ve DPPH radikalleri sabit hale gelene kadar geçen süre doğrusallıktan sapar (Frankel ve Meyer 2002).

DPPH yöntemiyle antioksidan kapasiteleri test edilen sirke örneklerinin radikalın yarısını inhibe eden seyreltme faktörü SF50 (radikalın %50'sini inhibe eden seyreltme faktörü) olarak ifade edildi. Konuş ve diğerleri (2020) yaptıkları çalışmada SF50 değeri bu çalışmada radikalın yarısını inhibe eden seyreltme oranını ifade ettiğinden dolayı bu değer arttıkça ortamdaki sirke konsantrasyonu azalacağını bildirdi. Bu yüzden SF50 değeri arttıkça radikal süpürme aktivitesi de artacaktır; yüksek oranda seyreltilen sirke yine de radikalın yarısını süpürecek aktiviteye sahip demektir. DPPH metodunda antioksidan kapasiteleri test edilen sirke örneklerinin SF50 değerleri ve-rilmiştir. Bu değerlere göre analiz edilmiş numunelerin antioksidan kapasiteleri yük-sekten düşüğe göre, nar > kuşburnu > alıç > karadut > enginar > üzüm > elma şek-linde olduğu tespit etmişlerdir.

DPPH yöntemi için en yüksek antioksidan kapasitenin nar sirkesinde olduğu tespit edilirken en düşük antioksidan kapasitenin elma sirkesinde olduğu tespit etmişlerdir. Ayrıca nar ve kuşburnu sirkelerinin antioksidan kapasitelerinin test edilen alıç, kara-dut, enginar, üzüm ve elma sirkelerinden yüksek olması da benzer şekilde bu sirkele-rin içeriğindeki fenolik ve flavonoid maddelerin daha yüksek olması nedeniyle olabi-leceğini bildirmişlerdir. Turgut ve diğerleri (2013) yapılan çalışmalarda, antioksidan kapasitenin total flavonoid ve Bakır (2014) total fenolik madde içeriğiyle doğru orantılı olarak artışlar gösterdiği rapor etmişlerdir. Analiz sonrasında tespit ettiğim or-talama sonuçları büyükten küçüğe doğru sıralaması aşağıda belirtildiği gibidir.

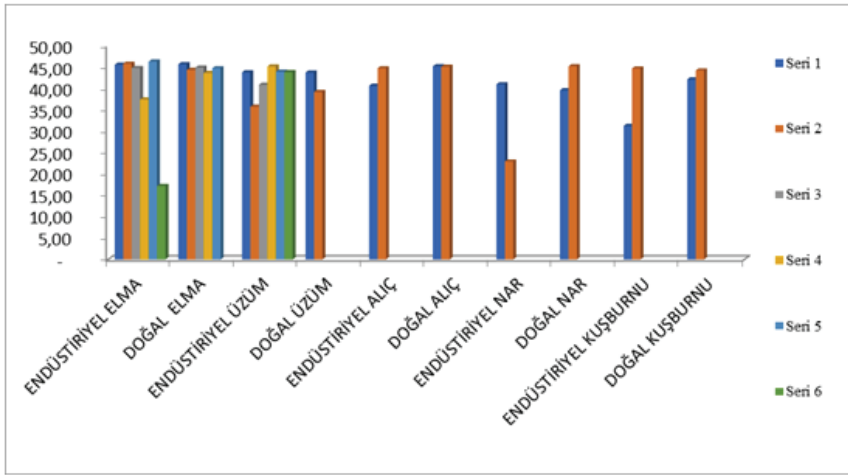
Doğal sirkelerdeki DPPH;

Alıç>Elma>Kuşburnu>Nar>Üzüm

Endüstriyel sirkelerdeki DPPH;

Alıç>Üzüm>Elma>Kuşburnu>Nar olarak sıralayabiliriz.

Doğal ve endüstriyel sirke çeşitlerindeki ortalama DPPH miktarları farklılık göstermiştir. Doğal sirkelerde ve endüstriyel sirkelerde en fazla antoksidan alıç sirkesinde tespit edilirken, doğal sirkelerde en az antioksidan üzümde, endüstriyel sirkelerde ise nar sirkesinde görülmüştür. DPPH sonuçları Şekil 4.2’de verilmiştir.



Şekil 4.2: DPPH %inhibasyon sonuçları.

Anlı ve diğerleri (2010) yapmış oldukları nar şarabı ile antioksidan aktivitesini % inhibisyon değeri %43.25, Uruk (2017) yaptığı çalışmada numunede bu değeri 51.40 ± 0.01 olarak, Güvenç ve diğerleri (2011) yaban mersini şarabında ise %45 olarak tespit etmiştir. DPPH giderme metodu ve ABTS radikal giderme inhibisyon değerleri değişkenlik gösterdiği bilinmektedir. Büyüktuncel (2013) antioksidan kapasite ve toplam fenolik içerik tayininde kullanılan spektrofotometrik yöntemler ile ilgili yapmış olduğu çalışmada farklı oksidanlar ve antioksidanların arasında oluşan reaksiyonların farklı hız sabitlerine sahip olduğu için örneğin antioksidan kapasitesi değişik oksidanlar ile değiştiğini bildirmiştir. Ölçümde kullanılan analizin oluştuğu koşullar ve analitik metotlar aynı gıda ürünü için farklı sonuçlara sebep olma ihtimalini bildirmiştir.

Kocabey (2013) DPPH testi yapılarak, şaraplarda beklenen antioksidan aktivite gösterecek maddelerin konsantrasyonu konusunda fikir edinilmeye çalışmıştır. K5 ve K10 şaraplarındaki DPPH testi sonucu bulunan

değerler sırasıyla 152.90 ve 153.83 mg Trolox/L olurken, K15 şaraplarında 135.92 mg Trolox/L düzeyinde antioksidan aktivite değeri bulunmuştur. Yapılan istatistiksel analizde K5 ve K10 şarapları arasındaki farklılık istatistiksel açıdan önemli bulunmazken ($p>0.05$), K5 ve K10 şarapları ile K15 şarapları arasındaki farklılık önemli bulunmuştur ($p >0.05$).

İçli (2017) toplam antioksidan kapasite değerini en yüksek 11.15 (mg AE/g), en düşük ise 6.32 mg AE/g olarak tespit etmiştir. İçli ve Tahmas Kahyaoglu (2016) çekirdeksiz sultani üzüm ortalama toplam antioksidan kapasitesini 2.99 (mg AE/g) olarak tespit etmişlerdir. Kuşburnu meyvesinin antioksidan aktivitesinin belirlenmesi ve incelenmesi literatürde pek çok çalışmanın konusunu oluşturmaktadır. Kuşburnu meyvesinin ihtiva ettiği antioksidan bileşiklerin DPPH' radikalini giderme aktivitesi ile ilgili yürütülen araştırmalarda Fattahi ve diğerleri (2012) metanol ile ekstrakte edilmiş kuşburnu meyvelerinde %79.16-87.78, Orhan ve diğerleri (2012) Türkiye'de aktarlarda satılan kuşburnu meyvelerinden hazırlanan ekstraktlarda %62.6-93.4, Yolcu (2010) kuşburnunun pulpa işlenmesi sırasında örneklerin su ve metil alkol ekstraktlarında sırayla hammadde için %41.52-52.63, pulp için %32.37-26.64, Nadpal ve diğerleri (2016) Rosa canina kuşburnu türünden hazırlanan su ve metil alkol ekstraktlarında sırasıyla 32.7 µg/mL ve 21.7 µg/mL olarak belirtmişlerdir. Tez çalışmamızda kullanılan kuşburnu meyvesinin DPPH' radikalini giderme aktivitesi 4.83 ± 0.10 - 5.26 ± 0.04 µmol askorbik asit eşdeğeri g-1 yaş ağırlık olarak belirlemişlerdir. Yaptığım çalışmada doğal sirkedeki ortalama değeri 43.15 µg/mL, endüstriyel sirkelerdeki değeri 37.94 µg/mL olarak tespit ettim Literatür değerlerine göre meyvedeki değer sirkedeki değerlerden daha yüksek tespit edilmiştir.

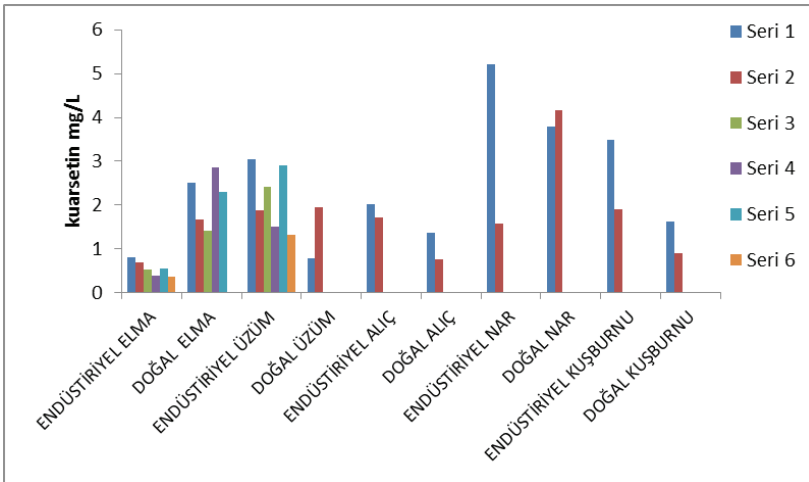
Kadaş (2011) alıç sirkesinde DPPH' yöntemi ile yapılan antioksidan aktivitesi ölçümü sonucunda alıç sirkesinin %76.27 mmol TEAC/L olduğu belirlenmiştir. Vatansever (2016) alıç meyvesi çeşitlerinden üretilen marmelat ve reçellerin bazı özelliklerini incelediği çalışmasında DPPH' radikalini giderme aktivitesini alıç meyvesi, marmelatı ve reçelinin metanol ekstratlarında (500 µg/mL) sırasıyla %98,12, %95.78, %57.47 olarak tespit etmiştir.

Alıç meyvesinin antioksidan özelliklerinin incelendiği çalışmalar göz önüne alınarak içerdiği TFMM kıyaslanırsa, Sorkun (2012) tarafından farklı renklerdeki alıç meyvelerinin fitokimyasal özelliklerinin araştırıldığı bir tez çalışmasında genotiplere göre TFMM 6964-10991 µg GAE/g olarak bildirilmiştir. Bir başka tez çalışması kapsamında Emrem (2008) tarafından alıç meyvesinin marmelat ve pekmeze işlenmesi aşamalarında alıç meyvesi, 70 marmelatı ve pekmezinde toplam fenolik madde miktarı, kateşin cinsinden sırasıyla 12.80 mg kateşin/g numune, 13.43 mg kateşin/g numune ve 20.28 mg mg kateşin/g numune olarak belirlemiştir.

tir. Kadaş (2011) tarafından alıç sirkesi üzerinde yürütülen bir çalışmada sirkedeki toplam fenolik madde miktarı 502 ± 80 mg GAE/L olarak tespit edilmiştir. Dikici (2012) alıç (*Crataegus monogyna*) yapraklarından elde edilen etanol ekstresinde bulunan toplam fenolik bileşik miktarını $161 \mu\text{g GAE/mg}$ olarak bildirmiştir. Çoklar ve Akbulut (2016) farklı çözenlerin alıç meyvesinin (*Crataegus orientalis*) antioksidan kapasitesi ve fenolik bileşik ekstraksiyonu üzerine etkisini araştırdıkları çalışmada metanol-su karışımı, metanol ve su ekstraksiyonlarında TFMM sırasıyla $1245.3 \text{ mg GAE /100 g}$, $1018.8 \text{ mg GAE /100 g}$ ve $483.7 \text{ mg GAE /100 g}$ kuru ağırlık olarak bildirmişlerdir. TFMM Ercişli ve diğerleri (2015) tarafından 18 farklı alıç çeşidinde $660\text{-}3460 \text{ mg GAE /100 g}$ taze ağırlık, Çalışkan ve diğerleri (2012) 15 farklı alıç çeşidinin metanol ekstraksiyonunda $26.6\text{-}57.1 \text{ (mg GAE /g)}$ kuru ağırlık, Mraihi ve diğerleri (2013) ise farklı alıç türlerinden elde edilen pulplarda metanol: su karışımı ile yapılan ekstraksiyonlarda 122.26 ve $60.89 \text{ (mg GAE/ g)}$ kuru ağırlık olarak tespit etmişlerdir.

4.6 Flavonoid Analiz ve Sonuçları

Doğal ve endüstriyel elma, üzüm, alıç, nar ve kuşburnu sirke örneklerinin flavonoid içeriğini belirlemek için quarcetin standart olarak kullanıldı. 5 farklı konsantrasyonda standartların absorbansları okutulurak kuarsetin standart grafiği oluşturuldu (Şekil 3.3).



Şekil 4.3: Doğal sirkeler ve endüstriyel sirkelerin kuarsetin hesabıyla flavonoid içerikleri (mg/L).

Doğal sirkelerde ortalama flavonoid değerlerini büyükten küçüğe doğru sıralayacak olursak,

Nar>Elma>Üzüm>Kuşburnu>Alıç

Endüstriyel sirkelerde ise ;

Kuşburnu>Nar>Üzüm>Alıç>Elma şeklindedir.

Doğal ve endüstriyel sirke çeşitlerindeki flavonoid miktarları farklılık göstermektedir. En fazla fark ise doğal ve endüstriyel elma sirkesinde görülmüştür, doğal elma sirkesi flavonoid değeri endüstriyel olanın yaklaşık 4 katıdır. Sirke çeşitleri arasında ise en fazla flavonoid miktarı nar sirkesinde tespit edilmiştir.

İçli (2017) yaptığı çalışmada üzümlere ait numunelerde en düşük toplam flavonoid madde içeriğini 2.38 mg QE/g ,en yüksek 5.04 mg QE/g ve ortalama olarak 3.64 mg QE/g olarak tespit etmiştir.

Kızılet (2006) kuersetin miktarları için yapılmış olan değerlendirmede kuersetin bakımından kıyaslama yapılmış şaraplarda çeşit ortalamaları arasındaki farklar istatistik açıdan önmlü bulunmakla beraber, Carignan (3.11 mg/L) ve Merlot (3.14 mg/L) ile Cabernet Sauvignon (2.83 mg/L) ve Syrah (2.78 mg/L) aralarındaki değişiklikler istatistiksel olarak önem arz etmediği tespit edilmiştir. Cabernet Sauvignon, Merlot ve Pinot Noir şaraplarıyla yapılmış olan çalışmada kuersetin miktarları ise 2.0-5.26 mg/L, trans-resveratrol miktarları 0.85-2.50 mg/L arasında tespit edilmiş ve kuersetin ve trans-resveratrol çeşitleri arasındaki miktarlardaki değişkenlik gösterdiği bildirilmiştir.

Öztan (2006) yaptığı çalışmada ticari nar suyu 0.067 mg EK/g, nar ekşisi 0.05 mg EK/g, taze sıkılmış nar suyu 0.148 mg EK/g, şalgam suyu 0.205 mg EK/g, mor havuç suyu konsantresi 1.5 mg EK/g, mor havuç 0.12 mg EK/g olarak bulunmuştur. Marinova ve diğerleri (2005) toplam flavonoid miktarını kateşin eşdeğeri olarak tatlı kiraz için 19.6 mg CE/100 g, çilek için 69.7 mg CE/100 g, böğürtlen için 55.5 mg CE/100 g ve ahududu için 26.6 mg CE/100 g tespit etmiştir. Tang ve Lin (2006) farklı meyvelerde toplam flavonoid madde miktarını kuersetin türünden çilek için 14.6 mg QE/100 g, erik için 37.6 mg QE/100 g ve dut için ise 250.1 mg QE/100 g tespit etmişlerdir.

Aybek (2019) yaptığı çalışmada Zivzik nar sirkesi ve ticari nar sirkesinin flavonoid içeriğini belirlemek için, rutin ve quarcetin standart olarak kullanıldı. 7 konsantrasyonda standartların absorbans değerleri okutulurak hem quarcetin hem de rutin standart grafikleri oluşturuldu. Eğim denkleminde toplam flavonoid miktarı hesaplandı. Quarcetin standardına göre; Zivzik narı sirkesi 1.5481 ± 0.1386 mg quarcetin equivalent / mL, ticari nar sirkesi 0.7233 ± 0.0186 mg quarcetin equivalent /mL, rutin standardına göre; Zivzik narı sirkesi 2.7571 ± 0.2603 mg rutin equivalent /mL, ticari nar sirkesi 1.3932 ± 0.0349 mg rutin equivalent/mL olarak he-

saplanmıştır . Sonuç olarak Zivzik nar sirkесinin flavonoid içeriğı ticari nar sirkесinin yaklaşık 2 katına yakın olduğunu tespit etmiştir.

Kırcı (2017) güvem sirkelerinin oranlarına (%0, %20, %40 güvem) ile şeker kaynağına (üzüm ile bal) göre toplam flavonoid miktarı ölçülmüştür. Bal şerbeti ile yapılan güvem sirkesi yüzdelik oranlarına göre sırasıyla 83.8, 413.5 ve 722.2 mg CE/L olarak tespit edilirken, üzüm sırasıyla yapılan güvem sirkeleri sırasıyla 310.8, 634.4 ve 850.3 mg CE/L olarak tespit edildiğı ifade edilmiştir. Zivzik nar sirkesindeki flavonoid içeriğı hem başka sirke çalışmalarındaki hem de ticari nar sirkesindeki flavonoid içeriğinden daha yüksek olduğu görülmüştür. Bir fenolik madde çeşidi olan flavonoid özellikle nar kabuğunda yoğunluklu olarak bulunan fenolik maddelerin presleme sırasında şıraya da geçmesi sirkенin flavonoid içeriğini etkilemiş olduğunu düşündürmektedir.

Kasun (2017) yaptığı çalışma sonucunda elde edilen HPLC kromatogram sonuçlarına göre; kuşburnu yabani meyvesinde kateşin gallat, kateşin, klorojenik asit, gallik asit, prosiyanidin B2, protokateşuik asit, kuersetin-3-glukozit ve rutin fenolik bileşiklerinin mevcut olduğu ve prosiyanidin B2 (19.844-40.103 mg/kg) ve kateşin (13.891-115.510 mg/kg) fenoliklerinin meyvenin temel fenolik bileşenleri olduğu tespit edilmiştir.

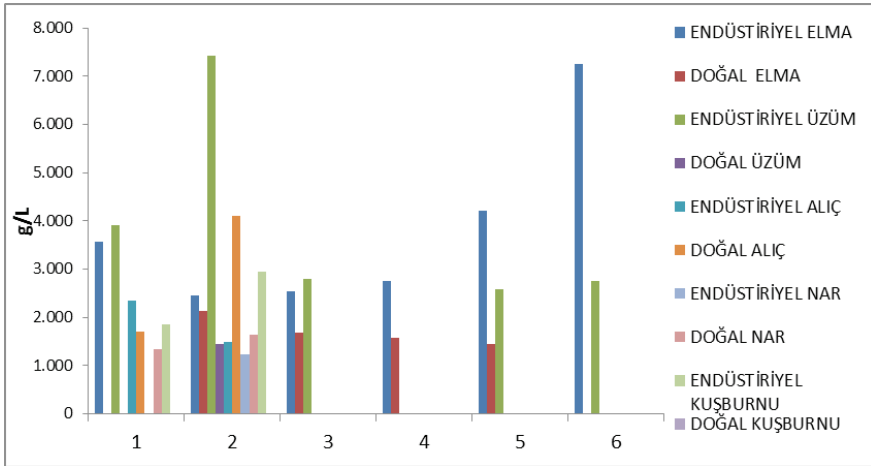
Literatürde kuşburnu meyvesi ile ilgili yapılmış pek çok toplam fenolik madde içeriğı araştırması mevcut iken fenolik kompozisyonlarının belirlenmesi ile ilgili çalışmalar konusunda bir boşluk olduğu görülmüştür. Ancak kuşburnu meyvesinin fenolik bileşen karakterizasyonu literatürdeki diğer meyveler ile karşılaştırılacak olunursa; Sağbasan (2015) kuru kırmızı meyveler üzerinde yaptığı çalışmada meyvelerde tanımladığı fenolik bileşikleri siyah üzümde protokateşuik asit 131 mg/kg, gallik asit 30 mg/kg, rutin 6 mg/kg, malvidin-3-galaktozit 20 mg/kg, p-hidroksibenzoik asit 5 mg/kg olarak, mor erikte p-hidroksibenzoik asit 752 mg/kg, protokateşuik asit 138 mg/kg, gallik asit 107 mg/kg olarak, kıvılcık meyvesinde gallik asit 1759 mg/kg, protokateşuik asit 169 mg/kg, 2-hidroksinammik asit 54 mg/kg olarak ve yaban mersininde p-hidroksibenzoik asit 70 mg/kg, gallik asit 29 mg/kg, protokateşuik asit 15 mg/kg olarak saptamıştır.

Yang ve Liu (2011) farklı alıç türleri üzerinde yürüttükleri bir çalışmada epikateşin, aglikon, glikozitler, prosiyanidinler ve flavonoller hakim fenolik bileşenler olarak saptamışlardır. Yapılan diğer çalışmalarda luteolin, kuersetin, apigenin, kaempferol, klorojenik asit, hiperosit, prosiyanidin B2, B5 gibi farklı fenolik maddelerde tespit edilmiştir (Chang ve diğerleri, 2001; Zhang ve diğerleri, 2001; Zuo ve diğerleri, 2006, Bilia ve diğerleri, 2007). Kasun (2017) yaptığı araştırma sonucunda alıç meyvesinin fenolik profil analizinde elde edilen HPLC kromatogram sonuçları

incelendiğinde, meyvenin yapısında kateşin gallat, kateşin, epigallokateşin, klorojenik asit, gallik asit, prosiyanidin B2, protokateşuik asit, kuersetin-3-glukozit ve rutin fenoliklerine rastlanılmış olup, kateşin (11.713-154.750 mg/kg) ve epigallokateşin (28.09- 35.980 mg/kg) fenoliklerinin alıç meyvesinin temel fenolikleri olduğu görülmüştür. Araştırma materyalimizin temel fenolikleri olarak tanımlanan kateşin ve epigallokateşin bileşenleri miktar olarak diğer yerli ve yabancı araştırmaların bulguları ile mukayese edildiğinde epigallokateşin bileşiği yüksek iken, kateşin fenolik bileşiği ise daha düşük miktarda saptanmıştır.

4.7 İndirgen Şeker Analiz Sonuçları

Örneklerin indirgen şeker miktarlarını hesaplamada glikoz standart eğrisinden faydalanılmıştır (Şekil 3.1). Örneklerin indirgen şeker miktarı 1.224 g/L ile 7.426 g/L arasında değişmiştir (Şekil 4.4). Doğal sirke çeşitlerinde en yüksek değer alıç sirkesinde 4.106 g/L, en düşük değer nar sirkesinde 1.346 g/L tespit edilmiştir. Endüstriyel sirkelerde ise en yüksek değer 7.426 g/L üzüm sirkesinde, en düşük değer 1.226 g/L nar sirkesinde ölçülmüştür. Önceki yapılan çalışmalarda bildirilen değerlerle uyum sağladığı görülmüştür.



Şekil 4.4: Örneklerin indirgen şeker miktarları.

Doğal sirkelerdeki ortalama indirgen şekerleri büyükten küçüğe doğru sıralarsak;

Alıç>Üzüm>Elma>Nar>Kuşburnu

Endüstriyel sirkelerdeki ortalama indirgen şekerleri büyükten küçüğe doğru sıralarsak; Üzüm>Elma>Kuşburnu>Alıç>Nar şeklinde tespit edilmiştir. Doğal ve endüstriyel sirkelerdeki indirgen şeker miktarları farklılık göstermiştir.

Bozdemir ve diğerleri (2021) yaptıkları çalışmada sirkelerin şeker miktarını 0.288-288.2 g/L aralığında bulmuş, en yüksek şeker miktarı 288.2 g/L bal sirkesinde (B1) tespit edilirken, bunu sırasıyla 126.6, 113.1, 13.92 g/L ile yine bal sirkeleri takip ettiğini bildirmişlerdir. Şeker miktarı bakımından bal sirkesi, diğer sirkelerle karşılaştırıldığında, bal sirkele-
rinin önemli düzeyde şeker ihtiva ettiği ve istatistiksel olarak diğerlerinden farklı olduklarını tespit etmiştir ($p<0.05$). Bal sirkesinden sonra en yüksek şeker oranının 22.08 g/L ile nar sirkesi (N1) olduğu belirlemiştir. En düşük şeker miktarı ise 0.288 g/L ile alıç sirkesinde (A1) bulmuştur. Şeker oranlarına göre aynı hammadde üretilen sirkelerin şeker miktarı ortalaması sırasıyla; bal>nar>üzüm>elma>alıç sirkesi şeklinde tespit edilmiştir. Şeker miktarının fazla olması şekerden etil alkol üretim aşamasında fermentasyonun tam olarak gerçekleşmediğinin bir göstergesi, şeker miktarının düşük olması ise alkol fermentasyonunun tam olarak gerçekleştiğinin göstergesi olabilir.

Kelebek (2009) Boğazkere ve Öküzgözü üzüm şıraları için indirgen şeker miktarlarını sıra şeklinde 204 -218 g/L aralığında ve 216-229 g/L aralığında bulmuştur. Darıcı (2011) yaptığı çalışmada indirgen ve toplam şeker miktarlarını Selen sırasında 196.6 g/L ve 223.2 g/L, Sazak sırasında 263.3 g/L ve 273.3 g/L ve Karakaya sırasında 220.8 g/L ve 252.7 g/L tespit etmiştir. Akman ve Yazıcıoğlu (1960) şeker miktarının şarap için kullanılacak üzümlerde litrede 170-400 g aralığında değişkenlik gösterdiğini belirtmiştir.

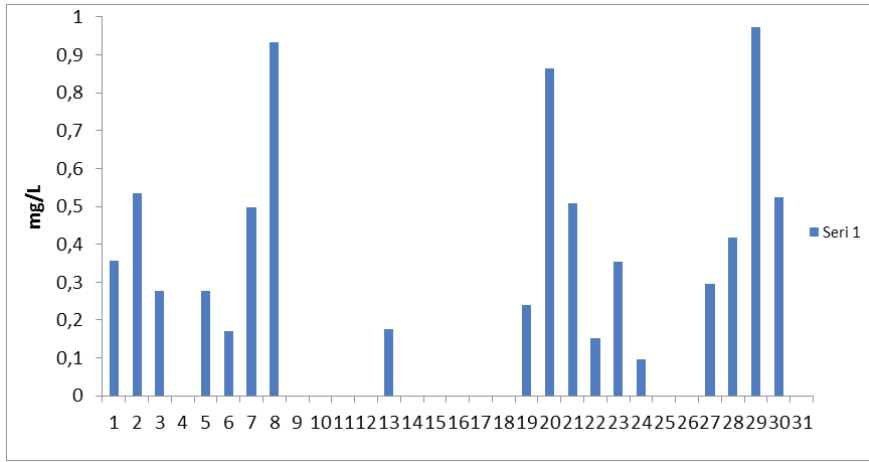
Akbaş ve Cabaroğlu (2010) yaptıkları çalışmada sirke numunelerindeki indirgen şeker miktarlarını 0.05 g/L-11.80 g/L aralığında bulmuşlardır. Sirke örneklerinden 10 adetinde, 0.75-3.20 g/L arasında, diğer iki numunede 11.80 g/L ve 0.05 g/L tespit etmişlerdir. Alkol fermentasyonunun başarılı bir şekilde tamamlandığının göstergesi indirgen şeker miktarının düşük olması göstermektedir. Şahin ve diğerleri (1977, 1981) yapmış oldukları çalışmalarda, şarap sirkeleri için indirgen şeker miktarlarını 1.9-3.2 g/L ile 0.8-1.97 g/L aralığında olduğunu belirtmişlerdir. Ünal (2007) sirke numunelerinin indirgen şeker miktarını 1.33-2.83 g/L aralığında olduğunu bulmuştur. İstatistiksel olarak sirke örnekleri için indirgen şeker miktarları arasındaki fark önemlidir ($p<0.01$).

4.8 Alkol Analizi Sonuçları

Sirkede verimlilik ve kalite için önem arz eden parametrelerden biri de alkol miktarıdır. Uygun şartlarda meydana gelen bir asetik asit fermentasyonunda alkolün hemen hepsine yakını sirke asidine dönüşür (Aktan ve Kalkan, 1998). Akbaş ve Cabaroğlu (2010) etil alkol miktarını sirke örneklerinin tamamında hacim olarak %0.5'in altında bulmuşlardır. “ TS 1880 EN 13188 Sirke Standardı'na göre kalıntı alkol oranı

şarap sirkeleri dışındaki sirkelerde hacimce %0.5'den, şarap sirkelerinde ise hacimce %1.5'den fazla olmamalıdır.” Sirke oluşumu sonunda üst oksidasyonu önlemek amacıyla %0.5-1.0 alkolün sirke içinde kalmış olması gerekmektedir (Türker, 1963; Aktan ve Kalkan, 1998). Ortamda etanol kalmadığında asetik asit bakterileri asetik asidi CO_2 ve H_2O 'ya dönüştürmektedirler (Wood, 1985).

Doğal ve endüstriyel elma, üzüm, alıç, nar ve kuşburnu sirke örneklerinin alkol miktarını belirlemek için etil alkol standartları olarak kullanıldı. 5 farklı konsantrasyonda standartların pik alanlarından faydalanılarak numunelerdeki alkol miktarı hesaplandı. Numunelerin alkol miktarı Şekil 4.5 de gösterilmiştir.



Şekil 4.9: Numunelerin etil alkol miktarı (mg/L).

Numunelerden SE1, SE3, SE5, SE6, SD1, SE8, SD7, SE14, SD9, SD10, SE16, SD12'de %0.5 altında alkol belirlenirken, SE2, SD2, SD8, SE13, SD12, SD13'da %0.5'in üzerinde alkol tespit edilmiştir. SE4, SD3, SD4, SD5, SE7, SD6, SE9, SE10, SE11, SE12, SD11, SE15, SE18'del alkol tespit edilmemiştir.

Ünal (2007) yaptığı deneme çalışmalarında fermentasyona alkol miktarı %1'in altında son verildiği için elde ettiği sirkelerde alkol miktarını %1'in altında belirlemiştir. Ünal (2007) yaptığı çalışmalarda alkol miktarını hacimce şarap sirkeleri için %1 altında bulmuştur. Gerbi ve diğerleri (1998) yapmış olduğu çalışmada alkol miktarını hacimce sirkelerde %0.2 ile 0.5 olarak bulmuştur. Şahin ve Kılıç (1981) yaptığı çalışmada 23 farklı şarap sirkesinde 6 adet numunede hacimce alkol miktarını %1.5 g/L tespit etmişlerdir.

Morales ve diğerleri (2001a) sirkelerde 0-10 mg/L 2-metil -1-propanol, 0-2.86 mg/L 1-propanol ve 0-5.6 mg/L 3- metil-1-bütanol olarak tespit etmişlerdir. Ünal denemelerde elde edilen sirkelerde 2-feniletanol (2.43-3.33 mg/L) ve metil alkol (0.27-0.28 mg/L) miktarları önceki çalışmalarla karşılaştırıldığında, çok düşük miktarlarda olduklarını saptamıştır. Charles ve diğerleri (2000) yapmış oldukları çalışmada sirkelerde 2.72-5.99 mg /L aralığında farklılık gösterdiğini bulmuşlardır.

Bozdemir ve diğerleri (2021) sirkelerin alkol miktarları %0.1-0.6 aralığında tespit edilmiş olup, en yüksek alkol miktarının bal sirkesinde (B1) olduğu görülmektedir. Analiz edilen sirkeler alkol miktarı bakımından karşılaştırıldığında B1 örneğinde %0.6, B2 ve N2 örneğinde %0.4, Ü3 örneğinde %0.3 bulunurken diğer sirke örneklerinde %0.1 olarak tespit edilmiştir. Alkol oranı sirkelerde en önemli kriterlerden biri olup, sirke fermentasyonun tam yapılıp yapılmadığının göstergesidir. İyi bir fermentasyon sonrası alkolün büyük bir çoğunluğu asetik aside dönüşmektedir (Akbaş ve Cabaroğlu, 2010). Şaraptaki alkol miktarı %14 ün üzerine çıkarsa alkolün sirke asidine oksidasyonu tam olarak gerçekleşmez.

4.9 Kükürt dioksit Analizi Sonuçları

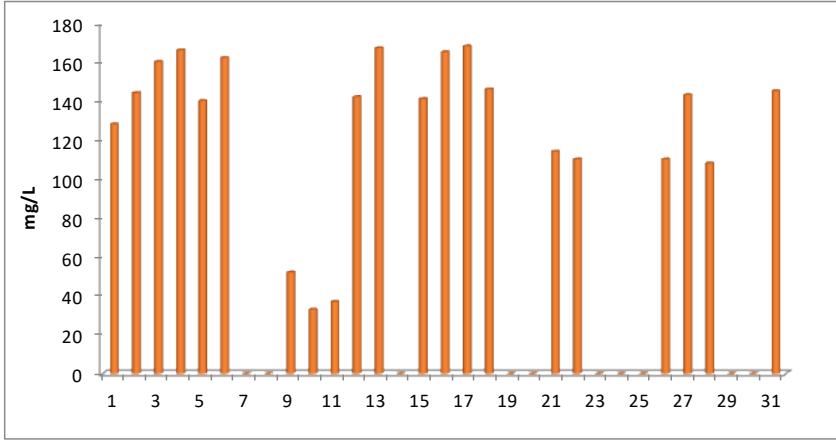
Türk Gıda Kodeksi Yönetmeliği, Renklendiriciler ve Tatlandırıcılar Dışındaki Gıda Katkı Maddeleri Tebliği'nde koruyucu olarak sirkede bulunmasına izin verilen maksimum kükürt dioksit (SO₂) miktarı 170 mg/L olarak bildirilmiştir (Anonim, 2003a).

Kükürt dioksit oksijeni bağlayarak oksidasyon olayını önlediği ve mikroorganizmalar üzerinde antiseptik etki yaptığı bildirilmiştir (Akman, 1985). Bu nedenden dolayı sirke ve şarapta genelde koruyucu madde amacıyla kullanıldığı bildirilmiştir (Casale ve diğerleri, 2006). Akbaş ve Cabaroğlu (2010) sirke numuleriyle yaptıkları çalışmada toplam SO₂ miktarını 68.1-123.6 mg/L aralığında tespit etmişlerdir. Ünal denemelerde koruyucu olarak sirkelere ilave edilen toplam kükürt dioksit miktarını 164.8-174.4 mg/L ve serbest kükürt dioksit miktarını 11.2-12.8 mg/L arasında bulmuştur.

Bozdemir ve diğerleri (2021) sirkelerin SO₂ miktarları 12.8-70.4 mg/L aralığında tespit edilmiş olup en yüksek SO₂ miktarı üzüm sirkesinde (Ü1) 70.4 mg/L seviyesinde tespit edilmiştir. Örnekler arasında Ü1 ve N2 örneği hariç SO₂ bakımından farklılıklar istatistiksel olarak önemsiz bulunmuş ve aynı grupta yer aldığını bildirmişlerdir (p>0.05).

Yapılan analiz sonucunda sirke örneklerinin toplam kükürtdioksit sonucu 0-168 mg/L olarak tespit edilmiştir (Şekil 4.6). Tüm örneklerdeki tespit edilen toplam kükürt dioksit miktarları belirtilen maksimum de-

ğerin altında olup Türk Gıda Kodeksi Yönetmeliği'ne uygunluk göstermektedir. Doğal sirkelerin birçoğunda kükürtdioksit tespit edilmemiştir.



Şekil 4.10: Sirkelerin toplam kükürtdioksit miktarları.

4.10 Asetil Metil Karbinol Testi Sonuçları

TS 1880 EN 13188 standardına göre sirke genel özelliklerinde, asetil metil karbinol testinde kırmızı tortu oluşmalıdır. Sirke numunelerinde asetil metil karbinol testi ile Cu_2O tortusu oluşup oluşmadığının ayırımı yapılır (Şahin ve diğerleri, 1977). Analiz sonuçları herhangi bir tortu oluşumu gözlenmemesi sirkenin doğal olmadığını, tortu oluşumunun görülmesi ise sirke numunesinin doğal sirke olduğunu göstermektedir. Fakat Aktan ve Gürarda (1991) yapmış oldukları çalışmada sentetik asit katkılı sirkeler ile doğal sirkelerlerin birbirinden ayırt edilmesinde asetil metil karbinol testi ile tek başına kullanılamayacağını bildirilmiştir. Ancak bu yöntemle %100 sentetik sirkenin belirlenmesi mümkün olduğu belirtilmiştir. Analiz sonunda tortu oluşumunun görülmemesi sirkenin doğal olmadığını, tortu oluşumu gözlenmesi örneğin doğal sirke olduğunu gösterdiği bildirilmiştir.

Analizini yaptığım 31 sirke örneğinden 25 adet örnekte genellikle beklenen sürede tortu oluşumu gözlenirken 6 örnekte herhangi bir tortu oluşumu gözlenmemiştir. Bu sonuçlara göre SE2, SE5, SE6, SE8, SE12, SE13 kodlu örneklerin doğal bir sirke örneği olmadığı tespit ettim. Analiz sonuçları Çizelge 4.7'de gösterildiği gibidir.

Çizelge 4.11: Asetil metil karbinol analiz sonuçları.

Sıra No	Üretici Adı Soyadı	Çeşit	TORTU
SE1	Endüstriyel Sirke	Elma Sirkesi	Var
SE2	Endüstriyel Sirke	Elma Sirkesi	Yok

SE3	Endüstriyel Sirke	Elma Sirkesi	Var
SE4	Endüstriyel Sirke	Elma Sirkesi	Var
SE5	Endüstriyel Sirke	Elma Sirkesi	Yok
SE6	Endüstriyel Sirke	Elma Sirkesi	Yok
SD1	Ev yapımı sirke	Elma Sirkesi	Var
SD2	Ev yapımı sirke	Elma Sirkesi	Var
SD3	Ev yapımı sirke	Elma Sirkesi	Var
SD4	Ev yapımı sirke	Elma Sirkesi	Var
SD5	Ev yapımı sirke	Elma Sirkesi	Var
SE7	Endüstriyel Sirke	Üzüm Sirkesi	Var
SE8	Endüstriyel Sirke	Üzüm Sirkesi	Yok
SD6	Ev yapımı sirke	Üzüm Sirkesi	Var
SE9	Endüstriyel Sirke	Üzüm Sirkesi	Var
SE10	Endüstriyel Sirke	Üzüm Sirkesi	Var
SE11	Endüstriyel Sirke	Üzüm Sirkesi	Var
SE12	Endüstriyel Sirke	Üzüm Sirkesi	Yok
SD7	Ev yapımı sirke	Üzüm Sirkesi	Var
SD8	Ev yapımı sirke	Alıç Sirkesi	Var
SE13	Endüstriyel Sirke	Alıç Sirkesi	Yok
SE14	Endüstriyel Sirke	Alıç Sirkesi	Var
SD9	Ev yapımı sirke	Alıç Sirkesi	Var
SD10	Ev yapımı sirke	Nar Sirkesi	Var
SD11	Ev yapımı sirke	Nar Sirkesi	Var
SE15	Endüstriyel Sirke	Nar Sirkesi	Var
SE16	Endüstriyel Sirke	Nar Sirkesi	Var
SE17	Endüstriyel Sirke	Kuşburnu Sirkesi	Var
SD12	Ev yapımı sirke	Kuşburnu Sirkesi	Var
SD13	Ev yapımı sirke	Kuşburnu Sirkesi	Var
SE18	Endüstriyel Sirke	Kuşburnu Sirkesi	Var

Kılıç ve Şahin (1981) yapmış oldukları çalışmada ise tağşişli veya tamamen yapay sirke ve doğal sirkelerin ayırımı için en çok kullanılan yöntem olan asetil metil karbinol testinin yalnızca asetik asit katılan $\frac{1}{2}$ oranında tağşiş edilen sirkeler için bile en geç iki saat içerisinde olumlu sonuç verdiği gözlemlenmiştir.

SONUÇ

Bu çalışmada, Karaman çevresinde üretilen ev yapımı doğal elma, üzüm, alıç, nar, kuşburnu sirkeleri ve endüstriyel olarak satılan sirkelerin kimyasal bileşimleri incelenmiştir. İncelenen sirkeler, çeşitli açılardan TSE 1880 EN 13188 sirke standardı ve Türk gıda kodeksi yönetmeliğine göre uygun olup olmadığı ve aykırılıkları test edilmiştir.

Özetleyecek olursak elde edilen verilere göre, sirkelerin kimyasal bileşimlerinde farklılıklar tespit edilmiştir. Doğal ve endüstriyel sirkelerin ayrımında kullanılan etkili yöntem olan asetil metil karbinol testi sonucunda endüstriyel sirkelerden SE2, SE5, SE6, SE8, SE12, SE13 nolu olanlarda tortu tespit edilmemiştir. Belirtilen endüstriyel sirke örneklerinde taşış olduğu sonucuna varılmıştır. TS 1880 EN 13188 standardına göre sirke genel özelliklerinde, asetil metil karbinol testinde kırmızı tortu oluşmalıdır.

TS 1880 EN 13188 standardında sirke bileşiminin toplam asit içeriği (suda serbest asetik asit cinsinden) 40 g/L'den az olmamalı; kalıntı alkol oranı, şarap sirkelerinde hacimce %1.5 ,şarap sirkesi dışındaki sirkelerde hacimce %0.5 ve özel sirkelerde hacimce %3'ten fazla bulunmamalıdır. pH için standartta değer bildirilmemiştir. Gerçekleştirilen ölçümler sonucunda toplam asitlik 1.28-15.08 değişim aralığında ortalama olarak 8.64 (mg/kg), pH değeri ise 2.5-3.9 değişim aralığında ortalama 3.03 olarak tespit edilmiştir. SD6 (1.95 mg/kg), SD8 (1.28 mg/kg), SD11 (3.67 mg/kg), SD12 (3.0 mg/kg) numaralı numunelerde asitlik standart dışında tespit edilmiştir.

TS 1880 EN 13188 standardında sirkelerde, alkol sirkesinde kuru madde miktarı için 0.5 g/L, kül miktarı için 0.05 g/L olarak iken, şeker dışındaki toplam kuru madde miktarı en az 8 g/L, kül miktarı en az 0.8 g/L, belirlenmiştir. Sirke örneklerinde kuru madde miktarı 7.47-10.479 g/L, kül miktarı 0.51-4.179 g/L arasında değiştiğini tespit etmiştir. Numunelerden sadece SE9 (7.47 g/L) nolu numune kuru madde miktarı standart dışı tespit edilmiştir. SE6 (0.51 g/L) nolu numunede kül miktarı standart dışı iken diğer numunelerdeki kül miktarı uygundur.

Türk Gıda Kodeksi Yönetmeliği Bulaşanlar Tebliği'ne göre sirkelerde bulunmasına izin verilen metal ve metaloitlerin maksimum miktarları: Bakır-çinko için 10 mg/L, demir için 10 mg/L, arsenik 1 mg/L ve kurşun için 1 mg/L için olarak verilmiştir.

TS 1880 EN 13188 standardında sirkelerde, sirke içeriğinde en fazla 10 mg/L bakır, demir ve çinko; en fazla 1 mg/L arsenik ve kurşun olmalıdır (Budak ve Güzel-Seydim, 2010).

Yapılan bu çalışmada toplamda 31 farklı numunede 25 farklı element için ölçüm gerçekleştirildi. Aranılan elementler kurşun, kadmiyum, cıva, arsenik, alüminyum, magnezyum, baryum, mangan (manganez), bor, berilyum, kalsiyum, krom, bakır, demir, potasyum, lityum, sodyum, nikel, fosfor, selenyum, stronsiyum, tellür, titanyum, itriyum ve çinko'dur. Numunelerde arsenik, alüminyum, baryum, bakır, lityum, itriyum tespit edilememiştir. Yapılan çalışma incelendiğinde en yüksek değerlerin görüldüğü elementler Zn, Mg, P, Na, K'dır. Pb, Sr, Mn, Fe en düşük değerlerin görüldüğü elementlerdir. Analizleri yapılan sirke numunelerinde kurşun ile arsenik miktarları ilgili tebliğde belirtilmiş üst sınırların (1 mg/L) altında olup tebliğe uygun olduğu bildirilmiştir. Yapılan çalışmada çinko miktarı tebliğin limitlerinin üzerinde tespit edilirken bakır numunelerde tespit edilmemiştir, diğer elementler tebliğe uygundur.

Sirkelerdeki fenolik madde miktarı 60-1540 mg/L arasında farklılık gösterdiği tespit edilmiştir. Doğal sirkelerdeki fenol miktarı 210-1540 mg/L arasında değiştiği, endüstriyel sirkelerde 60-960 mg/L arasında olduğu görülmüştür. Fenolik madde miktarı en fazla SD9 (1540 mg /L) nolu doğal nar sirkesinde, en düşük SE4 (60 mg/L) nolu endüstriyel elma numunesinde ölçülmüştür.

Doğal ve endüstriyel sirke çeşitlerindeki ortalama DPPH miktarları farklılık göstermiştir. Antioksidan kapasitesi doğal ve endüstriyel sirkelerde en yüksek alıç sirkesinde tespit edilirken, en düşük antioksidan kapasitesi doğal sirkelerde üzüm, endüstriyel sirkelerde ise nar sirkesinde tespit edilmiştir .

Doğal sirkelerdeki DPPH;

Alıç>Elma>Kuşburnu>Nar>Üzüm

Endüstriyel sirkelerdeki DPPH;

Alıç>Üzüm>Elma>Kuşburnu>Nar olarak sıralanmaktadır.

Doğal ve endüstriyel sirke çeşitlerindeki flavonoid miktarları farklılık göstermektedir.

Doğal sirkelerde ortalama flavonoid değerlerini büyükten küçüğe doğru sıralayacak olursak,

Nar>Elma>Üzüm>Kuşburnu>Alıç

Endüstriyel sirkelerde ise ;

Kuşburnu>Nar>Üzüm>Alıç>Elma şeklindedir.

Flavonoid miktarı sirke çeşitleri arasında en fazla doğal nar sirkesinde tespit edilmiştir. Flavonoid miktarı karşılaştırıldığında doğal elma sirkesinin, endüstriyel elma sirkesinin yaklaşık dört katı olduğu görül-

müştür. Standartda fenolik madde ,antioksidan miktarı ve flavonoid miktarı ile ilgili veri bildirilmemiştir.

Numunelerin indirgen şeker miktarı 1.224 g/L ile 7.426 g/L arasında değişmiştir. Doğal sirke çeşitlerinde en yüksek değer alıç sirkesinde 4.106 g/L, en düşük değerde nar sirkesinde 1.346 g/L tespit edilmiştir. Endüstriyel sirkelerde ise en yüksek değer 7.426 g/L üzüm sirkesinde, en düşük değerde 1.226 g/L nar sirkesinde ölçülmüştür. Standartta indirgen şeker ile ilgili değer bildirilmemiştir. Önceki yapılan çalışmalarda bildirilen değerlerle uyum sağladığı görülmüştür.

Türk Gıda Kodeksi Yönetmeliği, Renklendiriciler ve Tatlandırıcılar Dışındaki Gıda Katkı Maddeleri Tebliği'nde koruyucu olarak sirkede bulunmasına izin verilen maksimum kükürt dioksit (SO_2) miktarı 170 mg/L olarak bildirilmiştir (Anonim, 2003a).Yapılan analiz sonucunda sirke örneklerinin toplam kükürt dioksit sonucu 0-168 mg/L olarak tespit edilmiştir. Numunelerdeki kükürt dioksit miktarı kodekse uygundur.

“ TS 1880 EN 13188 Sirke Standardı'na göre kalıntı alkol oranı şarap sirkeleri dışındaki sirkelerde hacimce %0.5'den, şarap sirkelerinde ise hacimce %1.5'den fazla olmamalıdır.” Sirke oluşumu sonunda üst oksidasyonu önlemek amacıyla %0.5-1.0 alkolün sirke içinde kalmış olması gerekmektedir (Türker, 1963; Aktan ve Kalkan, 1998).Numunelerden SE1, SE3, SE5, SE6, SD1, SE8, SD7, SE14, SD9, SD10, SE16, SD12'de %0.5 altında alkol belirlenirken, SE2, SD2, SD8, SE13, SD12, SD13'da %0.5'in üzerinde alkol tespit edilmiştir. SE4, SD3, SD4, SD5, SE7, SD6, SE9, SE10, SE11, SE12, SD11, SE15, SE18'del alkol tespit edilmemiştir.

KAYNAKLAR

- Abacı Z.T., Sevindik, E., 2014. Ardahan Bölgesinde Yetiştirilen Elma Çeşitlerinin Biyoaktif Bileşiklerinin ve Toplam Antioksidan Kapasitesinin Belirlenmesi. *YYÜ TAR. BİL. DERG.(YYU J AGR SCI)* 2014, 24(2): 175- 184
- Abe, K., Kushibiki, T., Matsue, H., 2007. Generation of Antitumor Active Neutral Medium-Sized α -Glycan in Apple Vinegar Fermentation. *Bioscience Biotechnology and Biochemistry*, 71 (9), 2124-2129.
- Acosta, A., Diaz, C., Hardisson, A., & González, D. (1993). Levels of Cd, Pb, and Ni in different types of vinegars. *Bulletin of environmental contamination and toxicology*, 51(6), 852-856.
- Adams, M.R., 1985. Vinegar. In *Microbiology of Fermented Foods*; Wood, B.J.B., Ed.; Elsevier Applied Science Publishers: New York, 1, Chapter 1., 1-45.
- Akbaş, M. 2008. Ülkemizde üretilen üzüm sirkelerinin bileşimleri ve gıda mevzuatına uygunlukları üzerine bir araştırma. *Yüksek Lisans Tezi (basılmamış)*. Çukurova Üniversitesi, Adana, 68 s.
- Akbaş, M., Cabaroğlu, T., 2010. Ülkemizde üretilen bazı üzüm sirkelerinin bileşimleri ve gıda mevzuatına uygunlukları üzerine bir araştırma. *GIDA*, 35(3), 183-188.
- Akbulut M, Çoklar H., 2016. Alıç (*Crataegus orientalis*) meyvesinin antioksidan aktivitesi ve fenolik bileşiklerin ekstraksiyonu üzerine farklı çözügenlerin etkisi üzerine bir araştırma. *Derim*, 2016, 33 (2): 237-248 DOI: 10.16882/derim.2016.267908.
- Akman, A.V. ve Yazıcıoğlu T., 1960. *Fermantasyon Teknolojisi*, Cilt 2, Şarap Kimyası ve Teknolojisi, A. Ü. Ziraat Fakültesi Yayınları. No: 160, Ankara.
- Akman, A., 1942. Şarap, Sirke ve Dayanıklılı Şıra. *Yüksek Ziraat Enstitüsü Matbaası*, Ankara, 183s.
- Akman, A., 1985, Kükürt Dioksitin Şaraptaki Rolü ve Önemi. *Gıda Dergisi*, 10(3): 185-189.
- Akpınar-Bayızıt, A., Turan, M.A., Yılmaz-Ersan, L. and Taban, N. 2010. Inductively coupled plasma optical-emission spectroscopy determination of major and minor elements in vinegar. *Not. Bot. Hort. Agrobot.*, 38(3), 64-68.
- Aktan N, Kalkan H. 1998. *Sirke Teknolojisi II. Baskı*, Ege Üniversitesi Basımevi, İzmir, 82s
- Aktan, N., Kalkan, H., 1998. *Sirke Teknolojisi*, Ege Üniversitesi Basımevi, 82s. İzmir.
- Aktan, N., Yıldırım, H., K., 2011. *Sirke Teknolojisi, Güncelleştirilmiş III. Baskı*. Sıdaş Medya Ltd. Şti., İzmir, 83.

- Ali, B., A., T., U., 2012. Alıç meyvesinin fonksiyonel gıda olarak değerlendirilmesi ve insan sağlığı bakımından önemi. *Turkish Journal of Scientific Reviews*, 5(2), 01-05.
- Al-Rousan, W., M., Olaimat, A., N., Osaili, T., M., Al-Nabulsi, A., A., Ajo, R. Y., Holley, R., A., 2018. Use of acetic and citric acids to inhibit *Escherichia coli* O157: H7, *Salmonella* Typhimurium and *Staphylococcus aureus* in tabbouleh salad. *Food microbiology*, 73, 61-66.
- Altuğ, T., 2001. Gıda Katkı Maddeleri. *Meta Basım. Bornova, İzmir*, 17-39.
- Andlauer, W., Stumpf, C., & Fürst, P. (2000). Influence of the acetification process on phenolic compounds. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 48(8), 3533-3536.
- Anıl, M., 2006. Antioksidan olarak tahıllar. *Proceeding of the Hububat -Hububat Ürünleri Teknolojisi Kongre ve Sergisi*, 7-8.
- Anlı, R.E., Bayram, M., Vural, N., Konar, N. (2010). Nar şarabında antioksidan fenolik bileşenlerin belirlenmesi, *Ankara Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi Kesin Raporu*, 15.
- Anonim, 1983. Gıda ve Besin Maddeleri Analiz Metotları, Ankara, 240s.
- Anonim, 2002. Gıda Maddelerinde Belirli Bulaşanların Maksimum Seviyelerinin Belirlenmesi Hakkında Tebliğ, Türk Gıda KodeksiYönetmeliği, Tarım ve Köyişleri Bakanlığı, *Tebliğ No: 2002/63 Resmi Gazete*, 23/09/2002-24885
- Anonim, 2003a. Renklendiriciler Ve Tatlanlandırıcılar Dışındaki Gıda Katkı Maddeleri Tebliği, Türk Gıda Kodeksi Yönetmeliği, Tarım Ve Köyişleribakanlığı, *Tebliğ No: 2003/44 Resmi Gazete*, 22/12/2003-25324.
- Anonim, 2010. Web adresi: <http://www.sagliklica.com/admin/elma-sirkesi/elma-sirkeli-su-zayiflatirmi-elma-sirkesinin-faydalari-ve-zayiflamak-i-cin-kullanimi.html> Erişim tarihi : 02.02.2020.
- Anonim, 2012. Web Adresi: URL-1; <http://tr.wikipedia.org/wiki/Ku%C5%9Fburnu> Erişim Tarihi: 02.01.2020
- Anonim, 2012a. Web Adresi: URL-2; http://en.wikipedia.org/wiki/Rose_hip Erişim Tarihi: 02.02.2020
- Anonim, 2015. Hatay İli Tıbbi ve Aromatik Bitkiler Eylem Planı (2015-2019).
- Anonim, 2019. Web Adresi: <http://www.versatilevinegar.org/todaysvinegar.html> Erişim tarihi: 04.03.2020
- Anonim, 2019d. <http://www.kimyaevi.org/dokgoster.asp?dosya=560100021>, (Erişim Tarihi: Aralık, 2019)
- Anonim, 2020a. Web Adresi: <http://en.wikipedia.org/wiki/Vinegar> Erişim Tarihi: 04.03.2020

- Anonim., 2003. TSE-Sirke-Tarım kökenli sıvılardan elde edilen ürün-tarifler, özellikler ve işaretlemeler, *TS 1880 EN 13188, Türk Standartları Enstitüsü, Necatibey Cad., 112s. Ankara.*
- Aras, Ö. 2006. Üzüm ve üzüm ürünlerinin toplam karbonhidrat, protein, mineral madde ve fenolik bileşik içeriklerinin belirlenmesi. *Yüksek Lisans Tezi (basılmamış). Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta, 59 s.*
- Archana, B., Dasgupta, N. De, B. (2005). In vitro study of antioxidant activity of syzygium cumini fruit. *Food Chem, 90, 727-733.*
- Arvouet-Grand, A., Vennat, B., Pourrat, A., Legret, P. 1994. Standardisation d'un extrait de propolis et identification des principaux constituants. *Journal de Pharmacie de Belgique, 49, 462-468.*
- Aviram, M., Rosenblant, M., Gaitini, D., 2005. Pomegranate juice improves Biotechnology and Biochemistry, 71 (9), 2124-2129 carotid artery health and lowers blood pressure in patients with carotid artery stenosis. *Herbal Gram, 65, 28-30.*
- Ayberk, A., 2019. Geleneksel yöntemlerle Zivzik narından sirke üretimi ve elde edilen sirkenin kalite parametrelerinin araştırılması. *Yüksek lisans tezi. Siirt Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Siirt .*
- Aydemir S. 2012. Kuşburnu bitkisinin biyoaktif kompozisyonu. *Yüksek Lisans tezi. Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 120s.*
- Aykın, E., 2013. Farklı sirkelerden üretilen sirke analarının biyoaktif bileşenlerinin belirlenmesi. *Yüksek Lisans tezi. Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta*
- Aykın, E., Budak, N. H., & Güzel-Seydim, Z. B. (2015). Bioactive components of mother vinegar. *Journal of the American College of Nutrition, 34(1), 80-89.*
- Bağder, S., Özçelik, F., 2008. Şarap fermentasyonunda Starter kültür kullanımı. Ulusal Bağcılık-Şarap Sempozyumu ve Sergisi. *Ulusal Bağcılık- Şarap Sempozyumu ve Sergisi, 93-102, Denizli.*
- Bakır S. 2014. Bazı sirke çeşitlerinin fenolik madde içeriği ve in vitro biyoerişebilirliğinin ve üzüm ile elma sirkesi üretimi sırasında antioksidan aktivitede meydana gelen değişimlerin incelenmesi. *Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.*
- Bakır, S., Toydemir, G., Boyacioglu, D., Beekwilder, J., & Capanoglu, E. (2016). Fruit antioxidants during vinegar processing: Changes in content and in vitro bio-accessibility. *International journal of molecular sciences, 17(10), 1658.*
- Balasundram, N., Sundram, K., Samman, S., 2006. Phenolic compounds in plants and agri-industrial by-products: Antioxidant activity, occurrence, and potential uses. *Food chemistry, 99(1), 191-203.*

- Balasundram, S., K., Robert, P. C., Mulla, D., J., 2006. Relationship between oil content and fruit surface color in oil palm (*Elaeis guineensis* Jacq.). *J. Plant Sci*, 1(3), 217-227.
- Bamforth, C.W., (2005). Food, Fermentation and Microorganisms. *Blackwell Publishing Company, UK*, pp: 154-159.
- Baydar, N., G., Sagdic, O., Ozkan, G., Cetin, S., 2006. Determination Of Antibacterial Effects And Total Phenolic Contents Of Grape (*Vitis Vinifera* L.) Seed Extracts. *International Journal Of Food Science & Technology*, 41(7), 799-804.
- Bayram, M., Kaya, C., Yücel, E. E., Er, B., Gülmez, E., Terzioğlu, E., 2018. Pirinç Sirkesi ve Çeşitli Ticari Sirkelerin Bazı Kalite Özellikleri. *Academic Food Journal/Akademik GIDA*, 16(3).
- Beh, L. K., Zakaria, Z., Beh, B. K., Ho, W. Y., Yeap, S. K., & Alitheen, N. B. M. (2012). Comparison of total phenolic content and antioxidant activities of freeze-dried commercial and fresh fruit juices. *Journal of Medicinal Plants Research*, 6(48), 5857-5862.
- Bek, Y., Efe, E., 1988. *Araştırma ve Deneme Metotları-IÇÜ Ziraat Fakültesi Ders Kitabı*. Balcalı, Adana.
- Beltran, J., L., Sanli, N., Fonrodona, G., Barron, D., Özkan, G., Barbosa, J., 2003. Spectrophotometric, potentiometric and chromatographic pKa values of polyphenolic acids in water and acetonitrile–water media. *Analytica chimica acta*, 484(2), 253-264.
- Berlitz, H. D., Grosch, W., 1992. *Qui'mica de los alimentos (2nd ed.)*. Zaragoza, Espaa: Acribia.
- Bertelli, C., Pillonel, T., Torregrossa, A., Prod'hom, G., Fischer, C. J., Greub, G., & Giannoni, E. (2015). Bifidobacterium longum bacteremia in preterm infants receiving probiotics. *Clinical Infectious Diseases*, 60(6), 924-927.
- Bıyık, H., H., 2007. Yüzey kültür fermentasyon yöntemi ile bazı asetik asit bakterilerinden ekstrasellular polisakkarit üretimi. *Doktora Tezi, Adnan Menderes Üniversitesi*.
- Bisson, L., F., 2004. The biotechnology of wine yeast. *Food Biotechnology*, 18(1), 63-96.
- Blando, F., Gerardi, C., & Nicoletti, I. (2004). Sour cherry (*Prunus cerasus* L) anthocyanins as ingredients for functional foods. *Journal of Biomedicine and Biotechnology*, 2004(5), 253.
- 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(03), 212-216.
- Borbalan, A.M.A., Zorro, L., Guillen, D.A., & Barroso, C.G. (2003). Study of the polyphenol content of red and white grape varieties by liquid chromatog-

- raphy-mass spectrometry and its relationship to antioxidant power. *Journal of Chromatography A*, 1012(1), 31-38.
- Bosanek, C.A., Silliman, K., Kirk, L.L., Frankel, E.N. (1996). Total phenolic content and antioxidant potential of commercial grape juice. *J. Am. Diet. Assoc.* 96, 9, 35.
- Boss, P. K., Davies, C., & Robinson, S. P. (1996). Expression of anthocyanin biosynthesis pathway genes in red and white grapes. *Plant molecular biology*, 32(3), 565-569.
- Bozan, B., Tunaker, Z., Kaşar, M., Altındaş, A., Başer, K.,H.,C., 1996. Türkiye piyasasında bulunan kuşburnu ürünlerinde C vitamini tayini. *TAB Bülteni*, 12, 44-50.
- Bozdemir, M., Altan Kamer, D., D., & Akgül G., Gümüç, T. (2021). Farklı Hammaddelerden Üretilen Sirkelerin Bazı Fizikokimyasal ve Fonksiyonel Özellikleri. *Ocak/January 2021*, 18(1). DOI: 10.33462/jotaf.698475.
- Brand-Williams, W., Cuvelier, M., E., Berset, C., L., W., T., 1995. Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity. *LWT-Food science and Technology*, 28(1), 25-30.
- Brglez Mojzer, E., Knez Hrnčič, M., Škerget, M., Knez, Ž., & Bren, U. (2016). Polyphenols: Extraction methods, antioxidative action, bioavailability and anticarcinogenic effects. *Molecules*, 21(7), 901.
- Brouillard, R., Wigand, M., Dangles, O., Cheminat, A. (1991). pH and solvent effects on the copigmentation reaction of malvidin with polyphenols, purine and pyrimidine derivatives. *J. Chem. Perkin. Trans. 2*, 1235-1241.
- Brown, D., Austin, S., Reichert, R. 1997. Early Stage Congestive Heart Failure Natural Product Research Consultants, Seattle, ABD.
- Brown, D., J., 2005. Pomegranate Juice Improves Carotid Artery Health And Lowers Blood Pressure In Patients With Carotid Artery Stenosis. *HerbalGram*.
- Budak, H. N., & Guzel-Seydim, Z. B. (2010). Antioksidant activity and phenolic content of wine vinegars produced by two different techniques. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 90(12), 2021-2026.
- Budak, H., N., 2010. Elma Ve Üzümünden Üretilen Sirkelerin Bileşenleri Ve Fonksiyonel Özellikleri Üzerine Araştırma. *Doktora Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta*.
- Budak, H.,N., Güzel-Seydim, Z.,B., 2010a. İki Farklı Teknikle Üretilen Şarap Sirkelerinin Antioksidan Aktivitesi Ve Fenolik İçeriği. *Gıda ve Tarım Bilimleri Dergisi* , 90 (12), 2021-2026.
- Budak, N. H., Aykin, E., Seydim, A. C., Greene, A. K., & Guzel-Seydim, Z. B. (2014). Functional properties of vinegar. *Journal of food science*, 79(5), R757-R764.

- Budak, N., Güzel-Seydim, Z., B., 2010. Sirke Üretimi Ve Bazı Fonksiyonel Özellikleri. *Gıda Teknolojisi*, 14(11), 85-88.
- Bulantekin, Ö., Kuşçu, A., 2016. Elmada bulunan fitokimyasallar ve diğer zengin bileşenlerin insan sağlığına yararları. *Meyve Bilimi*, 2.
- Caliskan, O., Gündüz, K., Serçe, S., Toplu, C., Kamiloglu, Ö., Sengül, M., & Er-cisli, S. (2012). Phytochemical characterization of several hawthorn (*Crataegus* spp.) species sampled from the Eastern Mediterranean region of Turkey. *Pharmacognosy Magazine*, 8(29): 1-16.
- Callejón, R., M., Amigo, J., M., Pairo, E., Garmón, S., Ocaña, J. A., Morales, M., L., 2012. Classification of Sherry vinegars by combining multidimensional fluorescence, parafac and different classification approaches. *Talanta*, 88, 456-462.
- Canbaş, A. (2003). *Şarap Teknolojisi Ders Notları*. Çukurova Üniversitesi, Gıda Bilimi ve Teknoloji Bölümü, Adana.
- Canlı, F., Kazaz, S., 2009. Güllerin Biyoteknolojisi: İlerleme Ve Gelecek Beklentileri. *Türkiye Ormancılık Dergisi*, 10 (1), 167-183.
- Casale, M., Abajo, M., J., S., Saiz, J., M., G., Pizarro, C., Forina, M., 2006. Study of the aging and oxidation processes of vinegar samples from different origins during storage by near-infrared spectroscopy. *Analytica Chimica Acta*, 557, 360-366.
- Casale, M., Abajo, M. J. S., Sáiz, J. M. G., Pizarro, C., & Forina, M. (2006). Study of the aging and oxidation processes of vinegar samples from different origins during storage by near-infrared spectroscopy. *Analytica Chimica Acta*, 557(1-2), 360-366.
- Casale, T., B., Busse, W., W., Kline, J., N., Ballas, Z., K., Moss, M., H., Townley, R. G., Deniz, Y. 2006. Omalizumab pretreatment decreases acute reactions after rush immunotherapy for ragweed-induced seasonal allergic rhinitis. *Journal of allergy and clinical immunology*, 117(1), 134-140.
- Cemeroğlu, B. 2009. Meyve ve Sebze İşleme Teknolojisi. 1. cilt. 3. baskı. *Gıda Teknolojisi Derneği Yayınları*, (38).
- Cemeroğlu, B., Karadeniz, F., Özkan, M. (2003). Meyve ve Sebze İşleme Teknolojisi. *Gıda Teknolojisi Derneği Yayınları no: 24 Ankara*
- Chang, Q., Zhu, M., Zuo, Z., Chow, M., Ho, W. K. K., 2001. High-performance liquidchromatographic method for simultaneous determination of Hawthorn activecomponents in rat plasma. *Journal of Chromatography B.*, 760: 227-235.
- Chang, R. C., Lee, H. C., & Ou, A. S. M. (2005). Investigation of the physicochemical properties of concentrated fruit vinegar. *Journal of Food and Drug Analysis*, 13(4).
- Chatgililoglu, C., Crich, D., Komatsu, M., Ryu, I., 1999. Chemistry of acyl radicals. *Chemical reviews*, 99(8), 1991-2070.

- Cheng, D., K., Armağan, N. 2003. Dalga Ve Alan Elektromanyetizması Akademi.
- Cheyrier, V., Rigaud, J. 1986. HPLC separation and characterization of flavonols in the skins of *Vitis vinifera* var. Cinsault. *American Journal of Enology and Viticulture*, 37(4), 248-252.
- Chun, J. E., Baik, M. Y., & Kim, B. Y. (2014). Manufacture and quality evaluation of purple sweet potato Makgeolli vinegar using a 2-stage fermentation. *Food Science and Biotechnology*, 23(4), 1145-1149.
- Cirlini, M., 2009. Development of new analytical methods for the characterization, authentication and quality evaluation of balsamic vinegar of Modena, *Doctoral dissertation, Università degli Studi di Parma, Dipartimento di Sanità Pubblica*.
- Cizginer, S., Turner, B., Bilge, AR, Karaca, C., Pitman, M.,B ., Brugge, W., R., 2011. Kist sıvısı karsinoembriyonik antijen, pankreatik müsinöz kistlerin doğru bir tanı işaretidir. *Pankreas* , 40 (7), 1024-1028.
- Cliff, M., A., King, M., C., Schlosser, J., 2007. Anthocyanin, phenolic composition, colour measurement and sensory analysis of BC commercial red wines. *Food Research International*, 40(1), 92-100.
- Cocchi, M., Durante, C., Marchetti, A., Armanino, C., Casale, M., 2007. Characterization and discrimination of different aged 'Aceto Balsamico Tradizionale di Modena' products by head space mass spectrometry and chemometrics. *Analytica Chimica Acta*, 589 (1), 96-104.
- Cocolin, L., Pepe, V., Comitini, F., Comi, G., & Ciani, M. (2004). Enological and genetic traits of *Saccharomyces cerevisiae* isolated from former and modern wineries. *FEMS yeast research*, 5(3), 237-245.
- Condelli, N., Dinnella, C., Cerone, A., Monteleone, E., & Bertuccioli, M. (2006). Prediction of perceived astringency induced by phenolic compounds II: Criteria for panel selection and preliminary application on wine samples. *Food Quality and Preference*, 17(1-2), 96-107.
- Critchley, J.,A., Capewell, S. 2003. İngiltere'de risk faktörü düzeylerindeki değişikliklerle koroner kalp hastalığı mortalitesinde azalma potansiyeli. *Epidemiyoloji ve Toplum Sağlığı Dergisi*, 57 (4), 243-247.
- Curcio, C. A., Johnson, M., Huang, J. D., Rudolf, M. 2009. Aging, age-related macular degeneration, and the response-to-retention of apolipoprotein B-containing lipoproteins. *Progress in retinal and eye research*, 28(6), 393-422.
- Çalimli, A., 2003. Kayısı ve vişne suyu üretimindeki atıkların değerlendirilmesi. *Ankara Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi, Ankara*.
- Çoklar, H., Akbulut, M., 2016. Olgunlaşma ile alıç (*Crataegus orientalis*) meyvesinin antioksidan aktivite, toplam fenolik madde ve fenolik profilindeki değişim. *Meyve bilimi/Fruit Science*, 3(2): 30-37.

d'Alessandro, L. G., Kriaa, K., Nikov, I., & Dimitrov, K. (2012). Ultrasound assisted extraction of polyphenols from black chokeberry. *Separation and purification technology*, 93, 42-47.

Darıcı M.,2011., Denizli İlinin Değişik Rakımlı Alt Bölgelerinden Sağlanan Çalkarası Üzümlerinin ve Bu Üzümlerden Elde Edilen Pembe Şarapların Aroma Maddelerinin Belirlenmesi. *Yüksek lisans tezi .Çukurova Üniversitesi .ADANA.*

De Ley, J., 1984. Genus *Acetobacter*. *Bergey's manual of systematic bacteriology*, 1, 268-274.

De Ley, J., Gillis, M., Swings, J., 1984. Family VI. *Acetobacteraceae*. *Bergey's Manual of Systematic Bacteriology*, vol. 1.

De Ory, I., Romeo, L.E., Cantero, D., 2004. Operation in semi-continuous with a closed pilot plant scale acetifier for vinegar production. *Jof Food Engineering*, 63, 39-45.

De Ory, I., Romero, L., E., Cantero, D. 2002. Optimum starting-up protocol of a pilot plant scale acetifier for vinegar production. *Journal of Food Engineering*, 52(1), 31-37.

De Ory, I., Romero, L., E., Cantero, D., 1998. Modelling the kinetics of growth of *Acetobacter aceti* in discontinuous culture: influence of the temperature of operation. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 49(2), 189-193.

De Simón, B., F., Hernández, T., Estrella, I., Gómez-Cordovés, C., 1992. Variation in phenol content in grapes during ripening: Low-molecular-weight phenols. *Zeitschrift für Lebensmittel-Untersuchung und Forschung*, 194(4), 351-354.

Demir, Ü., Can, Ö., D., Öztürk, N., Bektaş, N., Öztürk, Y., 2005. *Crataegus monogyna* Tohumlarında Anksiyolitik Aktivite, Türk Farmakoloji Derneği 18. Ulusal Farmakoloji Kongresi, İzmir.

Deryaoğlu, A., Colin, J. L., & Canbaşı, A. (1997). Öküzgözü ve Boğazkere üzümlerinden elde edilen şaraplardaki fenol bileşikleri üzerine cibre fermentasyonu süresinin etkisi. *Gıda*, 22(5).

Dikici, E., 2012. Alıç (*Crataegus monogyna*) bitkisinin yapraklarının antioksidan aktivitesinin belirlenmesi. *Yüksek Lisans Tezi, E.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü*, Erzincan, 60s.

Dohar JE. 2003. Evolution of management approaches for otitis externa. *Pediatr Infect Dis J* 22:299–308

Downey, G., Freitas, A. L., Michaelis, B., & Khouri, H. (1998). The self-fulfilling prophecy in close relationships: Rejection sensitivity and rejection by romantic partners. *Journal of personality and social psychology*, 75(2), 545.

- Dönmez, A., A., 2004. The genus *Crataegus* L.(Rosaceae) with special reference to hybridisation and biodiversity in Turkey. *Turkish Journal of Botany*, 28(1-2), 29-37.
- Drewnowski, A., Gomez-Carneros, C., 2000. Bitter taste, phytonutrients, and the consumer: a review. *The American journal of clinical nutrition*, 72(6), 1424-1435.
- Drysdale, G., S., Fleet, G., H., 1988. Acetic acid bacteria in winemaking: a review. *American Journal of Enology and Viticulture*, 39(2), 143-154.
- Duda, S., C., Mărghițaș, L., A., Dezmirean, D., Duda, M., Mărgăoan, R., Bobiș, O., 2015. Changes in major bioactive compounds with antioxidant activity of *Agastache foeniculum*, *Lavandula angustifolia*, *Melissa officinalis* and *Nepeta cataria*: Effect of harvest time and plant species. *Industrial Crops and Products*, 77, 499-507.
- Durmaz, G., 2002. Kayısı meyvesinin ve kavrulmuş kayısı çekirdeğinin antioksidan özellikleri, *Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Malatya.
- Eberhardt, M.V., Lee, C.Y., Liu, R., H., 2000. *Antioxidant Activity of Fresh Apples*, *Nature*. 405, 903-904.
- Ebihara, K., Nakajima, A., 1988. Effect of acetic acid and vinegar on blood glucose and insulin responses to orally administered sucrose and starch. *Agricultural and biological chemistry*, 52(5), 1311-1312.
- Edwards, J., E., Brown, P., N., Talent, N., Dickinson, T., A., Shipley, P., R., 2012. A review of the chemistry of the genus *Crataegus*. *Phytochemistry*, 79, 5-26.
- Ekşi, A., & Özhamamcı, İ. (2009). Chemical composition and guide values of pomegranate juice. *GIDA/The Journal of FOOD*, 34(5).
- Elgün, A., 2011. Sirke teknolojisi, *Gıda Mühendisliğine Giriş, Selçuk Üniversitesi*, Konya.
- Elgün, A., 2011. Şarabın sirkeye dönüşümü. 1. *Ulusal Helal ve Sağlıklı Gıda Kongresi*, 50-58.
- Elhan, S., 2014 . Farklı Sirke Çeşitleri Ve Konsantrasyonlarının Salata Bileşenlerinin Dezenfeksiyonunda Kullanım İmkanlarının Araştırılması, *Yüksek Lisans Tezi Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı*, Erzurum.
- Elibol, L. 2009. Determination of metal contents of honey, grape syrup, vinegar and fruit juices produced in Turkey by ICP-MS method. Master Thesis. Ege University, Graduate School of Natural and Applied Sciences, İzmir, 50 p. mination of *Salmonella typhimurium* on carrots (*Daucus carota* L.). *Intl J Food Microbiol*
- Emrem, Ö., 2008. Alıç meyvesinden (*Crataegus oxyacantha*) pekmez ve marmelat üretimi. *Yüksek Lisans Tezi, A.K.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü*, Afyon, 95s.

- Entani, E., Asai, M., Tsujihata, S., Tsukamoto, Y., & Ohta, M. (1998). Antibacterial action of vinegar against Food-Borne pathogenic bacteria including escherichia coli O157: h7. *Journal of food protection*, 61(8), 953-959.
- Ercisli, S., Yanar, M., Sengul, M., Yildiz, H., Topdas, E.F., Taskin, T., Zengin, Y., & Yilmaz, K.U. (2015). Physico-chemical and biological activity of hawthorn (*Crataegus* spp. L.) fruits in Turkey. *Acta Scientiarum Polonorum-Hortorum Cultus*, 14(1):83-93
- Ercişli, S., Orhan, E., 2007. Beyaz (*Morus alba*), kırmızı (*Morus rubra*) ve siyah (*Morus nigra*) dut meyvelerinin kimyasal bileşimi. *Gıda Kimyası*, 103 (4), 1380-1384.
- Erkoc, S. Et Al. 2003. Resveratrol and its analogues resveratrol-dihydroxyl isomers: semi-empirical SCF-MO calculations. *Journal of molecular*.
- Eroğlu, A. ve Aksoy, N., 2003. Jeotermal Suların Kimyasal Analizi, in Toksoy, M. (ed.), Jeotermal Enerji Doğrudan Isıtma Sistemleri Temelleri ve Tasarımı MMO Yay. No: E/2003/328-4, İzmir.
- Esteve-Zarzoso, B., Gostincar, A., Bobet, R., Uruburu, F., Querol, A., 2000. Selection and molecular characterization of wine yeasts isolated from the 'El Penedes' area (Spain). *Food Microbiology*, 17(5), 553-562.
- Fabre, N., Rustan, I., de Hoffmann, E., Quetin-Leclercq, J., 2001. Determination of flavone, flavonol, and flavanone aglycones by negative ion liquid chromatography electrospray ion trap mass spectrometry. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 12(6), 707-715.
- Fadda, A., & Mulas, M. (2010). Chemical changes during myrtle (*Myrtus communis* L.) fruit development and ripening. *Scientia Horticulturae*, 125(3), 477-485.
- FAO/WHO, 2007. *Draft European Regional Standard for Vinegar*, 83/19, Codex Alimentarius Commission, Appendix II, Switzerland.
- Fattahi, S., Jamei, R., Sarghein, S.H., 2012. Antioxidant and antiradical activities of *Rosa canina* and *Rosa pimpinellifolia* fruits from West Azerbaijan. *Iranian Journal of Plant Physiology*, 2:523-529.
- Fernández-López, J. A., Almela, L., Muñoz, J. A., Hidalgo, V., & Carreño, J. (1998). Dependence between colour and individual anthocyanin content in ripening grapes. *Food Research International*, 31(9), 667-672.
- Forouchi, E., Gunn, D., J., 1983. Some effects of metal ions on the estimation of reducing sugars in biological media. *Biotechnology and bioengineering*, 25(7), 1905-1911.
- Frankel, E. N., & Meyer, A. S. (2000). The problems of using one-dimensional methods to evaluate multifunctional food and biological antioxidants. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 80(13), 1925-1941.

- Fregapane, G., Rubio-Fernández, H., Salvador, M., 2001. Influence of fermentation temperature on semi-continuous acetification for wine vinegar production. *European food research and technology*, 213(1), 62-66.
- Fregapane, G., Rubio-Hernandez, H., Nieto, J., Salvador, M., D., 1999. Wine vinegar production using a non commercial 100-litre bubble column reactor equipped with a novel type of dynamic sparger. *Biotechnology and Bioengineering*, 63 (2), 141-146.
- Freitas, V., Cruz, H., Silvia, C., & Machado, J. M. (1998). Compositional changes of condensed tannins and anthocyanidins in grapes of red *Vitis vinifera* varieties from Douro vineyard. *Polyphénols Communications*, 98, 379-380.
- Fukui, M., Yokotsuka, K., Ishii, R., O'Mahony, M., & Rousseau, B. (2002). Investigation of potential taste reduction of catechin and grape seed dimeric phenols in water by wine proteins. *LWT-Food Science and Technology*, 35(4), 355-361.
- Fusco, D., Colloca, G., Lo, M., Cesari, M., 2008. Effects of antioxidant supplementation on the aging process. *Clin. Interv. Aging*, 2: 377- 387.
- Fushimi, T., Tayama, K., Fukaya, M., Kitakoshi, K., Nakai, N., Tsukamoto, Y., Sato, Y., 2002. The efficacy of acetic acid for glycogen repletion in rat skeletal muscle after exercise. *International journal of sports medicine*, 23(03), 218-222.
- Gao, X., Björk, L., Trajkovski, V., Uggla, M., 2000. Evaluation of antioxidant activities of rosehip ethanol extracts in different test systems. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 80: 2021-2027.
- Garcia-Parilla, M., C., Gonzalez, G., A., Heredia, F., J., Troncoso, M., 1997. Differentiation of wine vinegars based on phenolic composition. *Journal of Agriculture Food Chemistry*, 45, 3487-3492.
- Garcia-Parilla, M., C., Heredia, F., J., Troncoso, A., M., 1999. Sherry wine vinegar: Phenolic composition changes during aging, *Food Research International*, 32, 433-440
- Gerbi , V., Zeppa, G., Beltramo, R., Carnacini, A., Antonell, A. (1998). Characterization of white vinegars of different sources with artificial neural networks. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 78, 415-425.
- Gerbi, V., Zeppa, G., Beltramo, R., Carnacini, A., Antonelli, A., 1998. Characterisation of white vinegars of different sources with artificial neural networks. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 78(3), 417-422.
- Gil, M. I., Tomás-Barberán, F. A., Hess-Pierce, B., Holcroft, D. M., & Kader, A. A. (2000). Antioxidant activity of pomegranate juice and its relationship with phenolic composition and processing. *Journal of Agricultural and Food chemistry*, 48(10), 4581-4589.

- Gómez, J., M., Cantero, D., 1998. Kinetics of substrate consumption and product formation in closed acetic fermentation systems. *Bioprocess Engineering*, 18(6), 439-444.
- Gómez-Míguez, M., González-Miret, M. L., & Heredia, F. J. (2007). Evolution of colour and anthocyanin composition of Syrah wines elaborated with pre-fermentative cold maceration. *Journal of Food Engineering*, 79(1), 271-278.
- Gonzalez A, Hierro N, Poblet M, Mas A, Guillamon JM. 2005. Application of molecular ' methods to demonstrate species and strain evolution of acetic acid bacteria population during wine production. *Int J Food Microbiol* 102:295-304
- Gonzalez-Vinas, M., A., Salvador, M., D., Cabezudo, M., D., 1996. Taste group thresholds and sensory evaluation of Spanish wine vinegars. *Journal of Sensory Studies*, 11, 129-140.
- Gök, V., Serteser, A., 2003. Doğal Antioksidanların Biyoyararlılığı, 3. *Gıda Mühendisliği Kongresi*, 2-4.
- Gökpinar, S., Koray, T., Akçiçek, E., Göksan, T., Durmaz, Y., 2006. Algal antioksidanlar. Erciyes Üniversitesi. *Su Ürünleri Dergisi*, 23. 85-89.
- Guerrero, M.I., Herce Pagliai, C., Gonzalez, A.G., Heredia, F.J., Troncoso, A.M. and Camean, A.M. 1996. Mineral elements in wine vinegars made by traditional methods. *Sciences des Elements*, 16, 143-149.
- Gullo, M., Giudici, P., 2008. Acetic acid bacteria in traditional balsamic vinegar: phenotypic traits relevant for starter cultures selection. *International journal of food microbiology*, 125(1), 46-53.
- Gülcü, M., 2009. Sirke Üretim Tekniği. *Tekirdağ Bağcılık Arş. Ens. Müd. Çiftçi Broşürü*, Yayın, (21).
- Gülcü, M., Torçuk, A., İ., 2016. Yemeklik Asma Yaprağı Üretimi Ve Pazarlamasında Kalite Parametreleri. *Meyve Bilimi* , 1 , 75-79.
- Günaydın, B., 2003. Çelebi H. Genel anesteziklerin serbest radikaller ve antioksidanlarla ilişkisi. *Anestezi Derg*, 11(2), 87-98.
- Güner, A., Aslan, S., Ekim, T., Vural, M., Babaç, M., T., (edlr.), 2012. Türkiye Bitkileri Listesi (Damarlı Bitkiler). *Nezahat Gökyiğit Botanik Bahçesi ve Flora Araştırmaları Derneği Yayını*. İstanbul.
- Güneş, M., Şen, S., M., 2001. Tokat Yöresinde Doğal Olarak Yetişen Kuşburnuların (Rosa spp.) Seleksiyon Yoluyla Islahı Üzerinde Bir Araştırma. *Bahçe*, 30(1).
- Gürarda, O., & Aktan, N. (1991). Sirkelerde Asetil Metil Karbinol Testi ile Oluşan Tortunun Miktarına Göre Tağşişin Belirlenmesi Üzerinde Bir Araştırma. *Gıda-Yem Bilim ve Teknolojisi Dergisi*, 1(2), 26-30.

- Gürbüz, I., Üstün, O., Yesilada, E., Sezik, E., Kutsal, O., 2003. Türkiye’de halk ilaçları olarak kullanılan bazı bitkilerin anti-ülserojenik aktivitesi. *Etnofarmakoloji dergisi* , 88 (1), 93-97.
- Güven, S., 2008. Şarap Üretimi ve Kalite Kontrolü, Şarap Üretimi ve Kalite Kontrolü, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, *Yayın No:003*.
- Halliwell, B., 1990, How to Characterise a Biological Antioxidant, *Free Radical Research Communucation*, 9, 1-32.
- Halliwell, B., G., 1999. *JMC. Free radicals in biology and medicine*, 4.
- Hamzalıoğlu, A., & Gökmen, V. (2016). Investigations on the reactions of α -dicarbonyl compounds with amino acids and proteins during in vitro digestion of biscuits. *Food & function*, 7(6), 2544-2550.
- Harborne, J. B., & Williams, C. A. (2001). Anthocyanins and other flavonoids. *Natural product reports*, 18(3), 310-333.
- Havsteen, B. (1983). Flavonoids, a class of natural products of high pharmacological potency. *Biochemical pharmacology*, 32(7), 1141-1148.
- Henick-Kling, T., 2003. Yeast Nutrients. *Proceedings of the 32nd Annual New York*.
- Hobbs, C., Foster, S., 1990. Alıç: bir literatür taraması. *Herbal Gram* , 22 , 19-33.
- Holton, T. A., & Cornish, E. C. (1995). Genetics and biochemistry of anthocyanin biosynthesis. *The Plant Cell*, 7(7), 1071.
- Horiuchi, J., I., Kanno, T., Kobayashi, M., 1999. New vinegar production from onions. *Journal of bioscience and bioengineering*, 88(1), 107-109.
- <http://www.earthclinic.com/Remedies/acvinegar.html>
- <http://www.versatilevinegar.org/todaysvinegar.html>
- Huang, D., Ou, B., Prior, R., L., 2005. The chemistry behind antioxidant capacity assays. *Journal of agricultural and food chemistry*, 53(6), 1841-1856.
- Hvattum, E., 2002. Determination of phenolic compounds in rosehip (*Rosa canina*) using liquid chromatography coupled to electrospray ionisation tandem mass spectrometry and diode-array detection. *Rapid Commun. Mass Spectrom*, 16:655-662.
- Hybertson, B. M., Gao, B., Bose, S. K., & McCord, J. M. (2011). Oxidative stress in health and disease: the therapeutic potential of Nrf2 activation. *Molecular aspects of medicine*, 32(4-6), 234-246.
- İçli, N., & Tahmas Kahyaoglu, D. (2016). Turgutlu da Yetiştirilen Çekirdeksiz Sultani Üzümde Toplam Fenolik Madde Flavonoid Madde Antioksidan Kapasite ve Pestisit Kalıntı Miktarının Tespiti. Paper presented at the International Turgutlu Symposium, Turgutlu/Turkey.
- İlisulu, K., 1992. İlaç ve Baharat Bitkileri. *Ankara Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Yayın*, (1256).

- İçli N. (2017) Elma ekşilerinde toplam fenolik bileşikler, toplam antioksidan kapasite ve toplam flavonoid maddelerin tespiti. *Kastomunu Sağlık Akademisi* 2(2)89-99
- Ji-yong, S., xiao-bo, Z., xiao-wei, H., Jie-wen, Z., Yanxiao, L., Limin, H., Jiancun, Z., 2013. Rapid detecting total acid content and classifying different types of vinegar based on near infrared spectroscopy and least-squares support vector machine. *Food chemistry*, 138(1), 192-199.
- Johnston, C., S., White, A., M., Kent, S., M., 2009. Preliminary evidence that regular vinegar ingestion favorably influences hemoglobin A1c values in individuals with type 2 diabetes mellitus, *Diabetes research and clinical practice*, 84(2), e15-e17.
- Ju, Z. G., Yuan, Y. B., Liou, C. L., & xin, S. H. (1995). Relationships among phenylalanine ammonia-lyase activity, simple phenol concentrations and anthocyanin accumulation in apple. *Scientia Horticulturae*, 61(3-4), 215-226.
- Justesen, U., Knuthsen, P., Leth, T., 1998. Quantitative analysis of flavonols, flavones, and flavanones in fruits, vegetables and beverages by high-performance liquid chromatography with photo-diode array and mass spectrometric detection. *Journal of Chromatography A*, 799(1-2), 101-110.
- Kadaş, Z., 2011. Alıç sirkesinin biyoaktif özelliklerinin ve metabolik etkilerinin incelenmesi. *Yüksek Lisans Tezi, A.İ.B.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, Bolu*, 78s.
- Kanellis, A. K., & Roubelakis-Angelakis, K. A. (1993). Biochemistry of Fruit Ripening. *Grapes. Kluwer Academic Publisher, London*, 189-220.
- Karaaslan, D., 2017. Astımda Genetik Faktörler ve Gen-Çevre Etkileşimi. *Klinik Tıp Pediatri Dergisi*, 9 (2), 48-62.
- Karafakoğlu, Y., S., 2004. Tütün Çalışanlarında Oksidan-Antioksidan Durum. *The Medical Journal of Kocatepe*, 5(7).
- Karakaya, S., Kavas, A., 1999. Antimutagenic activities of some foods, *Journal of Agriculture Food Chemistry*, 79: 237-242.
- Kasun, Ş., 2017. Tunceli yöresinde yetişen kuşburnu (*Rosa canina*) ve alıç (*Crataegus orientalis*) yabani meyvelerinin toplam fenolik madde miktarı, fenolik kompozisyonu, antioksidan kapasite ile bazı fizikokimyasal özelliklerinin belirlenmesi. *Yüksek lisans tezi. Tunceli*.
- Katalinić, V., Milos, M., Modun, D., Musić, I., & Boban, M. (2004). Antioxidant effectiveness of selected wines in comparison with (+)-catechin. *Food chemistry*, 86(4), 593-600.
- Kelebek, H., 2009. Değişik Bölgelerde Yetiştirilen Öküzgözü, Boğazkere ve Kalecik Karası Üzümlerinin ve Bu üzümlerden Elde Edilen Şarapların Fenol Bileşikleri Profili Üzerine Araştırmalar. *Ç.Ü. Fen Bilimleri Ens. Gıda Müh. Anabilim Dalı Doktora Tezi, Adana*, (259)s.

- Kelebek, H., Canbas, A., Selli, S., Saucier, C., Jourdes, M., & Glories, Y. (2006). Influence of different maceration times on the anthocyanin composition of wines made from *Vitis vinifera* L. cvs. Boğazkere and Öküzgözü. *Journal of Food Engineering*, 77(4), 1012-1017.
- Kesmen, Z., Yetiman, A., E., Şahin, F., Yetim, H., 2012. Detection of chicken and turkey meat in meat mixtures by using Real-Time PCR Assays. *Journal of Food Science*, 77(2), C167-C173.
- Khansari, N., Shakiba, Y., Mahmoudi, M., 2009. Chronic inflammation and oxidative stress as a major cause of age-related diseases and cancer. *Recent patents on inflammation & allergy drug discovery*, 3(1), 73-80.
- Kharazmi, A. (2008). Laboratory and preclinical studies on the anti-inflammatory and anti-oxidant properties of rosehip powder–Identification and characterization of the active component GOPO. *Osteoarthritis and Cartilage*, 16, S5-S7.
- Kılıç, O., 1976. Piyasada Satılan Sirkelerin Bileşimleri Üzerinde Bir Araştırma. *Gıda*, 1(4), 121-125.
- Kırcı, H., 2017. Güvem (*Prunus Spinosa*) Meyvesinden Fonksiyonel Sirke Üretimi Namık Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, Tekirdağ, S57
- Kırk, R., S., Sawyer, R., 1991. Pearson's Composition And Analysis Of Foods. 9th Edition, Longman Scientific & Technical, England, 708s.
- Kızılet E. 2006. Yabancı kökenli üzüm çeşitlerinden üretilen kırmızı şaraplarda bazı fenolik bileşenlerin belirlenmesi. *Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara.
- Kishi, M., Fukaya, M., Tsukamoto, Y., Nagasawa, T., Takehana, K., Nishizawa, N., 1999. Enhancing effect of dietary vinegar on the intestinal absorption of calcium in ovariectomized rats. *Bioscience Biotechnology and Biochemistry*, 163, (5), 905-910.
- Kittelman, M., Stamm, W., W., Follmann, H., Trüper, H., G., 1989. Isolation and classification of acetic acid bacteria from high percentage vinegar fermentations. *Applied microbiology and biotechnology*, 30(1), 47-52.
- Kocabey, N., 2013, Arapgir'de yetiştirilen Karaoğlan ve Aşık Beyazı üzümlerinden elde edilen şarapların fenol bileşikleri ve aroma maddelerinin belirlenmesi. *Yüksek lisans tezi, İnönü Üniversitesi*, Malatya.
- Koç, E., Türkyılmaz, M., A., S., Dıblan, S., A., S., Özkan, M., P., Y., 2014. Kalecik Karası üzümünden (*Vitis vinifera* L.) üretilen kırmızı üzüm suyunun çeşitli durultma yardımcı maddeleri ile durultulması ve durultmanın üzüm suyu rengi üzerine etkisi.

- Kondo, S., Tayama, K., Tsukamoto, Y., Ikeda, K., Yamori, Y., 2001. *Antihypertensive effects of acetic acid and vinegar on spontaneouslyhypertensive rats, Bioscience Biotechnology and Biochemistry*, 65 (12), 2690-2694.
- Kondo, T., Kishi, M., Fushimi, T., Ugajin, S., Kaga, T., 2009. Vinegar intake reduces body weight, body fat mass, and serum triglyceride levels in obese Japanese subjects. *Bioscience, biotechnology, and biochemistry*, 73(8), 1837-1843.
- Konuş ,M. ve diğerleri. Yaygın ve Yaygın Olmayan Sirke Çeşitlerinin Antioksidan Kapasite Düzeylerinin Değerlendirmesi BEÜ Fen Bilimleri Dergisi BEU *Journal of Science* 9 (1), 60-67, 2020.
- Kris-Etherton, P., M., Hecker, K.,D., Bonanome, A., Coval, S., M., Binkoski, A., M., Hilpert, K., F., Griel, A., M., Etherton, T., D., 2002. Bioactive compound in foods: Their role in the prevention of cardiovascular disease and cancer. *Am J Med*; 113: 71-88.
- Kuhnau, J., 1976. Flavonoids, A class of semi-essential food components: Their role in human nutrition, *World review of nutrition and dietetics*.
- Kulkarni, A., P., Aradhya, S., M., 2005. Chemical changes and antioxidant activity in pomegranate arils during fruit development, *Food chemistry*, 93(2), 319-324.
- Kumar, S., Pandey, A., K., 2013. Chemistry and biological activities of flavonoids: an overview. *The Scientific World Journal*.
- Lamikanra, O., Inyang, I. D., & Leong, S. (1995). Distribution and effect of grape maturity on organic acid content of red muscadine grapes. *Journal of agricultural and food chemistry*, 43(12), 3026-3028.
- Laranjinha JA, Almeida LM, Madeira VM. 1994. Reactivity of dietary phenolic acids with peroxy radicals: antioxidant activity upon low density lipoprotein peroxidation. *Biochem Pharmacol* 48: 487-94.
- Le Marchand, L., Murphy, S., P., Hankin, J., H., Wilkens, L., R., Kolonel, L., N., 2000. Flavonoidlerin Alımı ve Akciğer Kanseri, *Ulusal Kanser Enstitüsü Dergisi* , 92 (2), 154-160.
- Lea, A., G., Arnold, G., M., 1978. The phenolics of ciders: bitterness and astringency, *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 29(5), 478-483.
- Lee, D., W., Gould, K., S., 2002. Anthocyanins in leaves and other vegetative organs: an introduction. *Advances in botanical research*, 37.
- Lee, S., K., Kader, A., A., 2000. Preharvest and postharvest factors influencing vitamin C content of horticultural crops, *Postharvest biology and technology*, 20(3), 207-220.
- Leeman, M., Östman, E., Björck, I., 2005. Vinegar dressing and cold storage of potatoes lowers postprandial glycaemic and insulinaemic responses in healthy subjects. *European journal of clinical nutrition*, 59(11), 1266-1271.

- Leong, D. P., Teo, K. K., Rangarajan, S., Lopez-Jaramillo, P., Avezum Jr, A., Orlandini, A., ... & Yusuf, S. (2015). Prognostic value of grip strength: findings from the Prospective Urban Rural Epidemiology (PURE) study. *The Lancet*, 386(9990), 266-273.
- Leong, L., P., Shui, G., 2002. An investigation of antioxidant capacity of fruits in Singapore markets. *Food chemistry*, 76(1), 69-75.
- Lévi, F., Altınok, A., Clairambault, J., Goldbeter, A., 2008. Sirkadiyen Saatlerin Kanser Terapötiklerinin Ritmik Uygulaması İçin Etkileri, *Kraliyet Toplumunun Felsefi İşlemleri A: Matematiksel, Fiziksel ve Mühendislik Bilimleri*, 366 (1880), 3575-3598.
- Li, H., Wang, X., Li, Y., Li, P., & Wang, H. (2009). Polyphenolic compounds and antioxidant properties of selected China wines. *Food chemistry*, 112(2), 454-460.
- Li, J., Wang, X., Zhao, G., Chen, C., Chai, Z., Alsaedi, A., ... & Wang, X. (2018). Metal-organic framework-based materials: superior adsorbents for the capture of toxic and radioactive metal ions. *Chemical Society Reviews*, 47(7), 2322-2356.
- Liljeberg, H., Bjorck, I., 1998. Delayed gastric emptying rate may explain improved glycaemia in healthy subjects to a starchy meal with added vinegar. *European-Journal of Clinical Nutrition*. 52 (5), 368-371.
- Lin, J. Y., & Tang, C. Y. (2007). Determination of total phenolic and flavonoid contents in selected fruits and vegetables, as well as their stimulatory effects on mouse splenocyte proliferation. *Food chemistry*, 101(1), 140-147.
- Liochev, S., I., 2013. Reactive oxygen species and the free radical theory of aging. *Free Radical Biology and Medicine*, 60, 1-4.
- Llavadot, J., Giugliano, R., P., McCabe, C., H., Cannon, C., P., Antman, E., M., Murphy, S., Gibson, C., M., 2000. Degree of residual stenosis in the culprit coronary artery after thrombolytic administration (Thrombolysis In Myocardial Infarction [TIMI] trials). *The American journal of cardiology*, 85(12), 1409-1413.
- Lushchak, O. V., Gospodaryov, D. V., Rovenko, B. M., Yurkevych, I. S., Perkulyn, N. V., & Lushchak, V. I. (2014). Specific dietary carbohydrates differentially influence the life span and fecundity of *Drosophila melanogaster*. *Journals of Gerontology Series A: Biomedical Sciences and Medical Sciences*, 69(1), 3-12.
- Madhavi, D., L., Deshpande, S., S., Salunkhe, D., K., 1995. Food antioxidants: Technological: Toxicological and health perspectives, CRC Press.
- Marin, R., N., Mejias, R., C., Garcia Moreno, M., V., Rowe, F., G., Barroso, C., G., 2002. Headspace solid-phase microextraction analysis of aroma com-

- pounds in vinegar Validation study, *Journal of Chromatography*, 967, 261-267.
- Marinova, D., Ribarova, F., & Atanassova, M. (2005). Total phenolics and total flavonoids in Bulgarian fruits and vegetables. *Journal of the university of chemical technology and metallurgy*, 40(3), 255-260.
- Marques, L., Fleuriet, A., Macheix, J., J., 1995. Fruit polyphenol oxidases: New data on an old problem.
- Martinez, J., J., Melgarejo, P., Hernández, F., Salazar, D., M., Martinez, R., 2006. Seed characterisation of five new pomegranate (*Punica granatum* L.) varieties. *Scientia Horticulturae*, 110(3), 241-246.
- Mateus, L., Lopes da Costa, L., Bernardo, F., & Robalo Silva, J. (2002). Influence of puerperal uterine infection on uterine involution and postpartum ovarian activity in dairy cows. *Reproduction in Domestic Animals*, 37(1), 31-35.
- Mazza, G., Francis, F., J., 1995. Anthocyanins in grapes and grape products, *Critical Reviews in Food Science & Nutrition*, 35(4), 341-371.
- Mazza, G., Fukumoto, L., Delaquis, P., Girard, B., Ewert, B. (1999). Anthocyanins, phenolics, and color of Cabernet franc, Merlot, and Pinot noir wines from British Columbia. *J. Agric. Food Chem.* 47, 4009-4017
- McFarland, J., Hussar, B., De Brey, C., Snyder, T., Wang, X., Wilkinson-Flicker, S., ... & Hinz, S. (2017). The Condition of Education 2017. NCES 2017-144. *National Center for Education Statistics*.
- McGuckin, R., H., Spiegelman, Van, Ark, H., H., 2005. The retail revolution. Can Europe match U.S. productivity performance. *New York: The Conference Board*, 1358 ED.
- Mejias, R., C., Marín, R., N., Moreno, M., D., V., G., Barroso, C., G., 2002. Optimisation of headspace solid-phase microextraction for analysis of aromatic compounds in vinegar. *Journal of Chromatography A*, 953(1-2), 7-15.
- Melgarejo, P., Salazar, D. M., Artes, F., 2000. Organic Acids And Sugars Composition Of Harvested Pomegranate Fruits, *European Food Research and Technology*, 211(3), 185-190.
- Memişoğulları, R., 2005. Diyabette Serbest Radikallerin Rolü ve Antioksidanların Etkisi, *Düzce Tıp Fakültesi Dergisi*, 7(3), 30-39.
- Mendes-Pinto, M., M., Ferreira, A., S., Oliveira, M., B., P., Guedes de Pinho, P., 2004. Evaluation of some carotenoids in grapes by reversed-and normal-phase liquid chromatography: A qualitative analysis. *Journal Of Agricultural And Food Chemistry*, 52(10), 3182-3188.
- Middleton, E., Kandaswami, C., & Theoharides, T. C. (2000). The effects of plant flavonoids on mammalian cells: implications for inflammation, heart disease, and cancer. *Pharmacological reviews*, 52(4), 673-751.

- Miyamoto, Y., 2000. Acetic acid suppresses the increase in disaccharidase activity that occurs during culture of caco-2 cells, *Journal Nutrition*, 130 :507-513.
- Moon, J., K., Shibamoto, T., 2009. Bitki Ve Gıda Bileşenleri İçin Antioksidan Deneyler. *Tarım Ve Gıda Kimyası Dergisi*, 57 (5), 1655-1666.
- Morales, M. L., & Troncoso, A. M. (2003). Note: Evaluation of aroma compounds in wine vinegars: Effect of previous neutralisation of samples. *Food science and technology international*, 9(6), 397-402.
- Morales, M. L., Gonzalez, A. G., & Troncoso, A. M. (1998). Ion-exclusion chromatographic determination of organic acids in vinegars. *Journal of Chromatography A*, 822(1), 45-51.
- Morales, M. L., Tesfaye, W., García-Parrilla, M. C., Casas, J. A., & Troncoso, A. M. (2001). Sherry wine vinegar: physicochemical changes during the acetification process. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 81(7), 611-619.
- Morales, M., L., Gonzalez, G. A., Casas, J. A., Troncoso, A. M., 2001. Multivariate analysis of commercial and laboratory produced sherry wine vinegars: influence of acetification and aging. *European Food Research and Technology*, 212, 676-682.
- Morales, M., L., Tesfaye, W., Garcia-Parrilla, M., C., Casas, J., A., Troncoso, A., M., 2002. Evolution of the aroma profile of sherry wine vinegars during an experimental aging in wood, *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 50:3173-3178.
- Mraihi, F., Journi, M., Chérif, J.K., Sokmen, M., Sokmen, A., & Trabelsi-Ayadi, M. (2013). Phenolic contents and antioxidant potential of Crataegus fruits grown in tunisia as determined by DPPH, FRAP, and β -carotene/linoleic acid assay. *Journal of Chemistry*, 2013: Article ID 378264, 6p., doi: 10.1155/2013/ 378264
- Muller, D., J., A., 2009. Parental engagement: Social and economic effects. Australian Parents Council.
- Murray, M., 1992. The Healing Power Of Herbs, Prima Publishing, Rocklin, CA.
- Nacz, M., Shahidi, F., 2004. Extraction And Analysis Of Phenolics İn Food, *Journal Of Chromatography A*, 1054(1-2), 95-111.
- Nacz, M., Shahidi, F., 2004. Gıdalarda Fenoliklerin Ekstraksiyonu ve Analizi, *Kromatografi A* , 1054 (1-2), 95-111.
- Nadpal, J. D., Lesjak, M. M., Šibul, F. S., Anackov, G. T., Cetojevic-Simin, D. D., Neda M. Mimica-Dukic, N. M., Beara, I.N., 2016. Comparative study of biological activities and phytochemical composition of two rose hips and their preserves: Rosa canina L. and Rosa arvensis Huds. *Food Chemistry*, 192: 907-914.
- Nagel, C. W., & Wulf, L. W. (1979). Changes in the anthocyanins, flavonoids and hydroxycinnamic acid esters during fermentation and aging of Merlot and Cabernet Sauvignon. *American Journal of Enology and Viticulture*, 30(2), 111-116.

- Nanda, K., Taniguchi, M., Ujike, S., Ishihara, N., Mori, H., Ono, H., & Murooka, Y. (2001). Characterization of acetic acid bacteria in traditional acetic acid fermentation of rice vinegar (komesu) and unpolished rice vinegar (kuro-su) produced in Japan. *Applied and Environmental Microbiology*, 67(2), 986-990.
- Natera, R., Castro, R., de Valme García-Moreno, M., Hernández, M. J., & García-Barroso, C. (2003). Chemometric studies of vinegars from different raw materials and processes of production. *Journal of agricultural and food chemistry*, 51(11), 3345-3351.
- Navarro-Alarcón, M., Velasco, C., Jodral, A., Terres, C., Olalla, M., Lopez, H., & Lopez, M. C. (2007). Copper, zinc, calcium and magnesium content of alcoholic beverages and by-products from Spain: Nutritional supply. *Food additives and contaminants*, 24(7), 685-694.
- Ndoye, B., Lebecque, S., Dubois-Dauphin, R., Tounkara, L., Guiro, A., T., Kere, C., Diawara, B., Thonart, P., 2006. Thermoresistant Properties of Acetic Acids Bacteria Isolated From Tropical Products of Sub-Saharan Africa and Destined to Industrial Vinegar, *Enzyme and Microbial Technology*, 39(4), 916-923.
- Ndung'u, K., Hibdon, S. ve Flegal, AR (2004). Sirke içindeki kurşunun ICP-MS ve GFAAS ile belirlenmesi: farklı numune hazırlama prosedürlerinin değerlendirilmesi. *Talanta* , 64 (1), 258-263.
- Nikolaou, E., Soufleros, E. H., Bouloumpasi, E., & Tzanetakis, N. (2006). Selection of indigenous *Saccharomyces cerevisiae* strains according to their oenological characteristics and vinification results. *Food microbiology*, 23(2), 205-211.
- Nishidai, S., Nakamura, Y., Torikai, K., Yamamoto, M., Ishihara, N., Mori, H., Ohigashi, H., 2000. Kurosu, A Traditional Vinegar Produced From Unpolished Rice, Suppresses Lipid Peroxidation in Vitro and in Mouse Skin, *Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry*, 64(9), 1909-1914.
- Nishino, H., Murakoshi, M., Mou, X. Y., Wada, S., Masuda, M., Ohsaka, Y., ... & Jinno, K. (2005). Cancer prevention by phytochemicals. *Oncology*, 69(Suppl. 1), 38-40.
- Nojavan, S., Khalil, F., Kiaie, F., M., Rahimi, A., Arabanian, A., Chalavi, S., 2008. Rosa canina L. Meyvesinin Farklı Olgunluk Aşamalarında Askorbik Asidin Ekstraksiyonu Ve Kantitatif Tayini, *Gıda Bileşimi Ve Analizi Dergisi* , 21 (4), 300-305.
- Nurgel, C., Erten, H., Canbaş, A., Cabaroğlu, T., Selli, S., 2002. *Saccharomyces cerevisiae* Suşlarının Cv' den Üretilen Beyaz Şarapların Fermantasyon Ve Lezzet Bileşikleri Üzerindeki Etkisi, *Endüstriyel Mikrobiyoloji ve Biyoteknoloji Dergisi* , 29 (1), 28-33.
- Ogawa, N., Satsu, H., Watanabe, H., Fukaya, M., Tsukamoto, Y., Miyamoto, Y., Shimizu, M., 2000. Acetic Acid Suppresses the Increase in Disaccharidase

Activity that Occurs During Culture of caco-2 Cells, *The Journal of nutrition*, 130(3), 507-513.

- Orhan, D.D., Özlük, Ö., Coşkun, S.H., 2012. Antioiidant capacities, ascorbic acid and total phenol contents of the plants sold as rosehip in Turkey. *FABAD J. Pharm. Sci*, 37: 161-167.
- Ough, C., S., Amerine, M., A., 1988. *Methods for Analysis of Musts and Wines*.
- Ozturk, I., Caliskan, O., Tornuk, F., Sagdic, O. (2015). Antioxidant, antimicrobial, mineral, volatile, physicochemical and microbiological characteristics of traditional homemade Turkish vinegars. *Lebensmittel-Wissenschaft und Technologie*, 63, 144-151.
- Öncül, N., Karabiyıklı, Ş., 2015. Bitkisel Kaynaklı Antimikrobiyallerin Gıdalarda Bulunan Mikroorganizmalar Üzerindeki İnhibitif Etkinliği, *Academic Food Journal/Akademik GIDA*, 13(2).
- Östman, E., Granfeldt, Y., Persson, L., Björck, I., 2005. Vinegar Supplementation Lowers Glucose and insulin Responses and Increases Satiety After a Bread Meal in Healthy Subjects, *European Journal Of Clinical Nutrition*, 59(9), 983-988.
- Özcan, M., Haciseferoğulları, H., Marakoğlu, T., Arslan, D., 2005. Hawthorn (Crataegus spp.) Fruit: Some Physical and Chemical Properties, *Journal of Food Engineering*, 69(4), 409-413.
- Özçelik, H., 2013. General Appearances of Turkish Roses, *SDÜ, Fen Bilimleri Enst. Dergisi, Basımda*.
- Özçelik, H., Gül, A., Orhan, H. Özgökçe, F., Fakir, H., Sakçalı, S., Özkan, G., Ayter, Ünal, M., Tanrıverdi, F., Bilgiç, Ş., 2006-2009. Türkiye Rosa L. (Gül) Taksonlarının Genetik Çeşitliliği Tespiti, Ekonomiye Kazandırılması Olanaklarının Araştırılması ve Süleyman Demirel Üniversitesi Bünyesinde Rosarium (Gülistan) Tesisi. *TÜBİTAK TOGAV 1050627, Isparta* , 634s.
- Özen, M., 2018. Vişne Sirkesinin Üretim Aşamalarında Antioksidan ve Biyoaktif Bileşenlerin Belirlenmesi. *Yüksek Lisans Tezi. Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta*.
- Özenç B. 2011. Fumaria officinalis'in Antioksidan Aktivitesinin Belirlenmesi. *Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya*
- Özkaya, H., AH.N, E., Türker, 1991. Gıda Bilimi ve Teknolojisi, Ankara Üniversitesi. *Ziraat Fakültesi Yayınları, Ders Kitabı, Ankara*, 345: 443-467.
- Özogul, Y., Özyurt, G., Özogul, F., Kuley, E. Polat, A., 2005. Avrupa Yılan Balığı (Anguilla anguilla) Duyusal, Kimyasal ve Mikrobiyolojik Yöntemlerle Tazelik Değerlendirmesi, *Gıda Kimyası* , 92 (4), 745-751.
- Öztan T. 2006. Mor havuç, konsantresi, şalgam suyu, nar suyu ve nar ekşisi ürünlerinde antioksidan aktivitesi tayini ve fenolik madde profilinin be-

lirlenmesi, *Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.*

- Öztürk, A., Özdemir, Y., Göksel, Z., 2009. Elma Sirkesi ve Teröpatik Etkileri, *International Journal of Agricultural and Natural Sciences*, 2(1), 155-158.
- Palacios, V., Valcárcel, M., Caro, I., & Pérez, L. (2002). Chemical and biochemical transformations during the industrial process of sherry vinegar aging. *Journal of agricultural and food chemistry*, 50(15), 4221-4225.
- Pandareesh, M., D., Mythri, R., B., Bharath, M., S., 2015. Diyet Polifenollerinin Biyoyararlanımı: CNS Hastalıklarında Klinik Uygulamalarına Katkıda Bulunan Faktörler, *Uluslararası Nörokimya*, 89, 198-208.
- Pandey, K., B., Rizvi, S., I., 2009. İnsan Sağlığı ve Hastalıklarında Diyet Antioksidanları Olarak Bitki Polifenolleri, *Oksidatif Tıp ve Hücre Uzun Ömür*, 2 (5), 270-278.
- Pantelidis, G. E., Vasilakakis, M., Manganaris, G. A., & Diamantidis, G. R. (2007). Antioxidant capacity, phenol, anthocyanin and ascorbic acid contents in raspberries, blackberries, red currants, gooseberries and Cornelian cherries. *Food chemistry*, 102(3), 777-783.
- Parvathy, KS, Negi, PS ve Srinivas, P. (2009). Kurkumin- β -diglukositin antioksidan, antimutajenik ve antibakteriyel aktiviteleri. *Gıda Kimyası*, 115 (1), 265-271.
- Perestrelo, R., Silva, C., Pereira, J., Câmara, J., S., 2014. Healthy Effects of Bioactive Metabolites from Vitis Vinifera L. Grapes: A Review. *Grapes: Production, Phenolic Composition And Potential Biomedical Effects*, 305-338.
- Perez-Vizcaino, F., & Duarte, J. (2010). Flavonols and cardiovascular disease. *Molecular aspects of medicine*, 31(6), 478-494.
- Peterson, J., & Dwyer, J. (1998). Flavonoids: dietary occurrence and biochemical activity. *Nutrition Research*, 18(12), 1995-2018.
- Peynaud, E., n Blouin, J., 1999. *El gusto del vino: el gran libro de la degustación*.
- Phillips, B., 1990. Food Antioxidants: Edited by BJF Hudson. *Elsevier Applied Science, Amsterdam*, pp. xii+ 317.£ 52.00. ISBN 1-85166-440-8.
- Pılando, L. S., Wrolstad, R. E., & Heatherbell, D. A. (1985). Influence of fruit composition, maturity and mold contamination on the color and appearance of strawberry wine. *Journal of Food Science*, 50(4), 1121-1125.
- Pieri, P., Ollat, N., & Tandonnet, J. P. (1995, June). Growth of vines and maturation of berries as influenced by the soil water balance. In 5. *Symposium International d'Oenologie*. Lavoisier.
- Pietta, P., G., 2000. Flavonoids as Antioxidants, *Journal of Natural Products*, 63(7), 1035-1042.

- Pizzale, L., Bortolomeazzi, R., Vichi, S., Conte, L.S., 2002. Antioxidant activity of sage and oregano extracts related to their phenolic compound content. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 82:1645-1651.
- Plessi, M., 2003. Vinegar, Università Degli Studi Modena, Elsevier Science Ltd.
- Poyrazoğlu, E., Gökmen, V., & Artık, N. (2002). Organic acids and phenolic compounds in pomegranates (*Punica granatum* L.) grown in Turkey. *Journal of food composition and analysis*, 15(5), 567-575.
- Prasain, J., K., Wang, C., C., Barnes, S., 2004. Mass Spectrometric Methods for the Determination of Flavonoids in Biological Samples, *Free Radical Biology and Medicine*, 37(9), 1324-1350.
- Pratt, D., E., Hudson, B., J., 1990. Natural Antioxidants not Exploited Commercially, *In Food Antioxidants* (Pp. 171-191). Springer, Dordrecht.
- Prescott, S., C., Dunn, C., G., 1959. Industrial Microbiology, McGraw-Hill Book Company, Inc. United State of America, 945.
- Radosavljevic, D., Weeks, R., 2004. U.S. Patent No 6,724,590. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- Raspor, P., Goranovič, D., 2008. Biotechnological Applications of Acetic Acid Bacteria, *Critical Reviews in Biotechnology*, 28: 101-124.
- Rastija, V., & Srećnik, G. (2009). Polyphenolic composition of Croatian wines with different geographical origins. *Food Chemistry*, 115(1), 54-60.
- Ratnam, D.V., et al. (2006) Role of antioxidants in prophylaxis and therapy: A pharmaceutical perspective. *Journal of Controlled Release*, 113, 189-207. doi:10.1016/j.jconrel.2006.04.015.
- Rauha, J., P., Remes, S., Heinonen, M., Hopia, A., Kähkönen, M., Kujala, T., Pihlaja, K., Vuorela, H., Vuorela, P., 2000. Antimicrobial Effects of Finnish Plant Extracts Containing Flavonoids and Other Phenolic Compounds, *International Journal Of Food Microbiology*, 56(1), 3-12.
- Rein, M., J., Heinonen, M., 2004. Berry Suyu Renginın Stabilitesi ve Arttırılması, *Tarım ve Gıda Kimyası Dergisi*, 52 (10), 3106-3114.
- Reuter, S., Gupta, S. C., Chaturvedi, M. M., & Aggarwal, B. B. (2010). Oxidative stress, inflammation, and cancer: how are they linked. *Free radical biology and medicine*, 49(11), 1603-1616.
- Rhee MS, Lee SY, Dougherty RH, Kang DH. 2003. Antimicrobial effects of mustard flour and acetic acid against *Escherichia coli* O157: H7, *Listeria monocytogenes*, and *Salmonella enterica* Serovar typhimurium. *Appl Environ Microbiol* 69: 2959-63.
- Rice-Evans, C., A., Miller, N., J., Paganga, G., 1996. Structure-Antioxidant Activity Relationships of Flavonoids and Phenolic Acids, *Free Radical Biology & Medicine*. 20, 933-956.

- Ribéreau-Gayon, P., 1982. The Anthocyanins of Grapes and Wines, *Anthocyanins As Food Colors*, 6, 214-215.
- Ribéreau-Gayon, P., Glories, Y., Maujean, A., Dubourdieu, 2000. *Handbook of Enology, Volume 2: The Chemistry Of Wine-Stabilization And Treatments* (Vol. 2).
- Ribéreau-Gayon, P., Glories, Y., Maujean, A., Dubourdieu, D., 2006. *Handbook of Enology, Volume 2: The Chemistry Of Wine-Stabilization And Treatments* (Vol. 2).
- Ritchey, J. G., & Waterhouse, A. L. (1999). A standard red wine: monomeric phenolic analysis of commercial Cabernet Sauvignon wines. *American journal of enology and viticulture*, 50(1), 91-100.
- Robbins, R., J., 2003. Phenolic Acids in Foods: an Overview of Analytical Methodology, *Journal Of Agricultural And Food Chemistry*, 51(10), 2866-2887.
- Romero, E., G., Muñoz, G., S., Alvarez, P., M., Ibáñez, M., C., 1993. Determination of Organic Acids in Grape Musts, Wines And Vinegars By High-Performance Liquid Chromatography, *Journal Of Chromatography A*, 655(1), 111-117.
- Roussis, I. G., Lambropoulos, I., & Soulti, K. (2005). Scavenging capacities of some wines and wine phenolic extracts. *Food technology and Biotechnology*, 43(4), 351-358.
- Rutala, W., A., Barbee, S., L., Aguiar, N., C., Sobsey, M., D., Weber, D., J., 2000. Antimicrobial Activity of Home Disinfectants and Natural Products Against Potential Human Pathogens, *Infection Control&Hospital Epidemiology*, 21(1), 33-38.
- Ryu, J. H., Deng, Y., & Beuchat, L. R. (1999). Behavior of acid-adapted and unadapted Escherichia coli O157: H7 when exposed to reduced pH achieved with various organic acids. *Journal of food protection*, 62(5), 451-455.
- Saei-Dehkordi, S.S., Fallah, A. A., & Ghafari, E. (2012). Determination of lead, cadmium, copper, and zinc content in commercial Iranian vinegars using stripping chronopotentiometry. *Food Analytical Methods*, 5(4), 767-773.
- Sağbasan, B.H., 2015. Türkiye’de yaygın olarak tüketilen kuru kırmızı meyvelerin içerdiği antioksidan maddelerin biyoerişilebilirliğinin incelenmesi. *Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul*, 129s.
- Sáiz-Abajo, M., J., González-Sáiz, J., M., Pizarro, C., 2006. Prediction of Organic Acids and Other Quality Parameters of Wine Vinegar By Near-Infrared Spectroscopy, a Feasibility Study, *Food Chemistry*, 99(3), 615-621.
- Sakanaka, S., Ishihara, Y., 2008. Comparison of Antioxidant Properties of Per-simmon Vinegar and Some Other Commercial Vinegars in Radical-Scavenging Assays And on Lipid Oxidation in Tuna Homogenates, *Food Chemistry*, 107(2), 739-744.

- Samanidou, V. F., Antoniou, C. V., & Papadoyannis, I. N. (2001). Gradient RP-HPLC determination of free phenolic acids in wines and wine vinegar samples after spe, with photodiode array identification. *Journal of liquid chromatography & related technologies*, 24(14), 2161-2176.
- San Chez, M.C., Larrauri, J.A., Saurra, C. F. (1998). A procedure to measure anti-radical efficiency of polyphenols. *J. Sci. Food Agric.* 76, 270-276.
- Schuster, B., Herrmann, K., 1985. Hydroxybenzoic and hydroxycinnamic acid derivatives in soft fruits, *Phytochemistry*, 24(11), 2761-2764.
- Schneider, R., Razungles, A., Augier, C., Baumes, R. (2001). Monoterpenic and norisoprenoidic glycoconjugates of *Vitis vinifera* L. cv. Melon B. As precursors of odorants in Muscadet wines. *Journal of Chromatography A*, 936(1-2), 145-157
- Sellappan, S., Akoh, C., C., Krewer, G., 2002. Phenolic compounds and antioxidant capacity of Georgia-grown blueberries and blackberries, *Journal of agricultural and food chemistry*, 50(8), 2432-2438.
- Sengun IY, Karapinar M. 2004. Effectiveness of lemon juice, vinegar and their mixture in the " elimination of *Salmonella typhimurium* on carrots (*Daucus carota* L.). *Intl J Food Microbiol* 96: 301-5.
- Sengun, I., Y., Karapinar, M., 2005. Effectiveness of Household Natural Sanitizers in The Elimination of *Salmonella Typhimurium* on Rocket (*Eruca Sativa* Miller) and Spring Onion (*Allium Ceba* L.). *International Journal Of Food Microbiology*, 98(3), 319-323.
- Shahidi, F., Wanasundara, P., K., J., 1992. Phenolic Antioxidants. *Critical Review of Food Science and Nutritional.* 32, 67-103.
- Shahidi, F., & Naczki, M. (1995). Methods of analysis and quantification of phenolic compounds. *Food phenolic: Sources, chemistry, effects and applications*, 287-293.
- Shahidi, F., Ambigaipalan, P., 2015. Phenolics and polyphenolics in foods, beverages and spices: Antioxidant activity and health effects—A review, *Journal of functional foods*, 18, 820-897.
- Shakibaei, M., Harikumar, K., B., Aggarwal, B., B., 2009. Resveratrol addiction: to die or not to die, *Molecular Nutrition & Food Research*, 53: 115- 128.
- Shimoji, Y., Tamura, Y., Nakamura, Y., Nanda, K., Nishidai, S., Nishikawa, Y., ... & Ohigashi, H. (2002). Isolation and identification of DPPH radical scavenging compounds in Kurosu (Japanese unpolished rice vinegar). *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50(22), 6501-6503.
- Shoji, T., Akazome, Y., Kanda, T., Ikeda, M., 2004. Elma Polifenol Ekstraktının Toksikolojisi ve Güvenliği, *Gıda Ve Kimyasal Toksikoloji: British Industrial Biological Research Association*, 42 (6), 959.

- Sides, A., Robards, K., Helliwell, S., 2000. Developments in Extraction Techniques and Their Application to Analysis of Volatiles in Foods. *TRAC Trends Analytical Chemistry*, 19 (5), 322-329.
- Singleton, V. L., & Noble, A. C. (1976). Wine flavor and phenolic substances.
- Singleton, V.L., and Rossi, J. A. 1965. Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic phosphotungstic acid reagents. *American Journal of Enology and Viticulture*, 16, 144-153.
- Sizer, F., S., Whitney, E., N., 1997. Nutrition: Concepts and Controversies, West, Wadsworth: Belmont, CA.
- Soleas, G. J., Dam, J., Carey, M., & Goldberg, D. M. (1997). Toward the fingerprinting of wines: cultivar-related patterns of polyphenolic constituents in Ontario wines. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 45(10), 3871-3880.
- Soleas, G. J., Diamandis, E. P., & Goldberg, D. M. (1997). Wine as a biological fluid: history, production, and role in disease prevention. *Journal of clinical laboratory analysis*, 11(5), 287-313.
- Somers, T. C., Evans, M., E., 1974. Wine quality: Correlations with colour density and anthocyanin equilibria in a group of young red wines, *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 25(11), 1369-1379.
- Sorkun, E., 2012. Farklı renkteki alıç meyvelerinin pomolojik ve fitokimyasal özelliklerinin belirlenmesi. *Yüksek Lisans Tezi*, G. Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, Tokat, 47s.
- Soyer, Ye Ş. Ben. M., Koca, N., ve Karadeniz, F., 2003. Türk Beyaz Üzüm ve Üzüm Sularının Organik Asit Profili, *Gıda Bileşimi ve Analizi Dergisi* , 16 (5), 629-636.
- Spáčil, Z., Nováková, L., Solich, P., 2008. Analysis of phenolic compounds by high performance liquid chromatography and ultra performance liquid chromatography, *Talanta*, 76(1), 189-199.
- Stackebrandt, E., Murray, R. G. E., & Trüper, H. G. (1988). Proteobacteria classis nov., a name for the phylogenetic taxon that includes the “purple bacteria and their relatives”. *International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology*, 38(3), 321-325.
- Staggs, B., 1996, Why wine is really beter, *Health*, 10, 30.
- Stanway, P., Elma Sirkesi, *Kuraldışı Yayıncılık* , 2010.
- Suschetet, M., Siess, M., H., Le Bon, A., M., 1998. Polyphenols. 96 (*Les Colloques* N8). INRA, Paris, 166-204.
- Swings, J., 1992. The Genera Acetobacter and Gluconobacter, In *The Prokaryotes, A Handbook On The Biology Of Bacteria, Ecophysiology, Isolation, Identification And Applications*; 2nd Edition. Vol. Ill Chapter 111, Pp. 2268-2286,(A. Balows, HG Trüper, M. Dworkin, W. Harder And KH Schleifer, Eds.); Springer Verlag.

- Szmitko, P., E., erma, S., 2005. Red wine and your heart, *Circulation*, 111(2), e10-e11.
- Şahin, İ., & KILIÇ, O. (1981). Kuru üzüm ve şarap sirkelerinin bileşimleri ve kontrol yöntemleri üzerinde araştırma. *Gıda Dergisi, Ankara*, 6(6): 5-15.
- Şahin, İ., 1982. Asit Fermantasyonları (Sirke, Laktik ve Sitrik asit Fermantasyonları). Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Ders Notu, *Tekser No. 78*, 142s.
- Şahin, İ., Kılıç, O. (1981). Kuru üzüm ve şarap sirkelerinin bileşimleri ve kontrol yöntemleri üzerinde araştırma. *Gıda*, 6(6), 5-13.
- Şahin, İ., Yavaş, İ., & Kılıç, O. (1977). Kuru üzüm sirkesi üretiminde öğütme ve çeşitli katkı maddelerinin fermantasyon süresi ve verime etkileri. *Gıda*, 2(3), 95-110.
- Şavir, Z., 2008. Munzur Dağı (Erzincan) Kuşburnu (*Rosa spp.*) Genetik Kaynakları. *Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*, 50s, Van.
- Sengun IY, Karapinar M. 2004. Effectiveness of lemon juice, vinegar and their mixture in the elimination of *Salmonella typhimurium* on carrots (*Daucus carota L.*). *Intl J Food Microbiol* 96: 301-5.
- Şengün, İ., Y., Kılıç, G., 2018. Dut Sirkesinin Mikrobiyolojik, Fiziksel, Kimyasal, Antiradikal ve Antimikrobiyal Özellikleri., *Academic Food Journal/Akademik GIDA*, 16(2).
- Şengün, İ., Y., Kılıç, G., 2019. Farklı Sirke Çeşitlerinin Mikroflorası, Biyoaktif Bileşenleri Ve Sağlık Üzerine Etkileri., *Akademik Gıda*, 17(1), 89-101.
- Tan, S., C., 2005. Vinegar Fermentation. *Louisiana, Yüksek Lisans Tezi*, Lafayette.
- Tarozzi, A., Marchesi, A., Cantelli-Forti, G., Hrelia, P., 2004. Cold-storage affects antioxidant properties of apples in Caco-2 cells, *The Journal of nutrition*, 134(5), 1105-1109.
- Taşcıoğlu, F., Değirmenci, N., A., Özkan, S., Mehmetoğlu, O., 2012. Karpal Tünel Sendromunun Tedavisinde Düşük Seviye Lazer: Klinik, Elektrofizyolojik ve Ultrasonografik Değerlendirme, *Uluslararası Romatoloji*, 32 (2), 409-415.
- Tekin, S. 2014. Elma ve Üzüm Sirkelerinin Ağır Metal İçeriklerinin ICP-MS (İndüktif Eşleşmiş Plazma -Kütle Spektrometresi) İle Belirlenmesi üzerine bir araştırma. *Yüksek lisans Tezi. Ankara Üniversitesi*, Ankara, 48-52s.
- Tesfaye, W., Morales M.L., Garca-Parrilla M.C., Troncoso A.M., 2002. Wine vinegar: technology, authenticity and quality evaluation. *Trends in Food Science and Technology*, 13 (1), 12-21.
- Tesfaye, W., Morales, M. L., Benitez, B., Garcia-Parrilla, M. C., & Troncoso, A. M. (2004). Evolution of wine vinegar composition during accelerated aging with oak chips. *Analytica Chimica Acta*, 513(1), 239-245.

- Togay, A. (2005). Böğürtlen Şarabı Üretimi Üzerine Bir Araştırma, *Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*, Adana.
- Tomasi, D., Calò, A., Costacurta, A., Aldighieri, R., Pigella, E., & Stefano, R. D. (2000). Effects of the microclimate on the vegetative and aromatic response of the vine variety Sauvignon b., clone R3. *Rivista di Viticoltura e di Enologia*, 53(2/3), 27-44.
- Tosun, H., 2011. Sirke Teknolojisi, TSE Sirke-Tarım Kökenli Sıvılardan Elde Edilen Ürün TS 1880 EN 13188 - Tadil ICS: 01. 040. 67; 67. 220. 20, Türk Standartları Enstitüsü Necatibey Cad. 112, Ankara.
- Tsao, R., Yang, R., Young, J., C., Zhu, H., 2003. Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (HPLC) Kullanılarak Sekiz Elma Çeşidindeki Polifenolik Profiller, *Tarım Ve Gıda Kimyası Dergisi*, 51 (21), 6347-6353.
- Turgut D.Y., Seydim A. C. 2013. Akdeniz Bölgesinde yetiştirilen bazı nar (*Punica granatum L.*) çeşit ve genotiplerinin fenolik bileşenleri ve antioksidan aktivitelerinin belirlenmesi. *Akademik Gıda*, 11 (2): 51-59.
- Turker, N., Aksay, S., Ekiz, H., İ., 2004. Effect of storage temperature on the stability of anthocyanins of a fermented black carrot (*Daucus carota* var. L.) beverage: shalgam, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52(12), 3807-3813.
- Türkben, C., 2003. Kuşburnu, *Uludağ Üniversitesi Basımevi*, ISBN, 975-6958.
- Türker, İ., 1963. Sirke Teknolojisi ve Teknikte Laktik Asit Fermentasyonları, *Ankara Üniversitesi, Ziraat Fakültesi Ders Kitabı*, No: 209, Ankara Üniversitesi Basımevi, Ankara, 181s.
- Tüzün, Y., Garip, F., 2005. E Vitaminin Dermatolojideki Yeri, *Dermatose*, 4, 96-98.
- Ubeda, C., Hidalgo, C., Torija, M. J., Mas, A., Troncoso, A. M., & Morales, M. L. (2011). Evaluation of antioxidant activity and total phenols index in persimmon vinegars produced by different processes. *LWT-Food Science and Technology*, 44(7), 1591-1596.
- Ubeda, Palenque, J., 2011. El impacto del cambio climático en los glaciares del complejo volcánico Nevado Coropuna, Cordillera Occidental de los Andes Centrales, *Doctoral dissertation, Universidad Complutense de Madrid*, Servicio de Publicaciones.
- Unver, Y., Meydanal, S., Sancak, K., Unluer, D., Ustabas, R., & Dugdu, E. (2011). Synthesis, crystal structure, and antioxidant properties of novel 1, 2, 4-triazol-5-ones containing 3, 4-dimethoxyphenyl and 3, 4-dihydroxyphenyl moiety. *Turkish Journal of Chemistry*, 35(2), 265-277.
- Uruk, T. 2017. Yaban Mersini Şarabı Yapımı Ve Antioksidan Aktivitesinin İncelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Aydın Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*.
- Uzun, Z., 2009. Zeki Uzun ile Sözlü Görüşme, Sultandağı, Afyon.

- Ünal, E., 2007. Dimrit üzümünden değişik yöntemlerle sirke üretimi üzerine bir araştırma. *Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Adana.
- Ünlütürk, A., Turantaş, F., 2003. *Gıda mikrobiyolojisi, Meta Basım Matbaacılık*, İzmir, 430s
- Vardin, H., 2000. Harran Ovasında Yetişen Değişik Nar Çeşitlerinin Gıda Sana-yinde Kullanım Olanakları Üzerine Bir Çalışma, *Fen Bilimleri Enstitüsü (Basılmamış)*, Adana, Turkey.
- Vatansever, H., 2016. Alıç (*Crataegus tanacetifolia*, *Crataegus monogyna*) mey-vesi çeşitlerinden üretilen marmelat ve reçellerin bazı özelliklerinin belirlenmesi. *Yüksek Lisans Tezi*, A. K. Ü., *Fen Bilimleri Enstitüsü*, Afyon, 106s.
- Verma, S., K., Jain, V., Verma, D., Khamesra, R., 2007. *Crataegus oxyacantha*-A cardioprotective herb, *Journal of Herbal Medicine and Toxicology*, 1(1), 65-71.
- Verzelloni, E., Tagliazucchi, D., Conte, A., 2007. Relationship between the anti-oxidant properties and the phenolic and flavonoid content in traditional balsamic vinegar, *Food Chemistry*, 105(2), 564-571.
- Vieira, F. G. K., Borges, G. D. S. C., Copetti, C., Gonzaga, L. V., Nunes, E. C., & Fett, R. (2009). Activity and contents of polyphenolic antioxidants in the whole fruit, flesh and peel of three apple cultivars. *Arch Latinoam Nutr*, 59(1), 101-106.
- Vijayakumar, C., Wolf-Hall, C., E., 2002. Evaluation of household sanitizers for reducing levels of *Escherichia coli* on iceberg lettuce, *Journal of food protection*, 65(10), 1646-1650.
- Villers, R. (1984). MASIELLO T.,” La donna tutrice, Modelli culturali e prassi giuridica fra gli Antonini e Severi”(Book Review). *Revue de Philologie, de Littérature et d’Histoire Anciennes*, 58, 356.
- Vuorinen, H., Määtä, K., & Törrönen, R. (2000). Content of the flavonols myri-cetin, quercetin, and kaempferol in Finnish berry wines. *Journal of Agri-cultural and Food Chemistry*, 48(7), 2675-2680.
- Wang, H., Cao, G., Prior, R., L., 1997. Oxygen radical absorbing capacity of ant-hocyanins, *Journal of agricultural and Food Chemistry*, 45(2), 304-309.
- Wechter, M., E., Gruber, S., B., Haefner, H., K., Lowe, L., Schwartz, J., L., Rey-nolds, K., R., Johnston, C., M., 2004. Vulvar melanoma: 2 olgu bildirisi veliteratürün gözden geçirilmesi, *Journal of The American Academy of Dermatology*, 1(2), 85-91.
- Wesche-Ebeling, P., Argaiz-Jamet, A., 2002. Stabilization mechanisms for ant-hocyanin: the case for copolymerization reactions, In *Engineering and Food for the 21st Century* (pp. 171-180). CRC Press.Wine Industry Work-shop, Cornell University, New York.

- Wolfe, K., & Liu, R. H. (2002). Apple peels are rich in phytochemicals and have high antioxidant activity. *New York Fruit Quarterly*, 10(3), 9-11.
- Wood, B., J., B., 1985. Microbiology of Fermented Foods, *Elsevier Applied Science, England*, 1, 1-47.
- Yamankaradeniz, R., 1982. Erzurum Yöresinde Doğal Olarak Yetişen Kuşburnunun Bileşimi ve Değerlendirme Olanakları Üzerine Araştırmalar, *Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Erzurum.
- Yang, B., & Liu, P. (2012). Composition and health effects of phenolic compounds in hawthorn (*Crataegus* spp.) of different origins. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 92(8), 1578-1590.
- Yetiman, Ae, 2012. Sirke Mikroflorasındaki Asetik Asit Bakterilerinin Moleküler Teknikler İle Tanımlanması, *Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kayseri.
- Yildirim, K., Karatay, S., Atasoy, M., Gundogdu, F., Aktan, B., Alper, F., Kantarci, A., M., 2011. A Rare Deformity and Bilateral Concurrent Patellar Tendon and Quadriceps Tendon Ruptures in a Patient with Relapsing Polychondritis. in *Rheumatology* (Vol. 50, Pp. 1i17-1i18). *Great Clarendon St, Oxford O2x 6dp, England: Oxford Univ Press*.
- Yildiz, O., Alpaslan, M., 2012. Properties of rose hip marmalades, *Food Technology and Biotechnology*, 50(1), 98-106.
- Yin, A., Zhang, K., McClure, M. J., Huang, C., Wu, J., Fang, J., ... & El-Newehy, M. (2013). Electrospinning collagen/chitosan/poly(L-lactic acid-co-ε-caprolactone) to form a vascular graft: Mechanical and biological characterization. *Journal of biomedical materials research Part A*, 101(5), 1292-1301.
- Yokotsuka, K., Nagao, A., Nakazawa, K., & Sato, M. (1999). Changes in anthocyanins in berry skins of Merlot and Cabernet Sauvignon grapes grown in two soils modified with limestone or oyster shell versus a native soil over two years. *American journal of enology and viticulture*, 50(1), 1-12.
- Yolcu, H., 2010. Kuşburnu pulpu üretiminde antioksidan özelliklerin değişimi. *Yüksek Lisans Tezi, O.M.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü*, Samsun, 64s.
- Zheng, Y., Wang, S. Y., Wang, C. Y., & Zheng, W. (2007). Changes in strawberry phenolics, anthocyanins, and antioxidant capacity in response to high oxygen treatments. *LWT-Food Science and Technology*, 40(1), 49-57.
- Zhu, D. C., Li, S. M., Cawood, P. A., Wang, Q., Zhao, Z. D., Liu, S. A., & Wang, L. Q. (2016). Assembly of the Lhasa and Qiangtang terranes in central Tibet by divergent double subduction. *Lithos*, 245, 7-17.
- Xia, T., Zhang, B., Duan, W., Zhang, J., Wang, M., 2020. Nutrients and bioactive components from vinegar: A fermented and functional food, *Journal of Functional Foods*, 64, 103681. <https://doi.org/10.1016/j.jff.2019.103681>

- Xie, Y., Wang, Z., Huang, Q., & Zhang, D. (2017). Antifungal activity of several essential oils and major components against wood-rot fungi. *Industrial Crops and Products*, 108, 278-285.
- Xu, Q., Tao, W., Ao, Z., 2007. Antioxidant activity of vinegar melanoidins, *Food Chemistry*, 102(3), 841-849.



www.seruenyayinevi.com



/seruenyayinevi



/seruenyayinevi



/seruenyayinevi



9 786057 285249