

Research Article

YULAF EKMEĞİ ÜRETİM AŞAMALARININ FENOLİK MADDE İÇERİĞİ VE ANTİOKSİDAN AKTİVİTEYE ETKİSİ

Berna Topçu¹ , Zeynep Tacer Caba² , Dilara Nilüfer Erdil¹ 

Cite this article as:

Topçu, B., Tacer Caba, Z., Nilüfer Erdil, D. (2019). Yulaf Ekmeği Üretim Aşamalarının Fenolik Madde İçeriği ve Antioksidan Aktiviteye Etkisi. Food and Health, 5(1), 48-63. <https://doi.org/10.3153/FH19006>

¹ İstanbul Teknik Üniversitesi Gıda Mühendisliği Bölümü, 34469 Maslak, İstanbul, Türkiye

² İstanbul Aydın Üniversitesi Gıda Mühendisliği Bölümü, Florya, İstanbul Türkiye

Submitted: 24.05.2018

Accepted: 18.07.2018

Published online: 20.10.2018

Correspondence:

Dilara NİLÜFER ERDİL

E-mail: niluferd@itu.edu.tr

© Copyright 2019 by ScientificWebJournals

Available online at <http://ifhs.scientificwebjournals.com>

ÖZ

Son yıllarda hububat türlerinin insan sağlığı için temel gıda maddeleri olmalarının çok ötesinde faydalar sağladığı anlaşılmıştır. Tüketimi buğdaya göre daha düşük olan yulaf (*Avena sativa* L.) son zamanlarda, antioksidan, anti-enflamatuar, hipoalerjenik ve antikarsinogenik özellikleriyle dikkat çekmektedir. Ekmek, en önemli hububat ürünü olmasının yanında, farklı hammaddelerin kullanımına uygun yapısı ile fonksiyonel bileşenlerin en fazla kullanım bulduğu ürünlerdendir. Bu çalışmada; ekmeklik buğday ununa %40 gibi yüksek bir oranda yulaf unu katılarak ekmeği üretilmiştir. Üretimdeki yoğurma, fermentasyon ve pişirme aşamalarının fenolik bileşiklere ve antioksidan aktivite üzerine etkilerinin ve bu bileşiklerin bu işlemler sırasında ne derece korunduğunun belirlenmesi amaçlanmıştır. Elde edilen sonuçlara göre; toplam fenolik madde miktarının, yulaf ekmeğinde kontrol buğday ekmeğine göre önemli düzeyde yüksek olduğu belirlenmiştir (sırasıyla 53.9 ±7.3 ve 41.0 ±3.4 mg GAE/100g KM, p<0.05). Her iki ekmeği çeşidinde de, fermentasyon işleminin fenolik bileşik içeriğini artırdığı, pişirme işleminin ise düşürdüğü görülmüştür. Pişirme sonrasında yulaf ekmeğindeki toplam flavonoid miktarı (529.9 ±114.7 mg RE/100g KM) kontrol ekmeğine göre daha yüksektir (452.9 ±74.3 mg RE/100g KM). Antioksidan aktivite sonuçlarına göre ise söz konusu iki ekmeği arasındaki fark önemli düzeyde bulunmamıştır (p>0.05).

Anahtar Kelimeler: Yulaf unu, Ekmek, Fenolik madde, Fermentasyon, Yoğurma, Pişirme

ABSTRACT

EFFECTS OF PROCESSING STEPS ON THE PHENOLIC CONTENT AND ANTIOXIDANT ACTIVITY OF OAT BREADS

Recently, cereal products have been displayed to provide health benefits far beyond being only staple food-stuffs. Oats (*Avena sativa* L.), which are consumed less than wheat, have recently attracted attention for their antioxidant, anti-inflammatory, hypoallergenic and anticarcinogenic properties. Bread is not only the most significant, but also the most suitable cereal product for functional components incorporation, structurally. In this study; breads were prepared by adding oat flour to bread wheat flour at a level as high as 40%. It is aimed to determine the effects of mixing, fermentation and baking processes on phenolic compounds and antioxidant activity. According to the results, total amount of phenolics was significantly higher in oat bread than the control wheat bread (53.9 ±7.3 and 41.0 ±3.4 mg GAE/100g dry matter, respectively p<0.05). In both types of bread, fermentation process increased the amount of phenolics while baking decreased. Total flavonoids content in oat bread after baking (529.9 ±114.7 mg RE/100g dry matter) was higher than control bread (452.9 ±74.3 mg RE/100g dry matter). According to the antioxidant activity results, difference between two different breads was not significant (p>0.05).

Keywords: Oat flour, Bread, Phenolics, Fermentation, Mixing, baking

Giriş

Günümüzde artan nüfusla birlikte sağlıklı gıda kaynakları azalmakta ve toplumlar sağlıksız gıdalara yönelmektedir. Son yıllarda, dünyada özellikle gelişmemiş veya gelişmekte olan ülkelerde alım gücünün kısıtlı olması sebebiyle, sağlıklı gıdalara ulaşmak daha da zor bir hal almıştır. Bazı gıdalar ise, faydaları bilinmediği için kullanımı ekonomik olmasına rağmen ilgi görmemektedir.

Epidemiyolojik çalışmalar ve ortaya konan biyolojik mekanizmalar ışığında, hububat ürünlerinin düzenli tüketiminin sağlık üzerindeki olumlu etkileri kanıtlanmıştır. Bu etkiler arasında kan şekerinin düzenlenmesi, obezitenin ve özellikle ileri yaşlarda kardiyovasküler rahatsızlıkların engellenmesi ve kolon kanseri riskinin azalması en önemlileridir (Sahyoun ve diğ., 2006). Sağlıklı yaşam bilincinin artması ile tam buğday, çok tahıllı ve fonksiyonel bileşen içeren ekmeğin giderek daha yaygın hale geldiği görülmektedir. Tüketimi buğday ve pirince nazaran daha düşük miktarlarda olmasına rağmen, yulaf (*Avena sativa* L.) son zamanlarda, sahip olduğu antioksidan, anti enflamatuvar, hipoalerjenik ve antikarsinojenik özelliklerinden dolayı yüksek oranda ilgi çekmektedir (Bei ve diğ., 2017). Yulafın (*Avena sativa* L. ve *Avena nuda* L.) içeriğindeki çözünür diyet lifi, doymamış yağ asitleri, β-glukan, birçok vitamin, mineral ve iyi dengelenmiş protein kompozisyonu işlenmiş gıdalarda kullanımına olan ilgiyi arttırmıştır. Yulaf, aynı zamanda bol miktarda tokol (tokoferol ve tokotrienol), sterol, fenolik bileşikler ve fitik asit gibi antioksidan özellikte bileşikler de içerir (Chen ve diğ., 2015).

Son zamanlarda; yüksek lif içeriğine sahip olması nedeniyle yulafın dolaşım sistemindeki sorunları iyileştirdiği gözlemlenmiştir (Liu ve diğ., 2004). Yapılan yeni çalışmalarda; yulaf içeriğindeki fenolik bileşikler ve antioksidan aktiviteye dikkat çekilmiştir. Bunun yanında, yulaf içeriğindeki E vitamini gibi antioksidanların yanısıra *in vitro/in vivo* olarak kuvvetli antioksidan aktivite gösteren çok çeşitli fenolik bileşikler (bazi sinamik asit türevleri, avenalumik asit ve avenantramid) bulunduğu da belirtilmektedir (Cai ve diğ., 2011; Viscidi ve diğ., 2004). Birçok çalışma, yulaftaki fenolik bileşiklerin miktarının ve antioksidan kapasitelerinin depolama, fermentasyon, çimlendirme, ısı uygulaması ve farklı proses metotlarından önemli derecede etkilendiğini de ortaya koymaktadır (Cai ve diğ., 2011).

Diğer hububatlarla benzer olarak yulaflarda da fenolik bileşikler serbest veya bağlı formda bulunabilirler. Düşük molekül ağırlıklı, çözünebilir "serbest fenolik" bileşikler (tokoferol, tokotriyenol, flavanoid, hidroksisinamat, vb.) ve kovalent bağlarıyla bağlı, kompleks yapıda, yüksek molekül ağırlığına sahip, çözünmeyen hücre bileşeni "bağlı fenolik"

bileşikler (lignin, hücre duvarı polisakkaritleri, yapısal ve/veya depo proteinleri, vb.) olarak ikiye ayrılmaktadırlar. Serbest fenolikler kolaylıkla insan diyetinde absorbe edilebilen antioksidan kaynağı iken; bağlı fenolikler gastrointestinal yolda emilimden önce daha ileri bir metabolizma süreci gerektirdikleri için uzun süreli yararları mevcuttur. Diğer tahıllara göre farklı olarak, yulaflar kendine özgü, düşük molekül ağırlığına sahip, diğer tahıllarda bulunmayan avenantramid adında çözünebilir bir fenolik bileşik içerir. Sentetik avenantramidler, canlı dışı ortamda kuvvetli antioksidan özellik gösterirler ve ekstraktlarda antioksidan aktivitesi ile avenantramid arasında korelasyon olduğu gözlemlenmiştir. Yulaf tanesinin en temel fenolik maddesi olan avenantramidler tane içerisindeki dış bölgelerde (örneğin; kepek ve alt alöron tabakalarda) nispeten daha yüksek konsantrasyonlarda bulunurlar (Liu ve diğ., 2004).

Yulaf unu ile yapılmış ekmeğin içeriklerindeki diyet lifi, antioksidanlar ve diğer fitokimyasallar ile yüksek besin kalitesi yanında fındık benzeri, ekşiliği giderilmiş hoş bir tada sahiptir. Mükemmel su tutma özellikleri ile ekmeğin daha uzun süre taze kalmasını sağlarlar (Hüttner ve diğ., 2010). Son zamanlarda yapılan çalışmalar, aynı zamanda çölyak hastalığı olan birçok insanın yulafla tolere edebildiğini de göstermiştir (Hoffenberg ve diğ., 2000). Buna karşın, yulaf unu ile yapılan ekmeğin düşük kalitede ve özellikle de düşük ekmeğin hacminde oldukları. Bu nedenle, yapılan çalışmalarda genel olarak yulaf ununun %10'dan %51'e kadar değişiklik gösteren miktarlarda buğday unu ile ikame edildiği ve bu değişikliğin hamur özellikleri ve ekmeğin kalitesi üzerindeki etkisinin araştırıldığı görülmektedir (Hüttner ve diğ., 2010). Kalite özelliklerinin iyileştirilmesine yönelik diğer çalışmalarda ayrıca oksidatif (glukoz oksidaz ve lakkaz) ve proteolitik (proteaz) enzimlerin yulaf unu ile birlikte kullanılması (Renzetti ve diğ., 2010) veya pirinç unu ve yulaf ununun birlikte kullanımı (Hager ve diğ., 2014) gibi farklı denemeler yapılmıştır. Uygulanan ikamelerin kalite özelliklerini bir miktar iyileştirmesinin yanısıra üretilen ekmeğin yulafın raf ömrü üzerindeki olumlu özelliklerini taşıdığı da görülmüştür. Bugüne kadar, çeşitli ısıl işlemlerin toplam fenolik madde içeriği, toplam antioksidan aktivite ve/veya fenolik madde kompozisyonu üzerindeki etkilerini inceleyen pek çok çalışma yapılmış olup (Santiago ve diğ., 2018; Chen ve diğ., 2017; Tomas ve diğ., 2017) bu işlemlerin toplam antioksidan aktivite ve toplam fenolik madde miktarı üzerindeki olumlu etkileri dikkat çekmiştir.

Bunların yanında, ekmeğin üretim prosesleri de farklı çalışmalarda ele alınmış ve birbirinden farklı bulgular elde edilmiştir. Örneğin yapılan bir çalışmada; yağı alınmış buğ-

dayda *Bacillus subtilis* ile gerçekleştirilen fermentasyon sonunda serbest fenolik bileşiklerin ve peptitlerin değişimi ve aralarındaki sinerjistik interaksyonun antioksidan özelliklere etkisi araştırılmış ve uygulanan fermentasyon işlemi sonrasında yağı alınmış buğday tanelerindeki serbest fenolik bileşik miktarı artış gösterirken, bağlı fenolik bileşiklerin azaldığı gözlenmiştir (Liu ve diğ., 2017). Buna karşın; çavdar unu ile üretilen ekmekte, ekme yapım aşamaları esnasında toplam fenolik miktarında önemli derecede bir düşüş tespit edilmiştir. Son fermentasyon aşaması en yüksek düşüşe sebep olurken, uygulanan yoğurma ve pişirme işlemlerinin de toplam fenolik madde içeriğinde azalmaya neden olduğu raporlanmıştır (Boskov ve diğ., 2002). Buna karşın, buğday unuyla elde edilmiş ekmekte pişirme işlemlerinin antioksidan aktiviteye etkisini araştırmayı amaçlayan bir çalışmanın sonucunda ise; uygulanan işlem tipinin antioksidan aktiviteyi etkilediği belirtilmiştir. Serbest fenolik asitlerin antioksidan aktivitesinin yoğurma ile azaldığı fakat daha sonra fermentasyon ve pişirme ile artış gösterdiği ifade edilmiştir. Fenolik asitlerin pişirme aşamasından sonra antioksidan aktivitelerini sürdürdükleri ve bunun da tüketici için sağlığa potansiyel fayda sağladığı belirlenmiştir (Han ve Koh, 2011).

Bu çalışmanın amacı; %40 gibi yüksek bir oranda (bu çalışma için ekmeğin tadı ve istenilen kalite özelliklerinin kabul edilebilir olduğu maksimum düzey) yulaf unu içeren ekmeklerin üretiminde yer alan yoğurma, fermentasyon ve pişirme aşamalarının fenolik bileşiklere ve antioksidan aktivite üzerine etkilerini belirlemek ve bu bileşiklerin bu işlemler sırasında ne derece korunduğunu araştırmaktır. Diğer bir amaç ise; yulaf unu ilavesiyle fırıncılık ürünlerinin fonksiyonel etkilerinin geliştirilmesini sağlamaktır. Çalışma sonunda, ülkemizde de yetiştirilen ve yukarıda da açıklandığı üzere besin değeri bakımından son derece zengin olan bir hammaddenin, temel bir gıda ile toplumun beslenmesinde daha fazla yer alması hedeflenmiştir.

Materyal ve Metot

Materyal

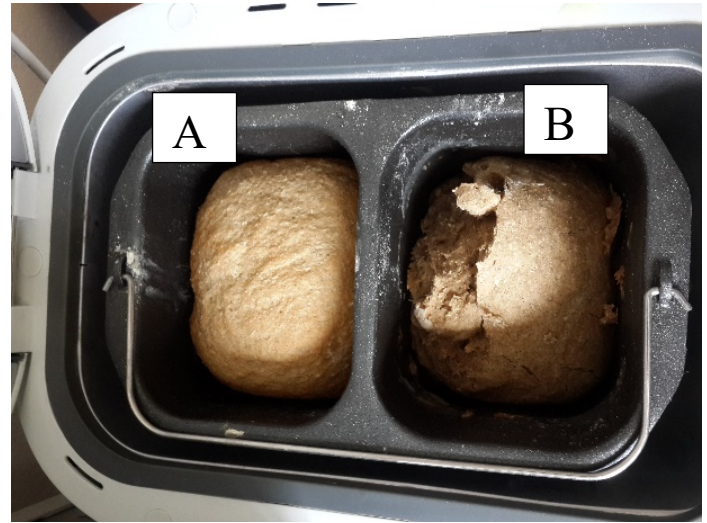
Ekmeklerin yapımında tam yulaf unu (Tito Un, İstanbul, Türkiye) ve genel amaçlı buğday unu (Eriş Un, Türkiye) kullanılmıştır. Ekme yapımında kullanılan diğer malzemeler; margarin (Sana), tuz (Billur tuz, iyotlu), kristal toz şeker (Bal Küpü), su (Erikli), instant kuru maya (Dr. Oetker) marketten temin edilmiştir. Tüm deneyler iki işlem tekrarlı örneklerde, paralel ekstraksiyonu takiben üçer analiz tekrarı olarak gerçekleştirilmiştir.

Kimyasallar

Ekstraksiyon için kullanılan metanol ($\geq 99,9$), hidroklorik asit (HCl, %37), sülfirik asit (H_2SO_4 , %95) ve spektrofotometrik analizler için kullanılan sodyum karbonat (Na_2CO_3), bakır (II) klorür ($CuCl_2$), amonyum asetat (NH_4Ac), sodyum nitrit ($NaNO_2$), sodyum hidroksit (NaOH) Merck KGaA'dan (Darmstadt, Almanya) tedarik edilmiştir. Spektrofotometrik analizler için kullanılan gallik asit, Folin-Ciocalteu fenol ajanı, rutin, etanol (EtOH, $\geq 99,8$), neokuprin (Nc), 1,1 - difenil-2-pikril hidrazil (DPPH) Sigma-Aldrich Chemie GmbH'den (Steinheim, Almanya) tedarik edilmiştir. Spektrofotometrik analizler için kullanılan alüminyum klorür ($AlCl_3$) ve 6-hidroksi-2,5,7,8-tetrametilkroman-2-karboksilik asit (Troloks) ise Fluka Chemie'den (Buchs, İsviçre) tedarik edilmiştir.

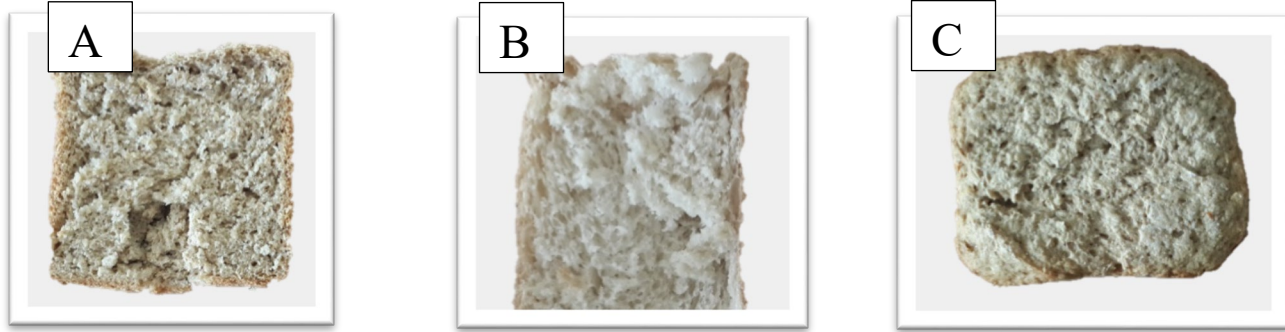
Örneklerin Hazırlanması

Yulaf unu ilaveli ekmekler için kullanılan ekme formülasyonu Tablo 1'de verilmiştir. Yulaf unu içecek ekmeğin formülasyonuna karar verebilmek için; buğday ununun %40 (Şekil 1a ve Şekil 1b) ve %60 düzeylerinde yulaf unu ile ikameleri ile ön denemeler yapılmıştır. Deneme sonucunda %60 yulaf unu ikamesi ile üretilen ekmeğin kalitesinin yetersiz düzeyde bulunması nedeniyle kabul edilebilir nitelikte olan %40 yulaf unu ikamesi ile devam edilmesine karar verilmiştir. Karşılaştırma amacıyla ise %100 beyaz buğday un kullanılarak kontrol ekmekleri üretilmiştir. Üretilen ekmeklerin görüntüleri Şekil 1 ve Şekil 2'de verilmiştir.



Şekil 1. Yulaf ekmeği denemeleri: **a.** %40 yulaf unu ve %60 buğday unu ile, **b.** %60 yulaf unu ve %40 buğday unu ile

Figure 1. a. Oat bread trials: with 40% oat flour and 60% wheat flour **b.** with 60% oat flour and 40% wheat flour



Şekil 2. a. Yulaf ekmeği içi b. Kontrol ekmeği içi c. Yulaf ekmeği yukarıdan görünüm

Figure 2. a. Oat bread crumb b. Control bread crumb c. Oat bread crust

Tablo 1. Ekmek formülasyonları

Table 1. Bread formulations

Bileşenler	Ekmek çeşidi	
	Kontrol	%40 yulaf unu ikamesi içeren ekmek
Yulaf unu (g)	-	112
Buğday unu (g)	280	168
Su (ml)	195	195
Yağ (ml)	10	10
Şeker (g)	8	8
Tuz	6.2	6.2
Maya	3.4	3.4

Ekmek yapımı için küçük ölçekli ekmek yapma makinası (Arçelik K2715, Türkiye) kullanılmıştır. Oluşturulan ekmek reçeteleri ekmek yapma makinasının kılavuzunda yazan reçetelerden modifiye edilerek oluşturulmuştur. Ekmek yapımı için (Standart 1) numaralı program seçilmiş, sıcaklık orta derece olarak ayarlanmış (180°C), ekmek boyutu çiftli olarak seçilmiştir.

Eş zamanlı yapılan iki ekmeğin birinden yoğurma ve fermentasyon işlemlerinin numuneleri alınırken ikinci ekmekten pişirme işlemi için örnekleme yapılmıştır. Cihazın ekmek yapımı esnasında, yoğurma ve fermentasyon işlemlerinin bitiminde hamurlardan numune alınmıştır. Alınan hamur numuneleri, petri kapları üzerine yayılarak yerleştirilmiştir. Pişirilen ekmek, pişme işlemi sonrasında dilimlenerek soğumaya bırakılmıştır. Fenolik madde ve antioksidan aktivitesi analizleri için örnekler -20°C'de dondurularak bir gün boyunca bekletilmiştir. Pişirme numuneleri, sıvı azot altında öğütücüde (IKA A11 basic) öğütülmüş ve daha sonra

petri kaplarına konulmuştur. Petri kaplarındaki numunelerin hepsi, dondurularak kurutulmak üzere, dondurarak kurutucuya (Freeze-dryer Christ Alpha 1-2 LD plus) yerleştirilmiştir. Numunelere cihazda 16 saat boyunca vakum altında kurutma işlemi uygulanmıştır. 16 saatin sonunda numuneler cihazdan alınıp örnekler sıvı azot altında öğütücüde un haline gelene dek öğütülmüştür. Bütün petri kaplarının kurutma öncesi ve sonrası tartımları yapılmıştır.

Serbest Fenolik Bileşiklerin Ekstraksiyonu

Tartılan 10 g örnek üzerine 20 ml hekzan eklenmiş ve 4 dk vorteks karıştırıcıda karıştırılmıştır (IKA Vortex Genius 3). Ultrasonik homojenizatör (VWR Ultrasonic Cleaner) ile yağlardan arındırılmıştır. Bu işlem 30°C'de, 10 dakika boyunca iki kez tekrarlanmıştır. 20'şer mL HCl, metanol ve su çözeltisi (1:80:10) eklenmiştir. Tekrar vorteks karıştırıcıda karıştırılmıştır. Çalkalayıcıda 150 rpm koşullarında 2 saat boyunca çalkalama işlemine tabi tutulmuştur. Daha sonra

faz ayrımını sağlamak için; 4000 rpm’de 10 dk, 4°C’de santirifüj (Hettich Zentrifugen, Universal 32R) edilmiştir. Üzerindeki sıvı kısım alınarak -20°C’de depolanmak üzere dondurucuya kaldırılmıştır (Kilci ve Göçmen, 2014).

Bağlı Fenolikler Bileşiklerin Ekstraksiyonu

Serbest fenolik ekstraksiyonu sonucunda dibe çöken tortu üzerine 20 mL H₂SO₄ ve metanol çözeltisi (1:10) eklenmiştir. Daha sonra 85°C’de 20 saat boyunca su banyosunda bekletilmiştir. Bu süre sonunda örnekler alınıp soğutulmuş ve son olarak da 3500 rpm’de 10 dk, 4°C’de santrifüj edilmiştir. Ekstraktlar kullanılabildiği kadar -20°C’de depolanmıştır (Kilci ve Göçmen, 2014).

Toplam Fenolik Madde Tayini

Toplam fenolik madde içeriği için Folin-Ciocalteu metodu, bu çalışmadaki örnek çeşidine göre küçük modifikasyonlar uygulanarak kullanılmıştır (Spanos ve Wrolstad, 1990).

Yapılacak analiz için; Folin-Ciocalteu reaktif maddesi 1:10 oranında seyreltildikten sonra doymuş Na₂CO₃ (sodyum karbonat) çözeltisi (%7.5) hazırlanmıştır. Standart için ise gallik asit kullanılmıştır.

Örnek (100µL) üzerine 900 µL metanol eklendikten sonra; 750 µL Folin çözeltisi eklenip vortekslenen örnekler 5 dakika karanlıkta bekletilmiştir. Üzerine 750 µL sodyum karbonat çözeltisi eklenerek vortekslenen örnekler 90 dakika tekrar karanlıkta bekletilmiştir. Bekleme süresi sonunda absorbanslar 765 nm’de spektrofotometre cihazında (PharmaSpec UV-1700, UV-invisible spektrofotometer, Shimadzu) okunmuştur (Spanos ve Wrolstad, 1990). Sonuçlar 100g kuru maddede (k.m.) gallik asit eşdeğeri (GAE) olarak ifade edilmiştir.

Toplam Flavonoid Madde İçeriği Tayini

Toplam flavonoid madde içeriğinin belirlenmesi için %5’lik NaNO₂ çözeltisi. %10’luk AlCl₃.6H₂O çözeltisi ve 1 M NaOH hazırlanmıştır (Chlopicka ve diğ., 2012).

250 µl örnek üzerine 75 µL NaNO₂ çözeltisi eklenip 6 dk beklendikten sonra 150 µL AlCl₃.6H₂O çözeltisi eklenip 5 dk beklenmiştir. Sürenin sonunda 500 µL NaOH çözeltisi eklenip toplam hacmi 2,5 mL’ye tamamlamak için 275 µL saf su eklenmiştir. Absorbans değerleri 510 nm’de spektrofotometrede okunmuştur. Sonuçlar, 100 g k.m. rutin eşdeğeri (RE) olarak ifade edilmiştir (Chlopicka ve diğ., 2012).

Toplam Antioksidan Aktivite Tayini

DPPH (1,1-difenil-2-pikrilhidrazil) radikal yakalama metodu

Yapılacak analiz için; 0,0039 g DPPH tartılıp 100 mL metanol içinde çözülmüştür. Standart olarak, Trolox kullanılmıştır. Örneklerin her birinden 100 µL alındıktan sonra üzerlerine, 2 mL DPPH çözeltisi eklenmiş ve 10 sn vortekslenmiştir. 30 dk boyunca karanlıkta bekletildikten sonra; 517 nm’de absorbans değerleri spektrofotometre cihazında okunmuştur (Kumaran ve Karunakaran, 2006; Rai ve diğ., 2006). Sonuçlar, 100g k.m. Trolox eşdeğeri (TE) olarak ifade edilmiştir.

CUPRAC (Bakır(II) İyonu İndirgeme Esaslı Antioksidan Kapasite) metodu

Antioksidan kapasitesini araştırmak için; Apak ve diğ.’nin (2004) çalışmalarında belirtilen metot, bu çalışmadaki numunelerin reolojik özelliklerine göre modifikasyonlar uygulanarak kullanılmıştır.

Bakır (II) Klorid çözeltisi, 0.4262g CuCl₂.2H₂O tartılarak H₂O içinde çözüldükten sonra 250 mL’ye tamamlanmıştır. Amonyum asetat (NH₄Ac) ise, 19.27 g tartıldıktan sonra 250 mL’ye su ile seyreltilmiştir. Bu çözelti ortamın pH’sını ayarlamak için tampon çözelti (pH 7) olarak hazırlanmıştır. Son olarak, Neocuproine (Nc) çözeltisi (7,5x) hazırlamak için 0.039g Nc tartılmış ve 25 mL %96’lık EtOH içinde seyreltilmiştir.

Tüpe alınan örnek (100 µL) üzerine, hazırlanan 1 mL CuCl₂.2H₂O çözeltisi, 1 mL NH₄Ac çözeltisi, 1 mL Nc çözeltisi ve 1 mL saf su eklenmiştir. Çözelti eklenen tüpler karanlık ortamda 30 dk boyunca bekletilmiş ve absorbans değerleri 450 nm’de spektrofotometre cihazında okunmuştur. Sonuçlar, 100g k.m. Trolox eşdeğeri (TE) olarak ifade edilmiştir (Apak ve diğ., 2004).

Fenolik madde profili analizi

Numunelerdeki fenolik bileşiklerin profili, Capanoglu ve diğ. (2008)’nin metoduna göre belirlenmiştir. Ekstraktlar 0.45 µm membran filtreler ile filtre edilmiştir. Waters 600 kontrol ünitesi, Waters 996 fotodiyot dizileri (PDA) dedektörüne sahip olan HPLC sistemi ile analiz edilmiştir. Luna 3 µ C18 150x4.60 mm kolon (Phenomenex, Torrance, CA, USA) kullanılmıştır. Mobil fazda solvent A, distile-deiyonize su ile %0.1 (v/v) trifloroasetik asit (TFA), ve solvent B, asetonitril ile %0,1 (v/v) TFA içermiştir. Lineer gradyen şu şekilde kullanılmıştır: 0. dakikada, %95 solvent A ve %5 solvent B; 45. dakikada %65 solvent A ve %35 solvent B; 47. dakikada %25 solvent A ve %75 solvent B; ve 54. dakikada ilk koşullara geri dönmüştür. Akış hızı 1 mL/dk’dır.

Ölçümler 280, 312, 360 ve 512 nm dalga boylarında yapılmıştır. Tanımlama, alıkonma süresi ve karakteristik UV spektrumu esas alınarak, hesaplama ise harici standart eğriler yardımı ile yapılmıştır.

İstatistiksel Analiz

Deney sonuçları istatistiksel olarak SPSS (Statistical Package for the Social Sciences sürüm 24.0) yazılım programı ile analiz edilmiştir. İstatistik analizler %95 önem düzeyinde gerçekleştirilmiştir. Tüm örnekler, işlemler ve hammaddeler arasında farklılıklar tek yönlü varyans analizi (ANOVA) ile değerlendirilmiştir. Farklılıkların önemli bulunduğu durumlarda ortalamalar Duncan Çoklu Aralık testi kullanılarak analizlenmiştir.

Bulgular ve Tartışma

Hammaddelerin Fenolik Madde İçerikleri

Ekmek üretiminde kullanılan yulaf unu ve buğday unu için serbest, bağlı ve toplam fenolik madde içerikleri Tablo 2’de verilmiştir. Yulaf unundaki serbest fenolik madde miktarı 82.1 mg GAE /100g k.m. iken, bağlı fenolik madde içeriği 14.3 mg GAE /100g k.m. olarak belirlenmiştir. Yulaf ununun serbest fenolik madde içeriğinin buğday ununa göre (35.8 ± 0.5 mg GAE / 100g k.m.) yaklaşık 2 kat daha yüksek olduğu görülmektedir ($p < 0.05$). Bağlı fenolikler açısından da yulaf unu buğday unundan bir miktar daha yüksek sonuçlar vermiştir.

Bulunan değerlerin literatür ile uyumlu olduğu görülmektedir. Chen ve diğ. (2018)’nin 9 adet yulaf çeşidi (tam tane) ve 4 adet yulaf kepeğinde yaptıkları çalışmada; toplam fenolik madde miktarının yulaf çeşidine göre değişkenlik gösterdiği ve 528 ile 812 mg GAE/100g k.m. arasında değiştiği, ayrıca tam tane yulafa göre yulaf kepeğinde daha yüksek miktarlarda fenolik madde olduğu belirlenmiştir (Chen ve

diğ., 2018). Kavuzsuz yulaf ve arpa, çavdar, ekmeklik ve makarnalık buğday örneklerinin bağlı, serbest ve toplam fenolik madde miktarları ve toplam flavonoid miktarlarının belirlendiği bir çalışmada; kavuzsuz yulaf örneklerindeki toplam fenolik madde miktarı 286 mg kateşin/100g k.m. olarak belirlenmiş olup bu miktar, tüm hububat örnekleri arasında kavuzsuz arpadan sonra ikinci sırada gelmektedir (Zilic ve diğ., 2011). Bağlı fenolik madde miktarının ise toplam fenolik madde miktarının yaklaşık yarısını oluşturduğu (115.9 mg kateşin/100g k.m.) görülmektedir. Bağlı fenolik madde miktarının toplam fenolik madde miktarına oranı bu çalışmaya oranla daha yüksek bulunmuştur.

Bir diğer çalışmada, yulaftaki toplam fenolik madde miktarı 283 mg gallik asit/100g k.m., buna karşın buğday için 286 mg gallik asit/100g k.m. olarak raporlanmıştır (Deng ve diğ., 2012).

Ekmek Üretim İşlemlerinin Fenolik Madde İçeriğine Etkileri

Yulaf ekmeği ve beyaz buğday unundan yapılan kontrol ekmeğinin serbest, bağlı ve toplam fenolik madde sonuçları Tablo 3’te verilmiştir. Tablodan da görüleceği üzere, yoğurma sonrası yulaf ekmeği hamurunda 52.8 mg GAE/100g km düzeyinde olan serbest fenolik madde miktarı, fermentasyon bitiminde yaklaşık 1.3 kat artarak 68.8 mg GAE/100g km düzeyine çıkmış, pişirme sonrası ise önemli oranda azalma göstererek 37.3 mg GAE/100g km düzeyine düşmüştür ($p < 0.05$).

Üretilen yulaf ve kontrol ekmeklerinde ölçülen serbest fenolik madde miktarı, bağlı fenolik madde miktarından daha yüksektir. Ölçülen toplam fenolik madde miktarının üretim aşamalarının hepsinde, yulaf ekmeğinde kontrol buğday ekmeğinden önemli düzeyde yüksek olduğu belirlenmiştir ($p < 0.05$).

Tablo 2. Kullanılan unların serbest, bağlı ve toplam fenolik madde içerikleri

Table 2. Free, bound and total amounts of phenolics in flour types

	Yulaf Unu	Buğday Unu
	mg GAE (gallik asit eşdeğeri) /100g k.m.	mg GAE (gallik asit eşdeğeri) /100g k.m.
Serbest fenolik madde	82.1 \pm 8.4 ^a	35.8 \pm 0.5 ^b
Bağlı fenolik madde	14.3 \pm 0.4 ^a	11.5 \pm 0.0 ^b
Toplam fenolik madde	96.4 \pm 8.8 ^a	47.3 \pm 0.6 ^b

Değerler 2 ekstraksiyon ve 3 tekrarlı analizin ortalama \pm standart sapma değerleri olarak verilmiştir. Aynı sütunda farklı harfler arasındaki fark istatistiksel olarak önemli düzeyde farklıdır ($p < 0.05$)

Tablo 3. Ekmek üretim aşamalarının ekmeklerin serbest, bağlı ve toplam fenolik bileşiklerine etkileri.**Table 3.** Effects of breadmaking processes on the amounts of free, bound and total phenolics

	Yoğurma	Fermentasyon	Pişirme
	mg GAE (gallik asit eşdeğeri)/100g km	mg GAE (gallik asit eşdeğeri)/100g km	mg GAE(gallik asit eşdeğeri)/100g km
Yulaf unu ekmeği	Serbest fenolik	52.8 ±5.6 ^b	37.3 ±6.4 ^c
	Bağlı fenolik	16.0 ±1.4 ^b	16.6 ±0.9 ^b
	Toplam fenolik	68.8 ±7.0 ^b	53.9 ±7.3 ^c
Buğday unu ekmeği	Serbest fenolik	29.2 ±1.4 ^b	28.9 ±3.1 ^b
	Bağlı fenolik	15.6 ±1.4 ^b	12.9 ±0.3 ^b
	Toplam fenolik	44.9 ±2.8 ^b	41.0 ±3.4 ^b

*Değerler iki işlem tekrarı, iki ekstraksiyon tekrarı ve üç tekrarlı analiz sonuçlarına ait ortalama değerler ± standart sapma olarak verilmiştir. Her bir ekmek numunesi kendi içinde aynı satır içerisinde farklı harflerle gösterilen değerler birbirlerinden istatistiksel olarak önemli düzeyde farklıdır ($p<0.05$).

Angioloni ve Colar (2011)'in çalışmasında; un kaynağı olarak sadece yulaf unu kullanılarak yapılan ekmekteki toplam fenolik madde miktarı 64.3 mg/100g olarak bulunmuş olup, belirlenen bu miktar mevcut çalışmadan (53.9 mg/100g) bir miktar yüksektir. Bu beklenen bir sonuç olup aynı çalışmada; yulaf, çavdar, karabuğday ve buğdaydan elde edilen unlar karıştırılarak hazırlanan çok tahıllı bir ekmeğin (91.6 mg/100g), kontrol olarak referans alınan ve sadece buğday unundan üretilen ekmeğe oranla daha yüksek düzeyde fenolik madde miktarlarına (59.2 mg/100g) sahip olduğu belirlenmiştir. Çok tahıllı ekmek içerisindeki buğday unu içeriğinin yerine diğer tahıl unları eklendikçe çok tahıllı ekmeğin toplam fenolik madde seviyesi daha da fazla artış sergilemiştir (Angioloni ve Collar., 2011). Bir diğer çalışmada ise, ekşi maya ile çavdar ekmeği yapımında uygulanan; çimlendirme, öğütme, fermentasyon ve pişirme işlemlerinin biyoaktif bileşikler üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Çimlendirme ve ekşi maya pişirilmesi işlemlerinde fenolik bileşiklerin kolayca ekstrakte edilebilmesi nedeniyle artış gösterdiği söylenmiştir. Çimlendirme esnasında en yüksek artış 25°C'de görülmüştür. Fermentasyon işleminin ise kolayca ekstrakte edilebilen fenolik bileşik miktarını iki katından daha fazla arttırdığı gözlemlenmiştir. Sonuç olarak; tam tane çavdarda bulunan biyoaktif bileşiklerin bir çoğunun gıda işleme esnasında stabil kaldığı belirlenmiştir. Buna ek olarak uygun işlemler ile bahsi geçen biyoaktif bileşiklerin seviyelerinin artabileceği söylenmiştir (Liukkonen ve diğ., 2003).

Mevcut bulgulara paralel olarak, fermentasyon işleminin yulaf içeriğindeki toplam fenolik madde miktarını arttırdığı daha önceki çalışmalarla da belirlenmiş olup, fermentasyon sırasındaki maya/fungal kaynaklı enzimlerin yulaf içeri-

ğinde bulunan ve çoğunlukla yulaf kepeğine bağlı ester yapıda olan fenolik bileşenlerin serbest hale gelmesinde etkili olduğu öne sürülmüştür (Cai ve diğ., 2012). Benzer şekilde bir diğer çalışmada, fermentasyonun özellikle gallik asit ve diğer moleküller arasındaki bağları koparmak suretiyle gallik asidi serbest bırakabildiği ve bu değişikliğin fenolik madde miktarını olumlu yönde etkileyebildiği ortaya konulmuştur. Ancak aynı araştırmacılar, fermente edilmiş hamur örnekleri ile ekmek örneklerinin toplam fenolik madde miktarları arasında önemli bir azalma gözlenmediğini bildirmişler (Han ve Koh, 2011).

Hammaddelerin Flavonoid Madde İçerikleri

Kullanılan unlar için serbest, bağlı ve toplam flavonoid içeriklerine ilişkin bulgular Tablo 4'te gösterilmiş olup, toplam flavonoid miktarı tayini sonucunda; yulaf ununda serbest flavonoidler buğday ununa göre 4.5 kat fazla bulunurken, bağlı flavonoid miktarının buğday ununa göre 1.5 kat daha fazla olduğu belirlenmiştir. Toplam flavonoid içeriği ise yulaf ununda buğday ununa kıyasla yaklaşık 2.5 kat daha fazladır. Yulaf unu ile buğday unundaki serbest, bağlı ve toplam flavonoid madde içerikleri istatistiksel olarak birbirinden önemli düzeyde farklıdır ($p<0,05$).

Bu çalışmadaki mevcut bulgular, literatürde bulunan ilgili diğer bazı çalışmalarla da paralellik taşımaktadır. Örneğin, kavuzsuz yulaf ve arpa, çavdar, ekmeçlik ve makarnalık buğday örneklerinin toplam flavonoid miktarlarının belirlendiği bir çalışmada, kavuzsuz yulaf örneklerindeki toplam flavonoid madde miktarı 7.4 mg katesin/100g k.m. olarak hesaplanmış olup yulaftan sonra ikinci en yüksek flavonoid miktarına sahiptir (Zilic ve diğ., 2011). Aynı çalışmada ekmeçlik buğdaydaki toplam flavonoid madde miktarı ise 3.5

mg kateşin/100g k.m. olarak belirlenmiştir. Ekmeklik buğdayın, makarnalık buğday ile birlikte, incelenen hububatlar arasındaki en düşük flavonoid içeriğine sahip olduğu görülmüştür. Yulaftaki toplam flavonoid miktarının ekmeklik buğdaydaki flavonoid miktarının 2 katından fazla olduğu görülmüştür.

Tablo 4. Kullanılan unların serbest, bağlı ve toplam flavonoid bileşik içerikleri.

Table 4. Free, bound and total amounts of flavonoids in flour types

	Yulaf Unu	Buğday Unu
	mg RE (rutin eşdeğeri)/100g km	mg RE (rutin eşdeğeri)/100g km
Serbest flavonoidler	331.0 ±23.3 ^a	76.2 ±14.8 ^b
Bağlı flavonoidler	317,8±66,3 ^a	182.4 ±24.1 ^b
Toplam flavonoidler	648.8 ±89.6 ^a	258.6 ±38.9 ^b

Değerler 2 ekstraksiyon ve 3 tekrarlı analiz ortalaması ± standart sapma değerleri olarak verilmiştir. Aynı sütunda farklı harfler arasındaki fark istatistiksel olarak önemli düzeyde farklıdır (p<0.05)

İşlemlerin Flavonoid Madde İçeriğine Etkileri

Serbest, bağlı ve toplam flavonoid içerik sonuçları, yulaf ekmeği ve geleneksel beyaz ekmek için, Tablo 5'te hem işlemler arasında hem de birbirleri arasında kıyaslanmıştır.

Toplam flavonoid içeriği incelendiğinde; bağlı flavonoid miktarı serbest flavonoide göre her iki ekmek için de yüksek çıkmıştır. İşlemler yulaf ekmeği için kendi içinde kıyaslandığında, fermentasyon işleminin serbest, bağlı ve toplam flavonoid miktarını pozitif yönde etkilediği görülmüştür. Yapılan istatistik analiz sonucunda, ekmek ile işlem arasındaki interaksiyonun önem teşkil ettiği belirlenmiş olup (p<0.05), işlem etkisinin önemli ölçüde flavonoid içeriğini etkilediği belirlenmiştir.

Yulaf, milet ve sorgum unlarının farklı oranlarda buğday unu ikamesi olarak kullanıldığı bir çalışmada, %60 oranında yulaf unu ikamesi içeren ekmek örneklerindeki toplam flavonoid miktarı 69 mg kateşin/100g örnek olarak rapor edilmiş olup, buğday ekmeklerinde ölçülen toplam flavonoid miktarı ise 46 mg kateşin/ 100g örnek olarak hesaplanmıştır (Angioloni ve Collar, 2012). Buna göre, yulaf unu ikamesinin toplam flavonoid miktarı üzerindeki olumlu etkisi mevcut çalışmayla benzerlik taşımaktadır.

Fermentasyon sonucunda bağlı flavonoid miktarındaki artış literatürdeki benzer çalışmalarda da tespit edilmiş olup,

Tablo 5. Ekmek üretim aşamalarının ekmeklerin serbest, bağlı ve toplam flavonoid bileşiklerine etkileri

farklı fungal kaynaklarla fermente edilen yulaf örneklerinde ölçülen toplam flavonoid miktarının önemli düzeyde arttığı görülmüştür (Cai ve diğ., 2012). Literatürde bulunan çalışmalarda, soya unu ile üretilen ekmekte; flavonoid içeriğinin ekmek yapım aşamaları esnasında değiştiği fakat degradasyona uğramadığı söylenmiştir (Zhang ve diğ., 2015). Güncel çalışmada ise; toplam flavonoid miktarı, fermentasyon ile artış gösterirken, pişirme aşamasında azalmıştır. Pişirme sonrasında azalması açısından soya unu ile elde edilen ekmek ile yapılan çalışmaya (Zhang ve diğ., 2015) benzerlik göstermiştir. Pişirme esnasında flavonoid miktarında yaşanan azalmanın muhtemel sebebinin ise; termal bozulma veya geri dönüşü olmayan bir şekilde diğer ekmek bileşenlerine bağlanması olduğu düşünülmektedir.

Toplam Antioksidan Aktivite Tayini (DPPH ve CUPRAC)

Hammaddelerin toplam antioksidan aktiviteleri

Ekmek yapımında kullanılan iki ana hammaddenin sahip olduğu serbest, bağlı ve toplam antioksidan aktivitesi DPPH metodu ile Tablo 6a'da, CUPRAC metodu ile elde edilen sonuçlar ise Tablo 6b'de kıyaslanmıştır. DPPH radikali ile ölçülen sonuçlara göre; yulaf unu ve buğday ununun serbest, bağlı ve toplam antioksidan aktivite düzeyleri arasındaki fark istatistiksel olarak önemli bulunmamıştır (p>0.05). Buna karşın, CUPRAC metodu ile ölçülen antioksidan aktivite değerleri karşılaştırıldığında, DPPH radikali ile yapılan antioksidan ölçümüne benzer şekilde yulafın bağlı ve serbest fraksiyonlarındaki antioksidan aktivite ve toplam antioksidan aktivite değerlerinin yulafta buğdaya göre daha yüksek olduğu görülmektedir. Farkın, CUPRAC metodu ölçümlerinde önemli düzeyde yüksek olduğu belirlenmiştir (p<0.05).

Elde edilen bu bulgular daha önce yapılan araştırmalarla da benzerlik teşkil etmektedir. Zilic ve diğ. (2011) tarafından yapılan çalışmada; DPPH radikalinin %50 oranında yakalanması için gerekli miktarların belirlendiği metoda göre, aralarındaki fark çok yüksek olmasa dahi, daha az miktarda yulaf numunesinin (7.67 mg k.m.), ekmeklik buğday numunelerinin gösterdiği antioksidan aktivite değerini gösterebildiği (9.37 mg k.m.) belirlenmiştir (p<0.05).

Her iki un için de bağlı fraksiyondaki antioksidan aktivitesi daha yüksek çıkmakla birlikte, yulaf ununun toplam antioksidan aktivitesi buğday ununa göre yüksek çıkmıştır. Yulaf tanelerindeki antioksidan aktivitenin yüksek oluşu taninlerin diğer hububat tanelerinden daha fazla oranda polivinilpolipirrolidon bileşenlere bağlanmış halde olması ile ilişkilendirilmiştir (Zilic ve diğ., 2011).

Table 5. Effects of bradmaking processes on the free, bound and total flavonoids

	Yoğurma	Fermentasyon	Piştirme
	mg RE (rutin eşdeğeri)/100 g km	mg RE (rutin eşdeğeri) /100 g km	mg RE (rutin eşdeğeri) /100 g km
Yulaf Ekmeği-Serbest	172.6 ±22.4 ^{ab}	200.1 ±11.8 ^a	167.2 ±15.3 ^c
Yulaf Ekmeği-Bağlı	331.0 ±62.1 ^b	417.6 ±90.0 ^a	362.7 ±99.3 ^{ab}
Yulaf Ekmeği-Toplam	503.6 ±84.4 ^b	617.7 ±101.8 ^a	529.9 ±114.7 ^b
Kontrol Ekmeği-Serbest	131.2 ±24.4 ^a	131.2 ±8.7 ^a	83.9 ±10.6 ^b
Kontrol Ekmeği-Bağlı	280.0 ±9.4 ^b	346.9 ±32.1 ^{ab}	369.0 ±63.7 ^a
Kontrol Ekmeği-Toplam	411.2 ±33.9 ^b	478.2 ±40.8 ^a	452.9 ±74.3 ^b

^aDeğerler iki işlem tekrarı, iki ekstraksiyon tekrarı ve üç tekrarlı analiz sonuçlarına ait ortalama değerler ± standart sapma olarak verilmiştir. Her bir ekmecek numunesi kendi içinde aynı satır içerisinde farklı harflerle gösterilen değerler birbirlerinden istatistiksel olarak önemli düzeyde farklıdır (p<0.05).

Table 6.a. Kullanılan unların DPPH radikal yakalama metodu ile serbest, bağlı fraksiyonlardaki ve toplam antioksidan aktivitesi.**Table 6.a.** Free, bound and total antioxidant activities of measurements in flour types used, with DPPH radical scavenging method

DPPH	Yulaf Unu	Buğday Unu
	mg TE/100 g km	mg TE/100 g km
Serbest fraksiyon AA	46.0 ±5.1 ^a	38.3 ±0.4 ^b
Bağlı fraksiyon AA	49.0 ±0.7 ^a	46.3 ±0.2 ^b
Toplam AA	94.9 ±5.8 ^a	84.6 ±0.6 ^b

Değerler 2 ekstraksiyon ve 3 tekrarlı analizin ortalama ve standart sapma değerleri olarak verilmiştir. Aynı sütunda farklı harfler arasındaki fark istatistiksel olarak önemli düzeyde farklıdır (p<0.05)

Table 6.b. Kullanılan unların CUPRAC metodu ile serbest, bağlı fraksiyonlardaki ve toplam antioksidan aktivitesi.**Table 6.b.** Free, bound and total antioxidant activities of flour types with CUPRAC method

CUPRAC	Yulaf Unu	Buğday Unu
	mg TE/100g km	mg TE/100g km
Serbest fraksiyon AA	59.4 ±0.5 ^a	48.2 ±1.0 ^b
Bağlı fraksiyon AA	60.8 ±0.4 ^a	56.7 ±0.7 ^b
Toplam AA	120.1 ±0.9 ^a	104.8 ±1.6 ^b

Değerler 2 ekstraksiyon ve 3 tekrarlı analizin ortalama ve standart sapma değerleri olarak verilmiştir. Aynı sütunda farklı harfler arasındaki fark istatistiksel olarak önemli düzeyde farklıdır (p<0.05)

İşlemlerin antioksidan aktivite üzerine etkileri

Ekmek üretim işlemlerinin serbest ve bağlı fraksiyonlardaki antioksidan aktivitelerine ve toplam antioksidan aktiviteye olan etkilerinin DPPH radikali yakalama metoduna göre ölçülen sonuçları yulaf ekmeği ve sadece buğday unu kullanılarak üretilen ekmekler için Tablo 7’de verilmiştir.

Fermentasyon işleminin her iki çeşit ekmekte de çalışılan tüm fraksiyonlar için antioksidan aktiviteyi istatistiksel olarak önemli düzeyde artırıcı özellikte olduğu görülmüştür ($p<0.05$). Yulaf ekmeği için serbest ve bağlı fraksiyonlardaki antioksidan aktivite arasında önemli bir fark görülmemekle birlikte, sadece buğday unu kullanılarak üretilen ekmeklerde bağlı fraksiyondaki antioksidan aktivite serbest fraksiyona göre daha yüksektir.

Pişirme basamağının tüm fraksiyonlarda, fermentasyon sonrası ölçülen antioksidan aktiviteyi önemli düzeyde düşürdüğü ($p<0.05$), özellikle serbest fraksiyondaki antioksidan aktivite düşüşünün bağlı fraksiyonlara göre daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Buna göre, işlem etkisi DPPH radikal yakalama metodu ile ölçülen antioksidan aktiviteyi önemli düzeyde etkilemekte olmasına karşın ($p<0.05$), ekmek çeşidi istatistiksel olarak önemli bir role sahip değildir ($p>0.05$).

Han ve Koh (2011) tarafından yapılan çalışmada; iki aşamalı yoğurma işlemi uygulanmıştır. Birinci yoğurma işleminde antioksidan aktivite %16.9 ile ifade edilirken koşulları ağırlaştırarak uygulanan yoğurma işlemi sonrasında antioksidan aktivitesi %13.9’a düşmüştür. Her ikisi de kullanılan hammaddenin başlangıçta sergilediği antioksidan aktivitesine (%28) göre az olmakla birlikte, karıştırma koşulları ağırlaştıkça azalan antioksidan aktivitesi yüksek hızda uygulanan yoğurma işleminin glutendeki disülfid bağlarını kırarak tiyol serbest radikaller oluşturması ile açıklanmıştır. Bu durum; ferulik, fumarik asit ve serbest radikal temizleyicilerinin yoğurma esnasında hamurdaki yıkımı hızlandırması ile desteklenebilir. Çok fazla karıştırılan hamur; fenolik asitlerin tiyol serbest radikalleri ile daha fazla interaksiyona girmesi ile optimum koşullarda karıştırılan hamura göre daha düşük antioksidan aktivite sergilemiştir. Fermentasyon işlemi ile hamurdaki toplam antioksidan aktivite %26.3’e çıkmıştır. Bu artış; antioksidanların bağlarının fermentasyon ile hidrolize olarak serbest radikalleri temizleyecek olan antioksidanları ortaya çıkarmasından kaynaklanıyor olabilir. Ekmek pişirme aşamasında ise fermente hamura göre çok az bir miktar antioksidan aktivitede artış sağlamıştır (Han ve Koh, 2011).

Serbest, bağlı ve toplam antioksidan aktivitenin CUPRAC metodu sonuçları, yulaf ekmeği ve geleneksel beyaz ekmek için, Tablo 8’de işlemler arasında kıyaslanmıştır. Serbest fenolik bileşiklerin antioksidan aktivitesi yulaf unu içeren ekmekte fermentasyon işlemi ile yaklaşık 1.5 kat artarken, pişirme işlemi sonrasında 3 kat azalmıştır. Yulaf ekmeğinde bulunan bağlı fenolik bileşiklerin sergilediği antioksidan aktivite, serbest fraksiyondaki kadar değişkenlik göstermemekle birlikte fermentasyon sonrasında bir miktar artış göstermiştir.

İstatistik analiz sonucunda CUPRAC analizinde; ekmek üretim işlemlerinin çıkan sonuçlarda istatistiksel olarak önem teşkil ettiği belirlenirken ($p<0.05$) yulaf ekmeği ve kontrol ekmeği arasındaki fark önemli çıkmamıştır ($p>0.05$).

Elde edilen sonuçlara uygulanan istatistik analiz sonucunda ekmek çeşidi ve işlem etkisinin önemli olduğu tespit edilmiştir ($p<0.05$).

Fermentasyon işleminin yulafın antioksidan aktivitesi üzerindeki artırıcı etkisi daha önce de farklı çalışmalarla ortaya konmuştur (Cai ve diğ., 2011; Cai ve diğ., 2012).

Benzer şekilde, un içeriğindeki antioksidan bileşenlerin ekmek pişirme aşamasında ısı etkisi nedeniyle hasar görebileceği veya bozulmaya uğrayabileceği bilinmektedir (Dewettinck ve diğ., 2018). Literatürdeki bazı diğer çalışmalarda ise; yoğurma /hamur şekil verme ve pişirme aşamalarında da antioksidan aktivitede bir miktar düşüş görülebileceği belirtilmektedir (Han ve Koh, 2011). Bu düşüşün genellikle, mevcut çalışmaya benzer şekilde, fermentasyon sırasında tekrar yükseldiği raporlanmış olup, bu artışın fermentasyon işleminin antioksidan bileşenlerde bulunan bağların fermentasyon etkisiyle hidrolize olarak antioksidanları serbest forma dönüştürmesi mekanizması ile açıklanmaktadır (Han ve Koh, 2011).

Yulafın antioksidan kapasitesi çoğunlukla; tokoferol, tokotrienol, fitik asit, flavonoid ve flavonoid olmayan fenolik bileşiklerden (örneğin; avenantramidler) kaynaklanmaktadır. Yulaf antioksidanlarının, düşük-yoğunluklu lipoproteinlerin oksidasyonunu inhibe ettiği ve reaktif oksijen çeşitlerini temizlediği daha önceki çalışmalarda belirtilmiştir (Emmons ve Peterson, 1999). Bunun yanında, ekmeklerin antioksidan aktivitesi ekmek üretiminde kullanılan bileşenlerde bulunan aktif oksidatif enzimler tarafından veya ortamdaki oksijen tarafından oksitlenen bileşikler ile değiştirilebilir (Chlopicka ve diğ., 2012). Bu bağlamda, buğday ununda bulunan askorbik asitin (C Vitamini) kontrol ekmeğindeki yüksek antioksidan aktivitede rol oynadığı da düşünülmektedir.

Tablo 7. Ekmek üretim basamaklarının ekmeklerin serbest, bağlı fraksiyonlardaki ve toplam antioksidan aktiviteleri üzerindeki etkileri (DPPH radikal yakalama metodu).**Table 7.** Effects of breadmaking processes on the free, bound fractions and total antioxidant activities of breads (DPPH radical scavenging method)

DPPH	Yoğurma	Fermentasyon	Pişirme
	mg TE/100g km	mg TE/100g km	mg TE/100g km
Yulaf Ekmeği-Serbest fraksiyon AA	31.4 ±2.1 ^b	38.8 ±1.2 ^a	20.7 ±1.2 ^c
Yulaf Ekmeği-Bağlı fraksiyon AA	30.4 ±1.0 ^b	37.0 ±1.6 ^a	30.1 ±1.5 ^b
Yulaf Ekmeği-Toplam AA	61.8 ±3.1 ^b	75.9 ±2.8 ^a	50.8 ±2.7 ^c
Kontrol Ekmeği-Serbest fraksiyon AA	31.0 ±2.1 ^b	38.2 ±2.2 ^a	21.9 ±3.6 ^c
Kontrol Ekmeği-Bağlı fraksiyon AA	45.4 ±0.6 ^b	50.5 ±1.2 ^a	45.8 ±0.7 ^b
Kontrol Ekmeği-Toplam AA	76.4 ±2.8 ^b	88.7 ±3.4 ^a	67.6 ±4.3 ^c

*Değerler iki işlem tekrarı, iki ekstraksiyon tekrarı ve üç tekrarlı analiz sonuçlarına ait ortalama değerler ± standart sapma olarak verilmiştir. Her bir ekmek numunesi kendi içinde aynı satır içerisinde farklı harflerle gösterilen değerler birbirlerinden istatistiksel olarak önemli düzeyde farklıdır (p<0.05).

Tablo 8. Ekmek üretim basamaklarının ekmeklerin serbest, bağlı fraksiyonlarda ve toplam antioksidan aktivitesi üzerine etkileri (CUPRAC methodu).**Table 8.** Effects of breadmaking processes on the free, bound fractions and total antioxidant activities of breads (CUPRAC method)

CUPRAC	Yoğurma	Fermentasyon	Pişirme
	mg TE /100g km	mg TE /100g km	mg TE/100g km
Yulaf Ekmeği-Serbest fraksiyon AA	43.9 ±0.7 ^b	60.2 ±0.7 ^a	28.9 ±0.9 ^c
Yulaf Ekmeği-Bağlı fraksiyon AA	52.1 ±0.7 ^c	59.9 ±0.8 ^a	55.6 ±0.5 ^b
Yulaf Ekmeği-Toplam AA	95.9 ±1.4 ^b	120.0 ±1.6 ^a	84.5 ±1.4 ^c
Kontrol Ekmeği-Serbest fraksiyon AA	46.3 ±0.7 ^c	55.7 ±0.6 ^a	47.3 ±1.3 ^b
Kontrol Ekmeği-Bağlı fraksiyon AA	57.2 ±0.5 ^b	59.9 ±1.2 ^a	56.7 ±0.5 ^c
Kontrol Ekmeği-Toplam AA	103.4 ±1.1 ^b	115.6 ±1.8 ^a	104.0 ±1.9 ^c

*Değerler iki işlem tekrarı, iki ekstraksiyon tekrarı ve üç tekrarlı analiz sonuçlarına ait ortalama değerler ± standart sapma olarak verilmiştir. Her bir ekmek numunesi kendi içinde aynı satır içerisinde farklı harflerle gösterilen değerler birbirlerinden istatistiksel olarak önemli düzeyde farklıdır (p<0.05).

Fenolik Madde Profili

Hammaddelerin fenolik madde profili

Hammadde olarak kullanılan yulaf ve buğday ununun, serbest ve bağlı fenoliklerinin profil sonuçları Tablo 9a`da gösterilmiştir. Yulaf ununda en yüksek miktarda serbest halde bulunan fenolik asit gallik asit (34.46 mg/g) olarak belirlenmiştir.

Buğday ununda tespit edilen fenolik bileşiklerden sadece şiringik asitin yulaf unu ile kıyaslandığında daha yüksek miktarda olduğu görülmüştür. Buğday ununun fenolik madde

profilini incelendiğinde kafeik asidin oldukça düşük miktarlarda olduğu görülmüştür. Bağlı fenolik bileşiklerin profili incelendiğinde ise; yulaf ununda en yüksek miktarda bulunan fenolik madde rutin (23.87 mg/g) olarak belirlenmiştir. Buğday ununun bağlı fenolik madde içeriği ise serbest fenolik madde profilinde olduğu gibi ferulik asit, gallik asit, kafeik asit ve şiringik asit olarak tespit edilmiştir. Bağlı fenolik profilinde her iki un için de kafeik asit (yulaf ununda 0.57 mg/g, buğday ununda 0.46 mg/g) miktarı oldukça düşük miktarda gözlemlenmiştir. Literatürde adı geçen avenantramidlerin, yulaf unu içeriğinde hem bağlı hem de serbest formlarda var olduğu düşünülmektedir.

Hitayezu ve diğ. (2015)'nin yaptığı çalışmada da bahsedildiği gibi avenantramidler 280 nm'de 25 ile daha sonrasındaki alıkonma sürelerinde görülürler (Hitayezu ve diğ., 2015). Yulaf içerisinde en baskın olarak görünen bileşikler olmakla birlikte oluşturdukları pikler oldukça büyük alana sahiptir. Yapılan çalışmadaki örneklerde de 280 nm'de yulaf unun sergilediği pikler incelendiğinde en büyük alana sahip olan piklerin avenantramid olduğu düşünülmektedir.

Tahıl taneleri fenolik asit, saponinler, fitoöstrojenler ve flavonidler içermektedir. Serbest fenolik asitler arasında en yaygın olarak bulunanlar ise; ferulik, vanilik ve p-kumarik asittir (Sivam ve diğ., 2010). Ferulik asit hububatlarda en yaygın olarak bulunan fenolik asit olup, özellikle mısır, buğday, yulaf ve pirinçte bağlı fenolik asit olarak bulunduğu raporlanmıştır (Adom ve Liu, 2002).

Ferulik asit diğer araştırmacılar tarafından buğday unundaki ana serbest fenolik asit olarak bildirilmektedir (Hatcher ve Kruger, 1997). Buna karşın, bir diğer çalışmada incelenen 11 buğday çeşidinin toplam ferulik asit içeriğinin birbirinden önemli ölçüde farklı olduğu belirlenmiştir (Adom ve

diğ., 2003). Diğer bir çalışmada ise; kuru maddede gallik asit miktarının 14.39-70.45 µg/g, p-hidroksi benzoik asit miktarının 6,76- 37,48 µg/g, vanilik asit miktarının 3,65-42,75 µg/g, kafeik asit miktarının 0,95- 7.02 µg/g, ferulik asit miktarının 1,43- 18,98 µg/g arasında değişkenlik gösterdiği gözlemlenmiştir. Bu değişkenliğin sebebi de yulaf çeşitlerinin farklı koşullarda yetişmesi olarak açıklanmıştır (Chen ve diğ., 2018).

İşlemlerin fenolik profil üzerine etkisi

Yulaf unu içerikli ekmek ve sadece buğday unu kullanılarak üretilen ekmeklerin ekmek yapım aşamalarındaki serbest ve bağlı fenolik profil analiz sonuçları Tablo 9b ve Tablo 9c'de gösterilmiştir. Bu tablolara göre; yulaf unu içeren hamurda yoğurma aşamasında en çok görülen serbest fenolik asit gallik asit (99.64 mg/g) olarak belirlenmiştir. Fermentasyon aşaması ile bu miktar yaklaşık 5,5 katına çıkmış ve daha sonra pişirme aşamasında uygulanan sıcaklık ile 22 kat azalmıştır.

Tablo 9. a. Yulaf ve buğday unlarının serbest ve bağlı fenolik madde içerikleri

Table 9. a. Free and bound phenolics in oat and wheat flours

Un Çeşidi	Ferulik asit (mg/g)	Gallik asit (mg/g)	Kafeik asit (mg/g)	P-kumarik asit (mg/g)	Vanilik asit (mg/g)	T-sinamik asit (mg/g)	Rutin (mg/g)	P-hidroksi-benzoik asit (mg/g)	Şiringik (mg/g)	Avenantramid
Serbest Fenolik Madde										
Yulaf Unu	14.87 ±0.49	34.46 ±0.28	4.38 ±0.22	27.67 ±0.19	10.39 ±0.47	18.02 ±0.60	11.28 ±0.77	9.61 ±0.05	15.34 ±0.05	Var
Buğday Unu	7.73 ±0.33	2.42 ±0.19	0.37 ±0.02	-	-	-	-	-	21.31 ±0.05	Yok
Bağlı Fenolik Madde										
Yulaf Unu	16.54 ±0.87	6.69 ±0.04	0.57 ±0.007	16.09 ±0.08	29.14 ±0.09	-	23.87 ±2.36	14.88 ±0.10	45.93 ±0.19	Var
Buğday Unu	1.24 ±0.10	5.15 ±0.12	0.46 ±0.003	-	-	-	-	-	2.59 ±0.06	Yok

Tablo 9. b. Ekmeklerde farklı ekmek üretim aşamaları için ölçülen serbest fenolik madde içerikleri

Table 9. b. Free phenolics contents measured at different steps of breadmaking

Ekmek Çeşidi	İşlem	Ferulik asit (mg/g)	Gallik asit (mg/g)	Kafeik asit (mg/g)	P-kumarik asit (mg/g)	Vanilik asit (mg/g)	T-sinamik asit (mg/g)	Rutin (mg/g)	P-hidroksi-benzoik asit (mg/g)	Şiringik (mg/g)	Avenantramid
Yulaf Ekmeği	Yoğurma	1.74 ±0.11	99.64 ±2.46	1.48 ±0.08	16.97 ±0.29	9.59 ±0.26	5.57 ±0.31	7.67 ±0.25	6.47 ±0.24	4.52 ±0.13	Var
	Fermentasyon	19.06 ±2.61	550.59 ±25.72	9.66 ±0.12	23.71 ±0.19	10.60 ±0.41	6.32 ±0.06	8.96 ±0.20	8.99 ±0.11	17.56 ±0.49	Var
	Pişirime	4.35 ±0.29	25.00 ±1.32	0.35 ±0.05	3.12 ±0.08	7.76 ±0.17	1.07 ±0.03	0.61 ±0.07	5.45 ±0.16	14.68 ±0.08	Var
Buğday Ekmeği	Yoğurma	2.79 ±0.19	3.55 ±0.10	2.11 ±0.08	-	-	-	-	-	7.80 ±0.18	Yok
	Fermentasyon	1.94 ±0.16	5.18 ±0.14	0.29 ±0.02	-	-	-	-	-	22.44 ±0.26	Yok
	Pişirime	1.18 ±0.08	3.44 ±0.12	0.64 ±0.02	-	-	-	-	-	12.63 ±0.12	Yok

Tablo 9. c. Ekmeklerde farklı ekmek üretim aşamaları için ölçülen bağlı fenolik madde içerikleri**Table 9. c.** Bound phenolics contents measured at different steps of breadmaking

Ekmek Çeşidi	İşlem	Ferulik asit (mg/g)	Gallik asit (mg/g)	Kafeik asit (mg/g)	P-kumarik asit (mg/g)	Vanilik asit (mg/g)	T-sinamik asit (mg/g)	Rutin (mg/g)	P-Hidroksi-benzoik ssit (mg/g)	Şiringik (mg/g)	Avenantramid
Yulaf Ekmeği	Yoğurma	22.60 ±0.51	15.65 ±0.05	0.18 ±0.004	8.57 ±0.07	1.54 ±0.05	-	14.03 ±0.12	19.73 ±0.09	11.06 ±0.18	Var
	Fermentasyon	23.33 ±0.31	18.10 ±0.41	0.25 ±0.01	29.76 ±0.11	2.96 ±0.05	-	34.83 ±0.14	14.50 ±0.09	49.39 ±0.06	Var
	Piştirime	1.32 ±0.11	4.54 ±0.10	0.39 ±0.003	28.95 ±0.09	26.35 ±0.34	-	11.41 ±0.17	26.42 ±0.09	46.46 ±0.07	Var
Buğday Ekmeği	Yoğurma	1.21 ±0.07	2.48 ±0.08	2.09 ±0.009	-	-	-	-	-	1.78 ±0.05	Yok
	Fermentasyon	25.19 ±1.08	2.96 ±0.05	2.10 ±0.004	-	-	-	-	-	3.59 ±0.06	Yok
	Piştirime	2.20 ±0.11	4.06 ±0.06	0.61 ±0.007	-	-	-	-	-	3.35 ±0.05	Yok

Buğday ekmeği için yoğurma aşamasında serbest halde bulunan gallik asidin yulaf ekmeğine göre oldukça düşük olduğu görülmüştür. Yulaf ekmeğinde; fermentasyon aşaması ile 10 kat artarak en çok artışı gösteren serbest haldeki fenolik asit ferulik asit olarak belirlenmiştir. Yulaf ekmeğinde; değerlendirilen fenolik asitler arasında en düşük miktarda bulunan serbest fenolik asidin kafeik asit (1.48 mg/g) olduğu belirlenmiştir. Her üç aşamada da yulaf ekmeğinde avenantramidlere rastlanırken, buğday ekmeğinde avenantramid bulunmamıştır. Buğday ununda; değerlendirilen fenolik asitler arasında şiringik asit (7.8 mg/g) en yüksek miktarda görülmekle birlikte en yüksek artış oranı yaklaşık 2.5 kat artış gösteren şiringik asitte yoğurma ve fermentasyon aşamaları sırasında yaşanmıştır.

Bağlı fenolik asit profili incelendiğinde ise; yulaf ekmeğinde yoğurma aşamasında en yüksek miktarda bulunan bağlı fenolik asit ferulik asit olarak belirlenmiştir. Literatür ile paralel olarak, fermentasyon işlemi bağlı fenolik asit profilinde artış meydana getirirken, en yüksek artışı 2.5 kat artan rutin ve p-kumarik asit sergilemiştir. Piştirme aşaması, p-hidroksibenzoik asit, kafeik asit, vanilik asitte (8 kat) artış meydana getirmiştir. Buğday ekmeğinin bağlı fenolik asit profili incelendiğinde ise; serbest fenolik asit profilinde olduğu gibi p-kumarik, vanilik, t-sinamik, p-hidroksi benzoik asit ve rutine rastlanmamıştır. Değerlendirilen bağlı fenolik asitler arasında, buğday ekmeğinde yoğurma aşamasında en yüksek miktarda görülen fenolik asidin gallik asit olduğu belirlenmiştir. Hitayezu ve diğ.'nin araştırmasında yulaf ekmeklerinde hem serbest hem de bağlı formlarda avenantramid varlığı incelendiğinde, 280 nm'de bahsedilen alıkonma zamanlarında avenantramidlerin var olduğu düşünülmektedir (Hitayezu ve diğ., 2015). Avenantramidlerin miktarı standart kalibrasyon eğrisi olmadığı için belirlenememiştir.

Literatürde ekmek üretim proseslerinin farklı fenolik bileşenler üzerinde değişik etkiler oluşturabileceği raporlanmıştır. Buğday ekmeği yapım aşamalarında (yoğurma, fazla yoğurma, fermentasyon, piştirme) fenolik asit profil değişimlerini inceleyen bir çalışmada; kafeik asit miktarının istatistiksel olarak önemli derecede değişim göstermediği fakat rakamsal olarak fermentasyon ve piştirme aşamalarında arttığı gözlemlenmiştir. Ferulik asidin, normal yoğurma ve fazla miktarda yoğurma aşamaları arasında önemli derecede değişim göstermediği söylenirken, fermentasyon aşamasında ciddi bir artış gözlemlenmiştir. Gallik asit miktarında, normal ve fazla yoğurma arasında önemli derecede bir fark gözlemlenmemiş olup fermentasyon aşamasına geçerken çok az miktarda bir artış gözlemlenmiştir. Piştirme aşaması sonrasında ise önemli derecede gallik asit miktarında düşüş görüldüğü belirtilmiştir. Şiringik asit için ise; fermentasyon aşamasında önemli bir artış ve piştirme aşamasında çok az miktarda azalma gözlemlendiği söylenmiştir (Han ve Koh, 2011).

Undan başlayarak ekmek örneklerine kadar geçen aşamalarda vanilik asit ve sinapik asit gibi bazı fenolik asit içeriklerinde ölçülen artışlar daha önce yapılan araştırmalarda da açıkça görülmüştür (Lu ve diğ., 2014). Fermentasyonun ferulik asit gibi bazı fenolik asitlerin miktarları üzerindeki etkisi daha önce diğer araştırmacılar tarafından da dile getirilmiştir (Moore ve diğ., 2009). Lu ve diğ., (2014) tarafından yapılan çalışmada, ekmek kabuğu örneklerinde vanilik, kafeik, sinapik, ferulik asit ve toplam fenolik seviyesi en yüksek miktarda iken, aynı buğdayın ununda bu bileşenler oldukça düşük miktarda bulunmuştur. Bu nedenle, araştırmacılar, ekmek piştirme aşamasında bu fenolik asitlerin hidrolizi veya kimyasal yapısındaki diğer değişiklikleri bu fenolik bileşiklerin artışının nedeni olarak öne sürmüşlerdir (Lu

ve diğ., 2014). Önceki bir çalışmada, ölçülen kateşin miktarındaki kaybın, oksidasyon, izomerizasyon / epimerizasyon ve ekmek yapımı sırasında bozunmanın birleşik etkisi ile ilişkili olduğu ileri sürülmüştür (Wang ve Zhou 2004).

Han ve Koh (2011), kafeik asit, ferulik asit, şiringik asit içeren buğday ununa karıştırılan gallik asidin (4.44 µmol/gr) fermentasyondan sonra konsantrasyonda artış gösterdiğini ortaya koymuştur. Diğer fenolik asitlerin varlığında fermentasyonun gallik asit ve diğer moleküller arasındaki bağları koparmak suretiyle gallik asidi serbest bıraktığını gösterir (Han ve Koh, 2011). Diğer bir çalışmada da; ferulik, şiringik, vanilik ve p-kumarik asitler gibi bazı fenoliklerin ısı stresi ile konsantrasyonunun artabildiği veya bazı fenoliklerin ısı etkisiyle açığa çıkabildiği belirtilmiştir (Chen ve diğ., 2017).

Sonuç

Yapılan çalışmanın çıkış noktası fırıncılık sektörüne fonksiyonel bir ürün önerisinde bulunarak fenolik bileşik içeriği ve antioksidan aktivitesi artırılmış ulaşılabilir gıdaların sayısını arttırmaktır. Ekmeklik buğday ununa %40 oranında yulaf unu katılarak üretilen yulaf ekmeğinin özellikle sahip olduğu fenolik asit çeşitliliği ile sağlığa yararının yüksek olacağı düşünülmektedir. Fermentasyon aşamasında fenolik maddelerin miktarında artış ve dönüşümler olduğu açıktır. Pişirme aşamasında azalan fenolik bileşik, flavonoid içeriği ve antioksidan kapasitesini tolere edebilecek optimum koşul ve sıcaklıklardan bahsedilebilmesi için ekmek yapım aşamalarının optimizasyonu üzerine daha fazla araştırma yapılmasının gerektiği görülmüştür.

Etik Standart ile Uyumluluk

Çıkar çatışması: Yazarlar bu yazı için gerçek, potansiyel veya algılanan çıkar çatışması olmadığını beyan etmişlerdir.

Kaynaklar

Adom, K.K., Liu, R.H. (2002). Antioxidant activity of grains. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50(21), 6182-6187.

Adom, K.K., Sorrells, M.E., Liu, R.H. (2003). Phytochemical profiles and antioxidant activity of wheat varieties. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51(26), 7825-7834.

Angioloni, A., Collar, C. (2011). Nutritional and functional added value of oat, Kamut, spelt, rye and buckwheat versus common wheat in bread making. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 91, 1283-1292.

Angioloni, A., Collar, C. (2012). Effects of pressure treatment of hydrated oat, finger millet and sorghum flours on the quality and nutritional properties of composite wheat breads. *Journal of Cereal Science*, 56, 713-719.

Apak, R., Güçlü, K., Özyürek, M., Karademir, S.E. (2004) Novel Total Antioxidant Capacity Index for Dietary Polyphenols and Vitamins C and E, Using Their Cupric Ion Reducing Capability in the Presence of Neocuproine: CUPRAC Method. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52(26), 7970-7981.

Bei, Q., Liu, Y., Wang, L., Chen, G., Wu, Z. (2017). Improving free, conjugated, and bound phenolic fractions in fermented oats (*Avena sativa* L.) with *Monascus anka* and their antioxidant activity. *Journal of Functional Foods*, 32, 185-194.

Boskov Hansen, H., Andreasen, M.F., Nielsen, M.M., Larsen, L.M., Bach Knudsen, K.E., Meyer, A.S., Christensen, L.P., Hansen, Å. (2002). Changes in dietary fibre, phenolic acids and activity of endogenous enzymes during rye bread-making. *European Food Research and Technology*, 214, 33-42.

Cai, S., Huang, C., Ji, B., Zhou, F., Wise, M.L., Zhang, D., Yang, P. (2011). In vitro antioxidant activity and inhibitory effect, on oleic acid-induced hepatic steatosis, of fractions and subfractions from oat (*Avena sativa* L.) ethanol extract. *Food Chemistry*, 124, 900-905.

Cai, S., Wang, O., Wu, W., Zhu, S., Zhou, F., Ji, B., Cheng, Q. (2012). Comparative study of the effects of solid-state fermentation with three filamentous fungi on the total phenolics content, flavonoids, antioxidant activities of subfractions from oats (*Avena sativa* L.). *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 60(1), 507-513.

Chen, D., Shi, J., Hu, X., Du, S. (2015). Alpha-amylase treatment increases extractable phenolics and antioxidant capacity of oat (*Avena nuda* L.) flour. *Journal of Cereal Science*, 65, 60-66.

Chen, X., Li, X., Mao, X., Huang, H., Wang, T., Qu, Z., Miao, J., Gao, W. (2017). Effects of drying processes on starch-related physicochemical properties, bioactive components and antioxidant properties of yam flours. *Food Chemistry*, 224, 224-232.

Chen, C., Wang, L., Wang, R., Luo, X., Li, Y., Li, J., Li, Y., Chen, Z. (2018). Phenolic contents, cellular antioxidant

activity and antiproliferative capacity of different varieties of oats. *Food Chemistry*, 239, 260-267.

- Chlopicka, J., Pasko, P., Gorinstein, S., Jedryas, A., Zagrodzki, P. (2012). Total Phenolic and total flavonoid content, antioxidant activity and sensory evaluation of pseudocereal breads. *LWT-Food Science and Technology*, 46, 548-555.
- Capanoglu, E., Beekwilder, J., Boyacioglu, D., Hall, R.H., de Vos, R. (2008). Changes in antioxidant and metabolite profiles during production of tomato paste. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 56, 964-973.
- Deng, G.F., Xu, X.R., Guo, Y.J., Xia, E.Q., Li, S., Wu, S., Chen, F., Ling, W.H., Li, H.B. (2012). Determination of antioxidant property and their lipophilic and hydrophilic phenolic contents in cereal grains. *Journal of Functional Foods*, 4(4), 906-914.
- Dewettinck, K., Van, Bockstaele, F., Kühne, B., Van de Walle, D., Courtens, T.M., Gellynck, X., (2008). Nutritional value of bread: Influence of processing, food interaction and consumer perception. *Journal of Cereal Science*, 48(2), 243-257.
- Emmons, C., Peterson, D.M. (1999). Antioxidant Activity and Phenolic Contents of Oat Groats and Hulls. *Cereal Chemistry*, 76(6), 902-906.
- Hager, A.S., Bosmans, G.M., Delcour, J.A. (2014). Physical and molecular changes during the storage of gluten-free rice and oat bread. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 62, 5682-5689.
- Han, H., Koh, B. (2011). Antioxidant activity of hard wheat flour, dough and bread prepared using various processes with the addition of different phenolic acids. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 91, 604-608.
- Hatcher, D.W., Kruger, J.E. (1997). Simple phenolic acids in flours prepared from Canadian wheat: relationship to ash content, color, and polyphenol oxidase activity. *Cereal Chemistry*, 74(3), 337-343.
- Hitayezu, R., Baakdah, M.M., Kinnin, J., Henderson, K., Tsopmo, A. (2015). Antioxidant activity, avenanthramide and phenolic acid contents of oat milling fractions. *Journal of Cereal Science*, 63, 35-40.
- Hoffenberg, E.J., Haas, J., Drescher, A., Barnhurst, R., Osberg, I., Bao, F., Eisenbarth, G. (2000). A trial of oats in children with newly diagnosed celiac disease. *The Journal of Pediatrics*, 137(3), 361-366.
- Hüttner, E.K., Bello, F.D., Arendt, E. (2010). Rheological properties and breadmaking performance of commercial whole grain oat flours. *Journal of Cereal Science*, 52, 65-71.
- Kilci, A., Gocmen, D. (2014). Phenolic acid composition, antioxidant activity and phenolic content of tarhana supplemented with oat flour. *Food Chemistry*, 151, 547-553.
- Kumaran, A., Karunakaran, R.J. (2006) Antioxidant and free radical scavenging activity of an aqueous extract of *Coleus aromaticus*. *Food Chemistry*, 97, 109-114.
- Liu, F., Chen, Z., Shao, J., Wang, C., Zhan, C. (2017). Effect of fermentation on the peptide content, phenolics and antioxidant activity of defatted wheat germ. *Food Bioscience*, 20, 141-148.
- Liu, L., Zubik, L., Collins, F.W., Marko, M., Meydani, M. (2004). The antiatherogenic potential of oat, phenolic compounds. *Atherosclerosis*, 175, 39-49.
- Liukkonen, K.H., Katina, K., Wilhelmsson, A., Myllymaki, O., Lampi, A.M., Kariluoto, S., Piironen, V., Heinonen, S.M., Nurmi, T., Adlercreutz, H., Peltoketo, A., Pihlava, J.M., Hietaniemi, V., Poutanen, K. (2003). Process-induced changes on bioactive compounds in whole grain rye. *Proceedings of the Nutrition Society*, 62, 117-122.
- Lu, Y., Luthria, D., Fuerst, E.P., Kiszonas, A.M., Yu, L., Morris, C.F. (2014). Effect of processing on phenolic composition of dough and bread fractions made from refined and whole wheat flour of three wheat varieties. *Journal of Agricultural and Food chemistry*, 62(43), 10431-10436.
- Moore, J., Luther, M., Cheng, Z., Yu, L. (2009). Effects of baking conditions, dough fermentation, and bran particle size on antioxidant properties of whole-wheat pizza crusts. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 57, 832-839.
- Rai, S., Wahile, A., Mukherjee, K., Saha, B.P., Mukherjee, P.K. (2006). Antioxidant activity of *Nelumbo nucifera* (sacred lotus) seeds. *Journal of Ethnopharmacology*, 104, 322-327.
- Renzetti, S., Courtin, C.M, Delcour, J.A., Arendt, E.K. (2010). Oxidative and proteolytic enzyme preparations as promising improvers for oat bread formulations:

- Rheological, biochemical and microstructural background. *Food Chemistry*, 119, 1465-1473.
- Santiago, E., Dominguez-Fernandez, M., Gid, C., Pena, M. (2018). Impact of cooking process on nutritional composition and antioxidants of cactus cladodes (*Opuntia ficus-indica*). *Food Chemistry*, 240, 1055-1062.
- Sahyoun, N.R., Jacques, P.F., Zhang, X.L., Juan, W., McKeown, N.M. (2006). Wholegrain intake is inversely associated with the metabolic syndrome and mortality in older adults. *American Journal of Clinical Nutrition*, 83, 124-133.
- Sivam, A.S., Sun-Waterhouse, D., Quek, S., Perera, C.O. (2010). Properties of bread dough with added fiber polysaccharides and phenolic antioxidants: A review. *Journal of Food Science*, 75(8), 163-174.
- Spanos, G.A., Wrolstad, R.E. (1990). Influence of Processing and Storage on the Phenolic Composition of Thompson Seedless Grape Juice. *Journal of Agricultural Food Chemistry*, 38, 1565-1571.
- Tomas, M., Beekwilder, J., Hall, R.D., Sagdic, O., Boyacioglu, D., Capanoglu, E. (2017). Industrial processing versus home processing of tomato sauce: Effects on phenolics, flavonoids and in vitro bioaccessibility of antioxidants. *Food Chemistry*, 220, 51-58.
- Viscidi, K.A., Dougherty, M.P., Briggs, J., Camire, M.E. (2004). Complex phenolic compounds reduce lipid oxidation in extruded oat cereals. *LWT-Food Science and Technology*, 37, 789-796.
- Wang, R., Zhou, W. (2004). Stability of tea catechins in breadmaking process. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 52(26), 8224-8229.
- Zilic, S., Sukalovic, V.H., Dodig, D., Maksimovic, V., Maksimovic, M., Basic, Z. (2011). Antioxidant activity of small grain cereals caused by phenolics and lipid soluble antioxidants. *Journal of Cereal Science*, 54, 417-424.
- Zhang, Y.C., Lee, J.H., Vodovotz, Y., Schwartz, S.J. (2015). Changes in distribution of isoflavones and β -glucosidase activity during soy bread proofing and baking. *Cereal Chemistry*, 81(6), 741-745.