



## Üzüm Çekirdeklerinin Temel Biyoaktif Bileşenleri

Onur SEVİNDİK<sup>(1)</sup>

Serkan SELLİ<sup>(1)</sup>

### Özet

Üzüm çekirdeği, üzüm yetiştiriciliğinde dünyada önemli bir yere sahip ülkemiz için, sahip olduğu zengin biyoaktif bileşenlerle meyve suyu ve şaraphane işletmelerinin ekonomik açıdan önemli bir geri dönüşüm ürünüdür. Son yıllarda gıda, farmasotik ve kozmetik sektörleri için oldukça değerli bir hammadde haline gelen üzüm çekirdekleri, sahip oldukları zengin yağ asitleri, tokoller, fenol bileşikleri ve steroller gibi birçok farklı alanda kullanılacak bileşenlerle önemli bir potansiyele sahiptir. Bu anlamda ülkemizde bu konuya olan ilgi son zamanlarda artmış ve çeşitli tesislerde üzüm çekirdeği yağı üretimi faaliyete geçmiştir. Bu derlemede üzüm çekirdeğinin bulundurduğu önemli biyoaktif bileşenler ve bu bileşenlerin üzümün olgunlaşma evreleri boyunca değişimleri ayrıntılı olarak ele alınmıştır.

**Anahtar kelimeler:** Üzüm çekirdeği, üzüm çekirdeği yağı, biyoaktif bileşikler

## Main Bioactive Compounds of Grape Seeds

### Abstract

Grape seeds, reveals from surpluses of fruit juice and wine industry, is potentially an important raw material for, food, cosmetic and pharmaceutic sectors due to its precious bioactive ingredients such as fatty acids, tocopherols, phenolics and sterols. Grape seeds and its extracts are drawing interests of the new researches, investments and trade routes in Turkey as one of those biggest producer countries of grape cultivation. Therefore, grape seed oil production has been started up already in certain plants which economically plays a crucial role in the valorisation of these seeds. In this review, bioactive compounds of grape seeds and their changes during ripening stages were discussed in depth.

**Keywords:** Grape seed, grape seed oil, bioactive compounds

### Giriş

Üzüm (*Vitis vinifera* L.) meyve suyu ve özellikle şarap sektörünün en temel hammadde kaynağı, üzüm posası ise bu meyveyi işleyen işletmelerin ana atığı olarak bilinmektedir. Dünya’da yaklaşık 7 milyon hektar alanda, 58 milyon ton üretimiyle en çok yetiştirilen meyvelerden biri olan üzümün (FAOSTAT, 2013) işlenmesinden sonra, her hasat döneminde onlarca ton posa açığa çıkmaktadır. Sahip olduğu yağ asitleri, tokoller, proantosiyanidinler, steroller gibi zengin biyoaktif bileşenler üzüm posasını, günden güne önemi artan gıda, farmasotik ve kozmetik sektörleri için oldukça makul ve kazançlı bir hammadde haline getirmektedir (Demirtaş ve

ark., 2013; Barba ve ark., 2016). Literatürde antioksidan, anti-inflamatuar ve antimikrobiyal özellikleri birçok kez bildirilen üzüm çekirdekleri (Oliveira ve ark., 2013; Sofi ve ark., 2016; Soto ve ark., 2015) üzüm posasının kuru ağırlık bazında %38-52’lik bir bölümünü oluşturmaktadır (Teixeira ve ark., 2014). Bu nedenle üzüm çekirdekleri ve ekstraktının değerlendirilmesi, atıkların geri dönüştürülmesi ve dolayısıyla ekonomik açıdan önemli bir yaklaşım olarak kabul edilmektedir (Barbieri ve ark., 2013). Yaklaşık olarak %7-20 civarında yağ içeren üzüm çekirdekleri, ağırlıklı olarak lifli yapı, proantosiyanidinler, proteinler, su ve iz miktarlarda şeker ve minerallerden oluşmaktadır (Demirtaş ve ark., 2013; Teixeira

Yayın Kuruluşuna Geliş Tarihi: 22.07.2016

(1) Çukurova Üniversitesi Ziraat Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümü – ADANA

ve ark., 2014, Rombaut ve ark., 2015). Bu önemli bileşikler son yıllarda üzüm çekirdek yağı üretimine ve araştırmalarına olan ilgiyi arttırmıştır. Üzüm üretimi için uygun ekolojik koşullara sahip ülkemizin (Semerci ve ark., 2015) artan üzüm üretim kapasitesiyle çekirdek yağı sektöründe söz sahibi ülkeler arasında yerini alması beklenmektedir. Sahip oldukları yağ miktarı, biyoaktif bileşenleri ve aroma profilleri elde edildikleri üzümün cinsine göre farklılıklar gösterebileceği için (Sabir ve ark., 2012; Fernandes ve ark., 2013) ülkemiz, sahip olduğu birçok farklı üzüm çeşidiyle üzüm çekirdeği yağı alanında gelişime açık bir ülkedir.

Yapılan çalışmalarda, üzümlerin olgunluk evresinde çekirdeklerinin farklı oranlarda yağ bulundurabilecekleri gibi hasat döneminden önceki evrelerde de farklı miktarlarda yağ oranlarına sahip olduğu bildirilmiştir (Rubio ve ark., 2009). Yağ miktarındaki bu değişim olgunlaşma etkisinin yanı sıra, nem miktarı (Rubio ve ark., 2009), toprağın yapısı lipoksigenaz gibi enzimlerin aktiviteleri (Padolyan ve ark., 2010) ve mevsimsel koşullar gibi unsurlara da bağlıdır. Çekirdeğin içerisinde bulunan yağ miktarının olgunlaşma süresince nem miktarıyla ters orantılı olduğu belirtilmiştir (Rubio ve ark., 2009). Yağın kalitesinde önemli bir rol oynayan doymamış yağ asitleri, üzüm çekirdeği yağının oldukça yüksek bir kısmını (yaklaşık %90) oluşturmaktadır. Bu yağ önemli miktarda serbest yağ asitleri, linoleik asit (C18:2), oleik asit (C18:1), linolenik asit (C18:3), palmitoleik asit (C16:1), mono ve

digliseritleri içermektedir. Ayrıca, bileşiminin yaklaşık %10'unu da doymuş yağ asitleri olan palmitik (16:0) ve stearik (18:0) asitler oluşturur (Demirtaş ve ark., 2013; Rombaut ve ark., 2015). Üzüm çekirdeği yağının kalitesini belirleyen en önemli özellikleri; hafif meyvemsi lezzete ve turuncu kokuları veren monoterpenlere sahip olması, yüksek dumanlanma sıcaklığı (216,7°C), kolay sindirilebilirliği ve kızartma yağı olarak kullanıldığında viskozitesini koruyabilmesidir (Hanganu ve ark., 2012; Karaman ve ark., 2015).

Bu derlemede üzüm çekirdeği yağının sahip olduğu önemli biyoaktif bileşenleri ve üzümün olgunlaşma evreleri boyunca değişimleri ayrıntılı olarak açıklanmıştır.

### 1. Yağ asitleri

Yağ asitleri, bir ucunda bir metil, diğer ucunda ise bir karboksilik grubu bulunan, doymuş veya doymamış hidrokarbon zincirleridir. *Vitis vinifera* ve *Vitis labrusca* familyalarındaki farklı cins üzümlerden elde edilmiş çekirdeklerin yağlarıyla yapılmış çalışmalarda, yağ bileşiminde çeşitli yağ asitlerinin bulunduğu ve yağ asidinin içerisinde en yüksek miktarda bulunan linoleik asit (%68-%72) olduğu bildirilmiştir (Lutterodt ve ark., 2011; Fernandes ve ark., 2013). Bununla birlikte, linoleik asit miktarının üzümün her olgunlaşma evresinde diğer yağ asitlerine göre daha baskın olsa da farklı olgunlaşma evrelerinde farklı oranlarda bulunabileceği belirtilmiştir (Rubio ve ark., 2009).

Örneğin, Rubio ve arkadaşlarının (2009) yaptığı çalışmada ilk ben düşme evresinde %72 ile en baskın yağ asiti linoleik asit olmuş, olgunlaşma sırasında miktarında azalmalar görülmüş ve hasat döneminde ise %68'e kadar düştüğü saptanmıştır. Bu azalmanın, lipoksigenaz enziminin linoleik asiti hidroperoksitlere dönüştürerek uçucu esterleri oluşturduğu reaksiyonlardan kaynaklandığı düşünülmektedir. Daha sonra bu hidroperoksitler, hidroperoksit liyaz (HPL) enzimiyle çimensi kokular veren hekzenal ve (Z)-3-hekzenallere dönüşürler (Deluc ve ark., 2009). Üzüm çekirdeği yağında yüksek oranlarda bulunan linoleik asit, yağa hoş giden, nötral bir tat kazandırmaktadır. Aynı zamanda yağın oksidatif direncine katkıda bulunurken, kardiyovasküler problemlere karşı sahip olduğu anti-kolesterol özellikleriyle ön plana çıktığı bildirilmiştir (Beveridge ve ark., 2005, Lachman ve ark., 2015). Linoleik asitten sonra yüksek miktarlarda bulunan yağ asitleri sırasıyla, oleik, palmitik ve stearik asitlerdir (Rubio ve ark., 2009). Önceki çalışmalarda, iz miktarlarda tespit edilmiş bazı yağ asitleri ise; linolenik, araşidik, gadoleik, miristik, palmitoleik, margarik, margaroleik, behenik, vakkenik ve kaprilik asitler olduğu bildirilmiştir (Lutterodt ve ark., 2011; Fernandes ve ark., 2013). Öte yandan araştırmacılar, üzümün cinsine bağlı olarak da, yağ asitleri çeşitlerinin ve miktarlarının farklılıklar gösterebileceğini vurgulamışlardır (Fernandes ve ark., 2013).

### 2. Tokoller

Üzüm çekirdekleri, içeriğinde kimyasal isimleri tokoller olarak geçen, genel isimleri E vitamini olarak adlandırılan tokoferoller ve tokotrienoller gibi yağın oksidasyonunu önleyici bazı doğal fenolik antioksidanları içerirler (Sabir ve ark., 2012). Literatürde üzüm çekirdeği yağında 240-410 mg/kg aralığında bulunduğu belirtilen tokoferoller (Crews ve ark., 2006), üzüm çekirdeklerinin dokularında homojen bir şekilde dağılmış halde bulunurlar (Lachman ve ark., 2013). Çekirdek yağında tokoferol tayini genellikle bir miktar çözgenle çözdürülen ekstraktın filtreleniş HPLC cihazına

enjeksiyonu ile yapılır (Sabir ve ark., 2012; Kostadinovic-Velickovska ve Mitrev, 2013; Lachman ve ark., 2013; Kreps ve ark., 2014; Fiori ve ark., 2014; Assumpção ve ark., 2016). Yağlı tohumlardan elde edilen farklı türde çekirdek yağlarında, bitki genotipine, iklim koşullarına, ürünün yetiştirme şartlarına, çoklu doymamış yağ asitlerinin (PUFA) içeriğine, yağın işleme (rafınasyon vb.) ve saklama koşullarına bağlı olarak farklı miktarlarda tokoferol bulunduğu belirtilmiştir (Assumpção ve ark., 2016). Tokoferoller, yağların en önemli antioksidan kaynağı olmasının yanı sıra, bu bileşiklerin  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  ve  $\delta$  gibi farklı formlarda bulunmaları (Kreps ve ark., 2014), yağın antioksidan aktivitesindeki farklılıkların temel kaynağı olarak gösterilmektedir (Kostadinovic-Velickovska ve Mitrev, 2013; Assumpção ve ark., 2016). Bu formlar arasında insan vücudunda en aktif olarak bulunan E vitamininin  $\alpha$ -tokoferol olduğu (Kreps ve ark., 2014), ancak en önemli antioksidan kaynağı olarak gösterilen tokoferollerin  $\gamma$  formunda bulunanları olduğu bildirilmiştir (Assumpção ve ark., 2016). Yağlardaki istenmeyen bileşiklerin uzaklaştırılması ve raf ömrünün uzatılmasını amaçlayan rafınasyon işlemleri, ısıya ve ışığa duyarlı olan vitamların önemli bir kısmının kaybolmasına neden olurken, bazı tokoferollerin rafine edilmiş yağlarda dahi bulunabildikleri saptanmıştır (Kreps ve ark., 2014). Tokotrienoller ise, üzüm çekirdeğinde tokoferollere göre miktarsal olarak daha düşük seviyede bulunurlar. Ayrıca tokoferoller hücrelere yayılmış halde bulunurken, tokotrienoller genellikle endospermde bulunurlar. Üzümün olgunlaşması süresince tokoferol miktarında azalma gözlemlenirken, tokotrienol miktarı ise çekirdeğin olgunlaşmasıyla artmaktadır. Üzüm çekirdeği yağında, tokoferoller genelde  $\alpha$ -formda bulunurken, tokotrienoller genellikle  $\gamma$ -formda bulunurlar (Horvath ve ark., 2006). Üzüm çekirdeklerinde bulunan tokollerin miktarları da yağ asitleri gibi üzümün cinsine göre farklılıklar göstermektedir (Sabir ve ark., 2012).

### 3. Fenol bileşikleri

Üzüm posasının önemli bir kısmını oluşturan üzüm çekirdekleri ve kabukları, fenol bileşiklerinin önemli kaynakları olarak gösterilmektedirler (Bail ve ark., 2008). Yağ eldesinden arta kalan küspede ekstrakte edilememiş bir miktar yağ ve bununla birlikte genellikle proantosiyanidinler gibi flavan-3-ollerden oluşan çok miktarda fenolik bileşikler yer alır (Yılmaz ve ark., 2011). Kırmızı üzüm çekirdeğinde bulunan polifenollerin %40,3'ü flavan-3-ollerden, %26,2'si fenolik asitlerden, %22,7'si antosiyaninlerden, %6,7'si flavonollerden ve %4,2'si hidroksisanimik asitlerden oluştuğu belirtilmiştir (Yılmaz, 2010). Üzümde monomerik, oligomerik ve polimerik olarak üç temel halde bulunan flavan-3-oller, meyvelerin kabuk ve çekirdeğinde yoğun olarak bulunduğu, fermentasyon sırasında şaraba geçtiği ve şarabın organoleptik özelliklerine olumlu bir katkı sağladığı bildirilmiştir. Asmanın çiçeklenme evresinde oluşmaya başlayan flavan-3-oller, üzümün renk dönme evrelerine kadar hızlı bir şekilde birikerek en yüksek miktarlarına ulaşmakta ve sonrasında olgunlaşma evresiyle birlikte miktarında azalma olduğu bildirilmiştir (Liu ve ark., 2010).

Yapılan çalışmalarda üzüm çekirdeğinde kateşinin (monomerik flavan-3-ol) en yüksek miktarda bulunan fenolik bileşik olduğunu, miktarının üzümün cinslerine göre 62,8 ile 206 µg/g arasında değiştiği ve epikateşin, gallokateşin, epigallokateşin, epikateşin 3-O-gallatin bulunan diğer monomerik flavan-3-oller olduğu bildirilmiştir. Öte yandan gallik asitle birlikte, kafeik ve ferulik asit üzüm çekirdeği yağında bulunan önemli fenol asitleridir (Lutterodt ve ark., 2011). Flavan-3-ollerin oligomerik ve polimerik yapıda bulunanları olarak bilinen ve güçlü antioksidanlar olarak nitelendirilen proantosiyanidinlerin, antioksidatif etkisinin sulu ortamda C, E vitaminleri ve (+)- kateşine göre çok daha yüksek olduğu vurgulanmıştır (Ariga, 2004). Yapılan çalışmalarda ham üzüm çekirdeği ekstraktının yaklaşık %38,5'lik önemli bir kısmını oluşturan

proantosiyanidinlerin çekirdekte buldukları konuma göre konsantrasyonlarının ve bileşimlerinin değiştiği bildirilmiştir (Cohen ve ark., 2012; Bautista-Ortín ve ark., 2013). Farklı polimerizasyon derecelerine sahip olan bu bileşikler, kırmızı şarabın önemli kalite parametreleri olarak bilinen burukluk, acılık ve renk dengesi gibi özelliklerin oluşmasına katkıda bulunurlar (Liu ve ark., 2010; Bautista-Ortín ve ark., 2013; Ou ve Gu, 2014; Vilela ve ark., 2016). Bu bileşiklerin polimerizasyon dereceleri arttıkça şaraba geçen buruk tat artarken, farklı boyutlarda dallanmanın şarabın acılığıyla doğrudan bağlantılı olmadığı bildirilmiştir (Liu ve ark., 2010). Çekirdeklerin küspelerinde, proantosiyanidin miktarı monomerik flavan-3-ollere göre çok daha yüksektir. Öte yandan, farklı üzümlerle yapılmış bir çalışmada, üzüm çekirdeğinde bulunan oligomer miktarının üzüm kabuğuna göre çok daha fazla olduğu belirtilmiştir (Mattivi ve ark., 2009). Proantosiyanidinler, gıda endüstrisinde, ürünlerin raf ömrünü uzatmada, özellikle lipitlerin peroksidasyonuna karşı kullanılmaktadırlar. Oksidasyon gerçekleşmesi bitkisel bir yağın kalitesini ve besin değerini düşürmekte, istenmeyen tat ve koku bileşiklerinin ortaya çıkmasına sebep olmaktadır. Bu nedenle bitkisel yağın oksidasyona karşı dayanıklılığı oldukça önemli bir özelliktir (Malićanin ve ark., 2014). Bu önemli özelliklerinden dolayı, özellikle soğuk pres yöntemiyle yağ ekstraksiyonundan sonra arta kalan küspenin bu şekilde değerlendirilebiliyor olması hem araştırmacıların hem de endüstrinin ilgisini çekmektedir (Ariga, 2004; Lutterodt ve ark., 2011). Dünyada ilk kez Japonya'da gıda katkı maddesi olarak kabul edilen üzüm çekirdeği ekstraktı, bu ülkede yılda 100,000 kg civarında tüketilmektedir. Ayrıca proantosiyanidince zengin üzüm çekirdeği ekstraktının, bazı ülser, katarakt ve şeker hastalıklarına karşı koruyucu etkisi bulunduğu bildirilmiştir (Ariga, 2004).

Üzüm çekirdeğinin yapısında bulunan proantosiyanidinlerin, üzümün çeşidine (Mattivi ve ark., 2009) ve olgunlaşma evrelerine göre değiştiği belirlenmiştir

(Kennedy ve ark., 2000). Üzümün farklı olgunluk evrelerinde proantosiyanidinlerin değişimini inceleyen çalışmalarda, üzümün olgunluk derecesi arttıkça çekirdeklerdeki proantosiyanidin seviyesinde azalma olduğu gözlemlenmiştir (Kennedy ve ark., 2000). Öte yandan, çekirdeklerin yağ ekstraksiyonu sırasında maruz kaldıkları sıcaklık 60 °C ve üzerine çıktığında, bu tür fenolik bileşiklerde önemli kayıplar olabileceği bildirilmiştir (Maier ve ark., 2008).

Proantosiyanidinler, üzümde ilk ben düşme evresinde (veraison) en yüksek miktarda bulunmaktadır. Bunun nedeni olarak bu evrede çekirdek tanenlerinin birikiminin aktif olarak devam etmesi gösterilmektedir (Castellari ve ark., 2012). Olgunlaşma sırasında ise proantosiyanidinlerin miktarında azalmalar görülmektedir. Bunun nedeni olarak, bu bileşiklerin oksidasyona uğramaları ve çekirdeğin tadına acılığı veren fenolik fonksiyonel grupların zamanla değişimi gösterilmektedir (Kennedy ve ark., 2000). Öte yandan, bağ yönetimi adı altında bitkilere uygulanan erken veya geç budama, yaprak budaması gibi bazı bağcılık uygulamalarının da bu değişimler üzerinde etkileri olduğu düşünülmektedir.

#### 4. Fitosteroller

Steroid alkollerin bir grubu olan ve üzüm çekirdeği yağının anti-kolesterol özelliğine önemli bir katkı yapan fitosteroller, ham yağa uygulanan bazı rafinasyon işlemlerinin etkisiyle kısmen steradienlere dönüşmektedir (Matthäus, 2008). Bu bileşiklerin miktarı üzümün cinsine bağlı olarak 2580 ile 11250 mg/kg arasında değiştiği ve ortalama miktarının 5710 mg/kg olduğu bildirilmiştir. Üzüm çekirdek yağında en yüksek miktarda bulunan fitosterolün ise  $\beta$ -sitosterol olduğu bildirilmiştir (Crews ve ark., 2006). Bunun yanı sıra stigmasterol, kampesterol,  $\Delta$ -5-avenasterol ve  $\Delta$ -7-sitosterol de üzüm çekirdek yağında bulunan diğer önemli steroller olarak bildirilmektedir (Beveridge ve ark., 2005; Rubio ve ark., 2009; Ruggiero ve

ark., 2013). Bu bileşiklerin olgunlaşma evreleri boyunca değişimlerinin izlendiği çalışmalarda, üzümün renk dönümü öncesi ve renk dönümü evrelerinde fitosterol miktarının çekirdek hücrelerinde arttığı gözlemlenmiştir (Ruggiero ve ark., 2013). Öte yandan, *Vitis coignetiae* ve *Vitis ficifolia* var. ganebu gibi yabancı üzüm türlerinden elde edilen çekirdek yağlarında yapılan bir çalışmada, en baskın fitosterolün,  $\beta$ -sitosterol olduğu, stigmasterol ve kampesterolün belirlenen diğer sterol bileşikler olduğu bildirilmiş, ancak incelenen yabancı üzüm türleri için farklı olgunluk evrelerinin bu bileşikler üzerinde önemli değişimlere neden olmadığı saptanmıştır (Shiozaki ve Murakami, 2016). Ayrıca üzüm çekirdeği içeriğinde bulunan yüksek stigmasterol miktarının rahim kanserine karşı olumlu etkileri olduğu bildirilmiştir (Seeram, 2008).

#### Sonuç

Şaraphane ve meyve suyu işletmelerinin atıklarından elde edilen üzüm çekirdek yağları, yağ asitleri, tokoller, proantosiyanidinler, flavan-3-oller ve fitosteroller gibi çeşitli biyoaktif maddelerce zengin olması nedeniyle, gıda, farmasotik ve kozmetik alanlarda üretim yapan sektörlerin ve araştırmacıların ilgisini çekmeyi başarmış ve bu nedenle son yıllarda bu konu üzerine birçok çalışmalar yapılmıştır. Üzüm çekirdeğinde bulunan bu biyoaktif bileşenler, antiülser, antikanserijen, antiviral, antimutajenik, antikolesterol özellikleriyle insan sağlığı açısından önemli bir yere sahiptir. Sıcaklık ve basınç gibi parametrelere hassas olan biyoaktif bileşenlerin kaybına sebep olmamak için, günümüz teknolojisinin ilerlemesiyle daha hassas yöntemler geliştirilmesi ve bu yeni yöntemlerin yaygınlaşması beklenmektedir. Doğal kaynakların tükenmeye başlamasıyla hem ekonomik hem de çevresel açıdan her atığın değerlendirilmeye çalışıldığı günümüzde, giderek büyüyen geri dönüşüm zincirinde yerini almakta olan üzüm çekirdekleri, gün geçtikçe ülkemiz için büyük önem kazanmaktadır.

**Kaynaklar**

- Ariga, T., (2004) The antioxidative function, preventive action on disease and utilization of proanthocyanidins. *Biofactors* 21: 197–201.
- Assumpção, C. F., Nunes, I. L., Mendonça, T. A., Bortolin, R. C., Jablonski, A., Flôres, S. H., Rios, dO. A., (2016) Bioactive Compounds and Stability of Organic and Conventional *Vitis labrusca* Grape Seed Oils. *J Am Oil Chem Soc* 93(1): 115–124.
- Bail, S., Stuebiger, F., Krist, S., Unterweger, H., Buchbauer, G., (2008) Characterisation of various grape seed oils by volatile compounds, triacylglycerol composition, total phenols and antioxidant capacity. *Food Chem* 108: 1122–1132.
- Barba, F. J., Zhu, Z., Koubaa, M., Sant’ana, A. S., (2016) Green alternative methods for the extraction of antioxidant bioactive compounds from winery wastes and by-products. *Trends Food Sci Tech* 49: 96–109.
- Barbieri, L., Andreola, F., Lancellotti, I., Taurino, R., (2013) Management of agricultural biomass wastes: Preliminary study on characterization and valorisation in clay matrix bricks. *Waste Manage* 33: 2307–2315.
- Bautista-Ortín, A. B., Jiménez-Pascual, E., Busse-Valverde, N., López-Roca, J. M., Ros-García, J. M., Gómez-Plaza, E., (2013) Effect of wine maceration enzymes on the extraction of grape seed proanthocyanidins. *Food Bioprocess Technol* 6(8): 2207–2212.
- Beveridge, J. H. T., Girard, B., Kopp, T., Drover, J. C. G., (2005) Yield and Composition of Grape Seed Oils Extracted by Supercritical Carbon dioxide and Petroleum Ether: Varietal Effects. *J Agric Food Chem* 53: 1799–1804.
- Castellarin, S. D., Bavaresco, L., Falginella, L., Gonçalves, M. I. V. Z., Di Caspero, G., (2012) “Phenolics in Grape Berry and Key Antioxidants.” in Geros, H., Chaves, M. M., Delrot, S., *Bentham Science Publishers* 89–110 [http://hdl.handle.net/10807/61282].
- Cohen, S. D., Tarara, J. M., Gambetta, G. A., Matthews, M. A., Kennedy, J. A., (2012) Impact of diurnal temperature variation on grape berry development, proanthocyanidin accumulation, and the expression of flavonoid pathway genes. *J exp bot* 63(7): 2655–2665.
- Crews, C., Hough, P., Godward, J., Brereton, P., Lees, M., Guiet, S., Winkelmann, W., (2006) *J Agr Food Chem* 54: 6261–6265.
- Deluc, G. L., Quilici, D. R., Decendit, A., Grimplet, J., Wheatley, M. D., Schlauch, K. A., Mérillon, J-M., Cushman, J. C., Cramer, G. R., (2009) Water deficit alters differentially metabolic pathways affecting important flavor and quality traits in grape berries of Cabernet Sauvignon and Chardonnay. *BMC Genomics* 10: 212.
- Demirtaş, İ., Pelvan, E., Özdemir, İ. S., Alasalvar, C., Ertaş, E., (2013) Lipid characteristics and phenolics of native grape seed oils grown in Turkey. *Eur J Lipid Sci Tech* 115: 641–647.
- FAO 2013. Year Production, Statistics, FAOSTAT, Grape Production. <http://faostat3.fao.org/browse/Q/QC/E> Erişim tarihi: 5 Mayıs 2015.
- Fernandes, L., Casal, S., Cruz, R., Pereira, J. A., Ramalhosa, E., (2013) Seed oils of ten traditional Portuguese grape varieties with interesting chemical and antioxidant properties. *Food Res Int* 50: 161–166.
- Fiori, L., Lavelli, V., Duba, K. S., Harsha, P. S. C. S., Mohamed, H. B., Guella, G., (2014) Supercritical CO<sub>2</sub> extraction of oil from seeds of six grape cultivars: Modeling of mass transfer kinetics and evaluation of lipid profiles and tocol contents. *J Supercrit Fluid* 94: 71–80.
- Hanganu, A., Todaşcă, M-C., Chira, N-A., Maganu, M., Roşca, S., (2012) The compositional characterisation of Romanian grape seed oils using spectroscopic methods. *Food Chem* 134: 2453–2458.

- Horvath, G., Wessjohann, L., Bigirimana, J., Monica, H., Jansen, M., Guisez, Y., Caubergs, R., Horemans, N., (2006) Accumulation of tocopherols and tocotrienols during seed development of grape (*Vitis vinifera* L. cv. Albert Lavallée). *Plant Physiol Bioch* 44(11): 724–731.
- Karaman, S., Karasu, S., Tornuk, F., Toker, O. S., Geçgel, Ü., Sağdıç, O., Özcan, N., Gül, O., (2015) Recovery potential of cold press byproducts obtained from the edible oil industry: Physicochemical, bioactive, and antimicrobial properties. *J Agric Food Chem* 63: 2305–2513.
- Kennedy, J. A., Matthews, M. A., Waterhouse, A. L., (2000) Changes in grape seed polyphenols during fruit ripening. *Phytochemistry* 55: 77–85.
- Kostadinovic-Velickovska, S., Mitrev, S., (2013) Characterization of Fatty Acid Profile, Polyphenolic Content and Antioxidant Activity of Cold Pressed and Refined Edible Oils From Macedonia. *J Food Chem Nutr* 01: 16–21.
- Kreps, F., Vrbíková, L., Schmidt, Š., (2014). Influence of industrial physical refining on tocopherol, chlorophyll and beta-carotene content in sunflower and rapeseed oil. *Eur J Lipid Sci Tech* 116: 1572–1582.
- Lachman, J., Hejtmánková, A., Hejtmánková, K., Horníčková, S., Pivec, V., Skala, O., Dědina, M., Příbyl, J., (2013) Towards complex utilisation of winemaking residues: Characterisation of grape seeds by total phenols, tocols and essential elements content as a by-product of winemaking. *Ind Crop Prod* 49: 445–453.
- Lachman, J., Hejtmánková, A., Táborský, J., Kotíková, Z., Pivec, V., Střalková, R., Vollmannová, A., Bojňanská, T., Dědina, M., (2015) Evaluation of oil content and fatty acid composition in the seed of grapevine varieties. *Food Sci Technol-LEB* 63: 620–625.
- Liu, X. Y., Pan, Q. H., Yan, G. L., He, J. J., Duan, C. Q., (2010) Changes of Flavan-3-ols with Different Degrees of Polymerization in Seeds of ‘Shiraz’, ‘Cabernet Sauvignon’ and ‘Marselan’ Grapes after Veraison. *Molecules* 15: 7763–7774.
- Lutterodt, H., Slavin, M., Whent, M., Turner, E., Yu, L., (2011) Fatty acid composition, oxidative stability, antioxidant and antiproliferative properties of selected cold-pressed grape seed oils and flours. *Food Chem* 128: 391–399.
- Maier, T., Schieber, A., Kammerer, D. R., Carle, R., (2008). Residues of grape (*Vitis vinifera* L.) seed oil production as a valuable source of phenolic antioxidants. *Food Chem* 112: 551–559.
- Malićanin, M., Rac, V., Antić, V., Antić, M., Palade, L. M., Kefalas, P., Rakić, V., (2014) Content of antioxidants, antioxidant capacity and oxidative stability of grape seed oil obtained by ultra sound assisted extraction. *J Am Oil Chem Soc* 91(6): 989–999.
- Matthäus, B., (2008) Virgin grape seed oil: Is it really a nutritional highlight?. *Eur J Lipid Sci Technol* 110: 645–660.
- Mattivi, F., Vrhovsek, U., Masuero, D., Trainotti, D., (2009) Differences in the amount and structure of extractable skin and seed tannins amongst red grape varieties. *Aust J Grape Wine Res* 15: 27–35.
- Oliveira, D. A., Salvador, A. A., Smânia, A., Smânia, E. F., Maraschin, M., Ferreira, S. R., (2013) Antimicrobial activity and composition profile of grape (*Vitis vinifera*) pomace extracts obtained by supercritical fluids. *J Biotechnol* 164(3): 423–432.
- Ou, K., Gu, L., (2014) Absorption and metabolism of proanthocyanidins. *J Funct Foods* 7: 43–53.
- Podolyan, A., White, J., Jordan, B., Winefield, C., (2010) Identification of the lipoxygenase gene family from *Vitis*

- vinifera* and biochemical characterisation of two 13-lipoxygenases expressed in grape berries of Sauvignon Blanc. *Funct Plant Biol* 37: 767–784.
- Rombaut, N., Savoie, R., Thomasset, B., Castello, J., Van Hecke, E., Lanoisellè, J.-L., (2015) Optimization of oil yield and oil total phenolic content during grapeseed cold screw pressing. *Ind Crop Prod* 63: 26–33.
- Rubio, M., Alvarez-Ortí, M., Alvarruiz, A., Fernández, E., Pardo, J. E., (2009) Characterization of oil obtained from grape seeds collected during berry development. *J Agric Food Chem* 57: 2812–2815.
- Ruggiero, A., Vitalini, S., Burlini, N., Bernasconi, S., Iriti, M., (2013) Phytosterols in grapes and wine, and effects of agrochemicals on their levels. *Food Chem* 141: 3473–3479.
- Sabir, A., Ünver, A., Kara, Z., (2012) The fatty acid and tocopherol constituents of the seed oil extracted from 21 grape varieties (*Vitis* spp.). *J Sci Food Agr* 92: 1982–1987.
- Seeram, N. P., (2008) Berry fruits for cancer prevention: Current status and future prospects. *J Agric Food Chem* 56: 630–635.
- Semerci, A., Kızıltuğ, T., Çelik, A. D., Kiracı, M. A., (2015) Türkiye bağcılığının genel durumu. *MKU Ziraat Fak Derg* 20 (2): 45–51.
- Shiozaki, S., Murakami, K. (2016) Lipids in the seeds of wild grapes native to Japan: *Vitis coignetiae* and *Vitis ficifolia* var. *ganebu*. *Sci Hortic-Amsterdam*, 201: 124–129.
- Sofi, F. R., Raju, C. V., Lakshmisha, I. P., Singh, R. R., (2016) Antioxidant and antimicrobial properties of grape and papaya seed extracts and their application on the preservation of Indian mackerel (*Rastrelliger kanagurta*) during ice storage. *J Food Sci Technol* 53(1), 104–117.
- Soto, M. L., Falqué, E., Domínguez, H., (2015) Relevance of natural phenolics from grape and derivative products in the formulation of cosmetics. *Cosmetics* 2(3), 259–276.
- Teixeira, A., Baenas, N., Dominguez-Perles, R., Barros, A., Rosa, E., Moreno, D. A., Garcia-Viguera, C., (2014) Natural bioactive compounds from winery by-products as health promoters. *Int J Mol Sci* 15: 15638–15678.
- Vilela, A., Jordão, A., Cosme, F., Desk, S., (2016) Wine phenolics: Looking for a smooth mouthfeel. *SDRP J Food Sci Tech* 1(1).
- Yılmaz, E. E., Özvural, E. B., Vural, H., (2011) Extraction and identification of proanthocyanidins from grape seed (*Vitis vinifera*) using supercritical carbon dioxide. *J Supercrit Fluid* 55: 924–928.
- Yılmaz, İ., (2010) Antioksidan içeren bazı gıdalar ve oksidatif stres. *İnönü Üniv Tıp Fak Derg* 17(2): 143–153.