

**T.C.
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ATIK KAVUN KABUĞU EKSTRAKTININ BİYOAKTİF ÖZELLİKLERİNİN
VE LİPİT OKSİDASYONU ÜZERİNE ETKİSİNİN ARAŞTIRILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Muayyd ALMUHAMED

Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Gökhan DURMAZ

HAZİRAN 2022

**T.C.
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

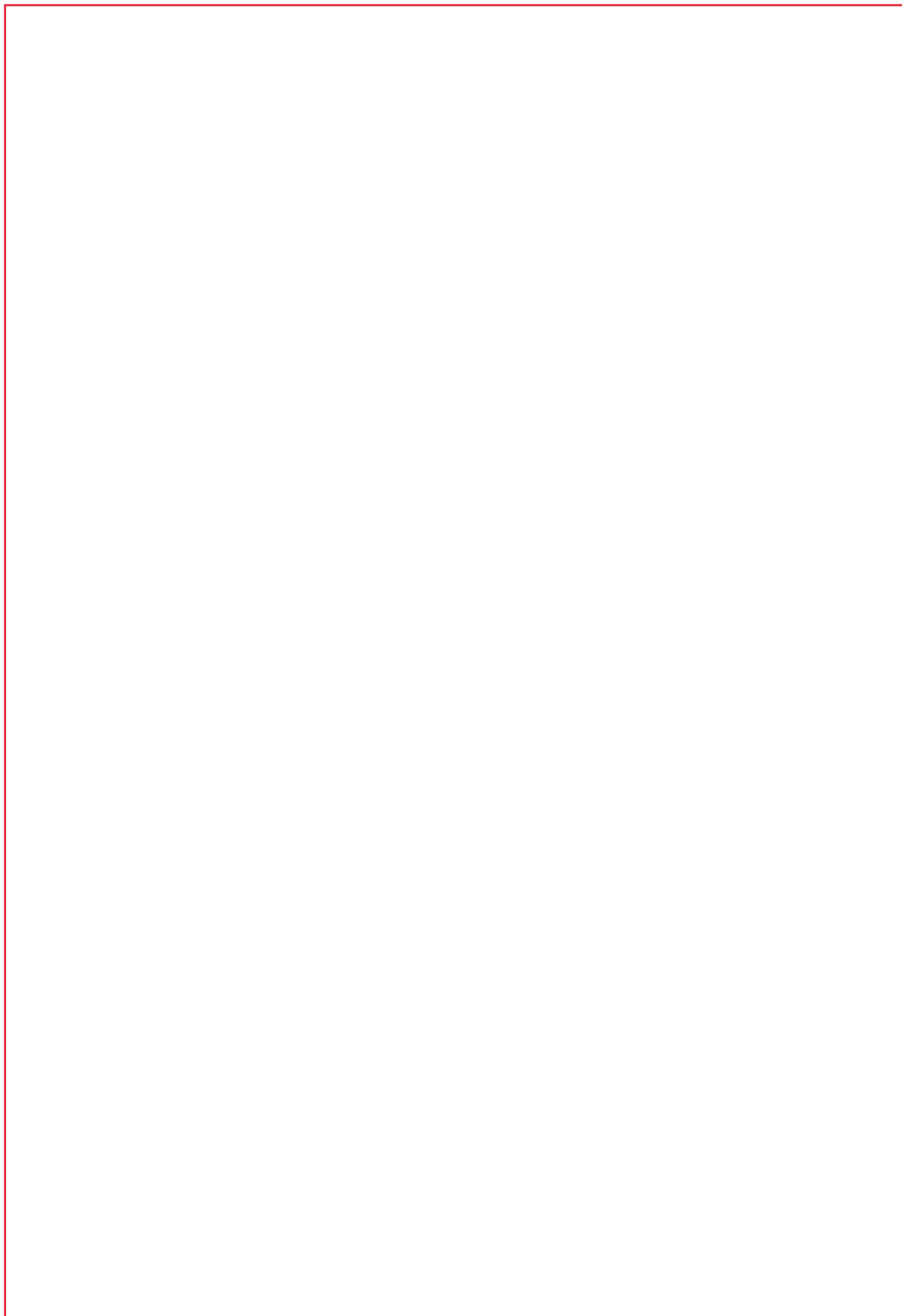
**ATIK KAVUN KABUĞU EKSTRAKTININ BİYOAKTİF ÖZELLİKLERİNİN VE
LİPİT OKSİDASYONU ÜZERİNE ETKİSİNİN ARAŞTIRILMASI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Muayid ALMUHAMED
(36193220006)**

Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Gökhan DURMAZ

HAZİRAN 2022



TEŞEKKÜR VE ÖNSÖZ

Bu tez çalışmasında bilgi, tecrübe ve desteklerini esirgemedi beni yönlendiren danışman hocam Sayın Prof. Dr. Gökhan DURMAZ'a,

Çalışmalarına destek olan ve yönlendiren sayın Doç. Dr. Sibel ULUATA'ya

Hayatımın her adımında bana destek olan, beni buraya götüren ve haklarını hiçbir zaman ödeyemeyeceğim AİLEME,

Tez süreci boyunca desteklerini esirgemeyen değerli çalışma arkadaşlarım; Hatice YETİŞ, Şeyma GÜL ve Bahar ER'e

Laboratuvar çalışmalarım sırasında katkıda bulunan laboratuvar arkadaşlarıma,

Bu çalışmayı İnönü Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri koordinasyon Biriminin 2362'nolu projesiyle maddi olarak destekleyen ve olanak sağlayan İnönü Üniversitesi Rektörlüğü'ne

Teşekkür ederim.

ONUR SÖZÜ

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum “Atık kavun kabuğu ekstraktının biyoaktif özelliklerinin ve lipit oksidasyonu üzerine etkisinin araştırılması” başlıklı bu çalışmanın bilimsel ahlak ve geleneklere aykırı düşecek bir yardıma başvurmaksızın tarafımdan yazıldığına ve yararlandığım bütün kaynakların hem metin içinde hem de kaynakçada yöntemine uygun biçimde gösterilenlerden oluştuğunu belirtir, bunu onurumla doğrularım.

Muayıd ALMUHAMED



İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR VE ÖNSÖZ	i
ONUR SÖZÜ	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	v
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vi
SEMBOLLER VE KISALTMALAR	viii
ÖZET.....	ix
ABSTRACT	xi
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER VE UYGULAMALAR	5
2.1 Kavun.....	5
2.2 Biyoaktif Bileşenler	9
2.2.1 Fenolik bileşenler	10
2.2.2 Karotenoidler.....	13
2.3 Lipit Oksidasyonu.....	17
2.3.1 Lipit oksidasyonu belirleme testleri	19
2.3.1.1 Peroksit sayısı (PV)	19
2.3.1.2 TBA değeri	20
2.3.2 Antioksidan	20
2.4 Emülsiyon	22
2.4.1 Yüzey aktif madde (YAM)	25
2.4.2 Emülsiyonların bazı fizikokimyasal özellikleri.....	27
2.4.2.1 Partikül boyutu.....	27
2.4.2.2 Partikül yükü.....	27
3. MATERYAL METOT	29
3.1 Materyal	29
3.2 Kullanılan Kimyasallar	29
3.3 Kullanılan Alet ve Ekipmanlar	29
3.4 Yüzey Aktif Madde Destekli Ekstraksiyon.....	30
3.5 Toplam Fenolik Madde Tayini	31
3.6 Toplam Karotenoid Tayini.....	32
3.7 Antioksidan Aktivite: Radikal Süpürme Aktivitesi (DPPH)	33
3.8 Antioksidan Aktivite: ABTS Radikal Süpürme Aktivitesi.....	33
3.9 HPLC ile Karotenoidlerin Analizi	34
3.10 HPLC ile Fenolik Bileşiklerin Analizi.....	35
3.11 Emülsiyon Hazırlama	36
3.11.1 Emülsiyonlarda zeta potansiyeli ve partikül boyutu ölçümü	37
3.12 Oksidatif stabilite testleri	37
3.12.1 hidroperoksit miktarı	37
3.12.2 Tiyobarbütirik asit (TBARS) sayısı	38
3.13 İstatistiksel analiz.....	38
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	39
4.1 Çalışma Koşullarının Belirlenmesi	39
4.2 Toplam Fenolik Madde Tayini	41
4.3 Toplam Antioksidan Aktivite (DPPH)	43
4.4 Toplam Antioksidan Aktivite (ABTS)	45
4.5 Toplam Karotenoid Analizi	47
4.6 Kromatografik Analizler.....	50
4.6.1 Fenoliklerin HPLC ile analizi	50

4.6.2 Karotenoidler.....	52
4.6.2.1 Lutein.....	52
4.6.2.2 Beta karoten	53
4.7 Emülsiyonların partikül yükü ve büyüklüğü	55
4.8 Oksidatif Stabilité Testleri	56
4.8.1 Peroksit sayısı.....	57
4.8.2 Tiyobarbütirik asit (TBARS)	58
SONUÇ VE ÖNERİLER	62
KAYNAKÇA.....	65
EKLER	73
ÖZGEÇMİŞ	77



ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1:	Kavun kabuğu mineral madde içeriği.	9
Çizelge 2.2:	Meyvelerde bazı fenolik asit kaynakları (Kantar, 2019).	11
Çizelge 2.3:	Karotenoidlerin ekstraksiyonunda kullanılan bazı yöntemlerin avantaj ve dezavantajları (Saini ve Keum, 2018).	16
Çizelge 2.4:	Emülsiyon çeşitlerinin bazı özellikleri.	24
Çizelge 2.5:	Bazı YAM çeşitlerine ait HLB değerleri ve bazı fiziksel özellikler (Fuller ve diğ, 2018).	25
Çizelge 3.1:	Karotenoidler (β -karoten ve lutein) analizinde kullanılan HPLC gradient koşulları.	35
Çizelge 3.2:	Fenolikler analizinde kullanılan HPLC gradient koşulları.	36
Çizelge A.1:	37 °C sıcaklıkta saklanan emülsiyonların oksidasyon süresince PV değerindeki değişimin istatistiksel sonuçları.	73
Çizelge A.2:	45 °C sıcaklıkta saklanan emülsiyonların oksidasyon süresince PV değerindeki değişimin istatistiksel sonuçları.	74
Çizelge A.3:	37 °C sıcaklıkta saklanan emülsiyonların oksidasyon süresince TBARS değerindeki değişimin istatistiksel sonuçları.	75
Çizelge A.4:	45 °C sıcaklıkta saklanan emülsiyonların oksidasyon süresince TBARS değerindeki değişimin istatistiksel sonuçları.	76

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1:	Van kavunu.....	6
Şekil 2.2:	Kırkağaç kavunu.....	6
Şekil 2.3:	Ankara kavunu.....	6
Şekil 2.4:	Gıdalarda yaygın olarak bulunan bazı karotenoidlerin kimyasal yapısı.....	15
Şekil 2.5:	Emülsiyon oluşumu ve kullanılan bileşenlerinin gösterimi.	22
Şekil 2.6	Yağ içinde su (Y/S) ve su içinde yağ (S/Y) emülsiyon şematik gösterimi.	23
Şekil 2.7:	YAM'lerin misel oluşum şekilleri.	26
Şekil 2.8:	Misel ve ters misel şematik gösterimi.	27
Şekil 3.1:	Ekstraksiyon akış şeması.	30
Şekil 3.2:	Toplam fenolik madde içeriği hesaplamalarında kullanılan gallik asit kalibrasyon eğrisi.	32
Şekil 3.3:	Toplam karotenoid tayini hesaplamalarında kullanılan β -karoten kalibrasyon eğrisi.....	32
Şekil 3.4:	Toplam antioksidan kapasite tayini (DPPH yöntemi) hesaplamalarında kullanılan trolox kalibrasyon eğrisi.	33
Şekil 3.5:	Toplam antioksidan kapasite tayini hesaplamalarında kullanılan trolox kalibrasyon eğrisi.	34
Şekil 3.6:	β -karoten (A) ve lutein (B) miktarı hesaplamalarında kullanılan kalibrasyon eğrileri.	35
Şekil 3.7:	Nanoemülsiyon üretimi.	37
Şekil 4.1:	Farklı solventler kullanılarak hazırlanan K-2 ekstraktlarının toplam fenolik madde içeriği (A) ve toplam antioksidan kapasitesi (DPPH) (B).....	39
Şekil 4.2:	T-20'nin farklı konsantrasyonlarıyla hazırlanan K-2 ekstraktının toplam karotenoid miktarı (A) ve toplam antioksidan kapasitesi (ABTS) (B).	40
Şekil 4.3:	Farklı YAM'lerle farklı kavun kabuklarından elde edilen ekstraktların toplam fenolik madde içerikleri; K-1: Ankara kavunu, K-2: Kırkağaç kavunu, K-3: Van kavunu.	41
Şekil 4.4:	Farklı YAM'lerin farklı kavun kabuklarından elde edilen ekstraktların toplam antioksidan aktivitesi ; K-1: Ankara kavunu, K-2: Kırkağaç kavunu, K-3: Van kavunu.	44
Şekil 4.5:	Farklı YAM'ler kullanılarak hazırlanan kavun kabuğu ekstraktlarının toplam antioksidan aktiviteleri; K-1: Ankara kavunu, K-2: Kırkağaç kavunu, K-3: Van kavunu.....	45
Şekil 4.6:	Farklı kavun kabuğu ekstraktlarının toplam karotenoid içeriği; K-1: Ankara kavunu, K-2 Kırkağaç kavunu, K-3: Van kavunu.....	47
Şekil 4.7:	Farklı YAM'lerle elde edilen kavun kabuğu ekstraktlarının HPLC kromotogramları; A: Ankara kavun, B: Kırkağaç kavun, C: Van kavun.	50

Şekil 4.8:	Farklı YAM'ler kullanılarak hazırlanan kavun kabukları ekstraktlarının Lutein içeriği, K-1: Ankara kavunu, K-2: Kırkağaç kavunu, K-3: Van kavunu.	52
Şekil 4.9:	Farklı YAM'lerin kavun kabukları ekstraktlarından β - karoten kazanımı üzerine etkisi; K-2: Kırkağaç kavunu, K-3: Van kavunu.	53
Şekil 4.10:	Hazırlanan emülsiyonların ortalama partikül çapları (nm).	55
Şekil 4.11:	Hazırlanan emülsiyonların ortalama zeta (ζ) potansiyeli.	56
Şekil 4.12:	Emülsiyon örneklerinin farklı sıcaklıklarda hızlandırılmış oksidasyon koşullarında hidroperoksit miktarındaki değişim (A: 37 °C ve B: 45°C).	57
Şekil 4.13:	Emülsiyon örneklerinin farklı sıcaklıklarda hızlandırılmış oksidasyon koşullarında TBARS değerindeki değişim (A: 37 °C ve B: 45°C).	59



SEMBOLLER VE KISALTMALAR

ABTS	: 2,2'-azinobis-3-ethylbenzothiazoline-6-sulfonate
ANOVA	: Varyans değişkenlik analizi
β	: Beta
DPPH	: 1,1-diphenyl-2-picrrylhydrazyl
g	: Gram
GAE	: Gallik asit eşdeğeri
HLB	: Hidrofilik & lipofilik dengesi
HPLC	: Yüksek basınçlı sıvı kromatogrfisi
K-1	: Ankara kavunu
K-2	: Kırkağaç kavunu
K-3	: Van kavunu
KM	: Kuru madde
MDA	: Malondialdehit
PV	: Peroksit sayısı
T-20	: Tween-20
T-40	: Tween-40
T-60	: Tween-60
T-80	: Tween-80
TEAC	: Trolox eşdeğeri
TBA	:Tiyobarbütirik asit
TBARS	: Tiyobarbütirik asit sayısı
YAM	: Yüzey aktif madde

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

ATIK KAVUN KABUĞU EKSTRAKTININ BİYOAKTİF ÖZELLİKLERİNİN VE LİPİT OKSİDASYONU ÜZERİNE ETKİSİNİN ARAŞTIRILMASI

MUAYİD ALMUHAMED

İnönü Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

77+X sayfa

2022

Danışman: Prof. Dr. Gökhan DURMAZ

Kavun ülkemizde en çok tüketilen meyveler arasında yer almaktadır. Kavun tüketimi sonucunda ortaya çıkan kabuklar genellikle hayvan yemi olarak kullanılmaktadır veya çöp olarak atılmaktadır.

Bu çalışmada, 3 farklı kavun çeşidine ait kabukların biyoaktif özelliklerinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Biyoaktif bileşiklerin ekstraksiyonunda kullanılan organik solventlerin toksisitesi, yanıcılıkları ve diğer olumsuzlukları nedeniyle bu bileşiklerin kazanımında alternatif bir yöntem olan yüzey aktif madde (YAM) destekli su bazlı ekstraksiyon sistemi kullanılmıştır. Kavun kabuklarından farklı hidrofilik lipofilik denge (HLB) değerine sahip polioksietilen sorbitan türevi yüzey aktif maddelerin ((Tween-20 (T-20), Tween-40 (T-40), Tween-60 (T-60), Tween-80 (T-80)) su içindeki çözeltileri kullanılarak ekstraksiyon yapılmıştır. Hazırlanan ekstraktlarda, karotenoid ve fenolik bileşiklerin kazanımı üzerine farklı YAM'lerin farklı konsantrasyonlarının etkisi karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. Ekstraktların toplam antioksidan kapasitesi DPPH ve ABTS yöntemiyle belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre; kullanılan yüzey aktif maddelerin %1 konsantrasyonunda en yüksek fenolik içerik Ankara kavunun'de T-40 kullanılarak elde edilmiştir. En yüksek toplam karotenoid içerik ise kırık Ağaç kavununda T-60 kullanımıyla elde edilmiştir. Ekstraktlar arasından Ankara kavununun T-20, T-40, T-80 ekstraktları en yüksek antioksidan aktivite sergilemiştir. Ekstraktların karotenoid bileşimi HPLC kullanılarak analiz edilmiş olup kavun kabuklarında başlıca lutein ve β -karoten belirlenmiştir. Ekstraktların lipit oksidasyonu üzerine etkisinin araştırılması amacıyla Ankara kavunu ekstraktlarından su içinde yağ emülsiyonları (S/Y) hazırlanmıştır ve oksidasyonun süresinin takip edilmesi birincil oksidasyon ürünleri hidroperoksit miktarı (PV) ve ikincil oksidasyon ürünleri tiyobarbütirik asit (TBARS) analizleriyle takip edilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, kavun kabuğu ekstraktlarının birincil oksidasyon ürünleri oluşumunu baskıladığı görülmüştür ve T-20 ekstraktının diğer ekstraktlara kıyasla lipit oksidasyon hızını daha fazla azalttığı belirlenmiştir.

Sonuç olarak, atık olan kavun kabuğundan insan gıdalarında kullanımına izin verilen YAM'ler kullanılarak yapılan ekstraksiyonla biyoaktif bileşenlerin kazanımında suya göre daha yüksek verim sağlandığı görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Kavun kabuğu, Atık, biyoaktif bileşen, Lipit oksidasyonu, Yüzey aktif madde



ABSTRACT

Master Thesis

INVESTIGATION OF THE BIOACTIVE PROPERTIES OF WASTE MELON PEEL EXTRACT AND ITS EFFECT ON LIPID OXIDATION

Muayıd ALMUHAMED

Inonu University
Graduate School of Nature and Applied Sciences
Department of Food Engineering

77+X pages

2022

Supervisor: Prof. Dr.Gökhan DURMAZ

Melon is among the most consumed fruits in our country. The peel that emerge as a result of melon consumption are generally used as animal feed or thrown away as garbage. In this study, it was aimed to determine the bioactive properties of the peels of 3 different melon varieties. Due to the toxicity, flammability and other disadvantages of organic solvents used in the extraction of bioactive compounds, a surfactant-assisted water-based extraction system, which is an alternative method for the recovery of these compounds, was used.

Extraction was made from melon peels using solutions of polyoxyethylene sorbitan derivative surfactants (Tween-20 (T-20), Tween-40 (T-40), Tween-60 (T-60), Tween-80 (T-80)) in water with different HLB values. The effects of different concentrations of different surfactants on the recovery of carotenoids and phenolics in the prepared extracts were investigated comparatively. Total antioxidant capacity of the extracts was determined by DPPH and ABTS method.

According to the results; with 1% concentration of the surfactants the highest phenolic content was obtained by using T-40 in Ankara melon. The highest total carotenoid content was determined in T-60 extract of Kırık Ağaç melon peel.

Among the extracts, T-20, T-40, T-80 extracts of Ankara melon exhibited the highest antioxidant activity. The carotenoid composition of the extracts was analyzed using HPLC and mainly lutein and β -carotene were determined in the melon peels.

To investigate the effect of the extracts on lipid oxidation, oil-in-water emulsions (w/o) were prepared from Ankara melon extracts and the oxidation time was followed by primary oxidation products hydroperoxide value (PV) and secondary oxidation products thiobarbutyric acid (TBARS) analysis.

According to the results, it was observed that melon peel extracts suppressed the formation of primary oxidation products, and it was determined that the T-20 extract was more effective in decreasing the lipid oxidation rate compared to the others.

As a result, it was observed that the recovery efficiency of bioactive components increased by using YAM, which is allowed to be used in human foods from the waste melon peel.

Keywords: Melon peel, Waste, Bioactive compound, Lipid oxidations, Surfactant.



1. GİRİŞ

Meyve ve sebzelerin işlenmesi sonucu ortaya çıkan yüksek miktardaki kabuk, tohum vb. yan ürünler çevre sağlığı açısından ciddi bir sorun oluşturmaktadır (Silva ve Jorge, 2014). Gıda sektörü işletmelerinde işlem sonucu ortaya çıkan ve yan ürünler olarak adlandırılan büyük miktardaki gıda atıklarının önemli bir kısmı imha edilmekte, bir kısmı hayvan yemi veya gübre olarak kullanılmakta, geri kalanı ise çevre kirliliğine yol açmaktadır. Gıda işleme atıklarının değerlendirilmesi ekonomiye olumlu katkıda bulunmakta, bunun yanı sıra atıkların gıda üretimine dahil edilmesi ile içerdikleri değerli bileşenlerin de insan sağlığı açısından ek bir fayda sağlanmaktadır (Yağcı ve diğ. 2006). Son yıllarda meyve ve sebze atıklarından gıda katkı maddeleri veya besinsel değeri yüksek takviye edici gıdalar üretmek ve atıkların geri kullanılması/değerlendirilmesi amacıyla yeni metotlar geliştirmek için büyük çabalar sarf edilmektedir. Bu bağlamda meyve kabuklarının kullanımı olumlu biyolojik aktivite sağladığı için kullanımı giderek önem kazanmıştır (Lim ve diğ. 2006).

Bitkilerin işlenmesi sonucu ortaya çıkan atıklar önemli bir biyoaktif bileşik kaynağıdır. Bu atıklar, besin ve biyoteknik özellikleri nedeniyle ilaç ve gıda endüstrilerinde kullanılabilir (Blakeney, 2011). Goulas ve Manganaris (2012) tarafından yapılan çalışmada meyvelerin kabuklarında pulp kısmına kıyasla daha fazla askorbik asit ve fenolik bileşenler bulunduğu tespit edilmiştir. Meyve suyu endüstrisi sonucu ortaya çıkan kabuk ve tohumlar gıda atıklarının ana kaynaklarından birini oluşturmaktadır. Bu gıda atıkları vitamin, lif ve mineral madde, yağ ve biyoaktif bileşenler içerdiğinden insan sağlığı için önem taşımaktadır (Morais ve diğ. 2015).

Kavun, karpuzla beraber hem Türkiye hem de dünyada en çok üretilen ve tüketilen meyveler arasında yer almaktadır. Bu ürünlerin tüketilmesi/işlenmesi sonucu ortaya çıkan yan ürünlerin kullanımı bu ürünlerin önemini artırmıştır. Örneğin, tohumların çerez olarak kullanılmasının yanı sıra kabukların gıda, ilaç ve kozmetik sektöründe kullanımı son yıllarda artmıştır. Kavun kabuğu, Türkiye’de ihracatı yapılan ürünler arasındadır. Bu ürünlerin ihracatı genelde Almanya, Fransa, İtalya ve Yunanistan’a yapılmaktadır (Baran ve Gökdoğan, 2014). Normal olarak kavunun yenmeyen kısımları (tohumlar ve kabuklar) üretim sürecinde atılır ve dünya çapında yılda yaklaşık 8 ile 20 milyon ton atığa ulaşır.

Bunların gıda sektöründe pasta, kurabiye ve ekmek gibi ürünlerin üretiminde kullanılması atıkların azaltılması ve yeni ürünlerin geliştirilmesine fırsat sunabilmektedir. Hammadde temini, düşük maliyet ve olumsuz çevresel etkiyi azaltmak açısından bu atıklar biyoaktif kaynak açısından önemli bir potansiyel olarak görülmektedir (Okino Delgado ve Fleuri, 2016).

Gıdaların tüketiminde temel hedef vücutta gerçekleşen metabolik olaylar için gereksinim duyulan besin maddelerinin karşılanmasıdır. Son zamanlarda besin öğeleriyle birlikte bulunan ve insan sağlığını olumlu etkileyen bileşenlerin giderek önerilen besinlerde önemi giderek artmıştır. Besin öğeleri grubuna dâhil olmayan bu bileşikler biyoaktif bileşikler grubunda yer alır. Biyoaktif bileşikler; biyokimyasal ve enzimatik reaksiyonlarda görev alması, istenmeyen bileşiklerin atılması toksik kimyasallar için yakalayıcı ajan olarak görev yapması gibi işlevlere sahip olduğundan beslenmede önemli bir yere sahiptir (Kurt ve El, 2011). Biyoaktif bileşikler, besin öğelerine kıyasla daha az oranlarda bulunmasına rağmen vücut için daha spesifik fonksiyonlara sahiptir. Bu bileşikler gıda eksikliğine bağlı olarak meydana gelebilecek hastalıklara yakalanma riskini azaltmaktadır (Telli ve Doğruer, 2014).

Gıdalarda majör bileşikler ile birlikte bulunan ve minör bileşenler arasında yer alan fenolik bileşikler meyvelere has renk ve aroma sağlama özelliğine sahiptir. Bunun yanı sıra sebzelerle kıyaslandığında meyvelerin daha zengin bir fenolik içeriğe sahip olduğu görülmüştür. Fenolik bileşikler meyvelere tat, koku ve renk sağlamakla birlikte bitkilerin antimikrobiyal ve antioksidatif etkilerinden de çoğunlukla bu bileşikler sorumludur (Engin, 2017).

Bitkilerde bulunan fenolik bileşikler flavonoidler ve fenolik asitler olarak iki gruba ayrılmaktadır. Bitkisel gıdaların antioksidan özellikleri flavonoidler başta olmak üzere büyük oranda fenolik bileşiklerin varlığından ileri gelmektedir. Meyveler antioksidan özellikleri dikkate alınarak sıralandığında; ilk önce üzüm sonra greyfurt, domates ve portakal yer alır. Bunların dışında önemli antioksidan etkiye sahip olan bitkiler arasında yeşil çay, bögürtlen ve brokoli yer almaktadır (Nizamoğlu ve Nas, 2010).

Bitkilerde bulunan ve biyoaktif bileşenler grubu altında incelenen diğer bir grup karotenoidlerdir. Bitkisel karotenoidler; turuncu, sarı ve kırmızı renk sağlayan ve yağda çözünen renkli pigmentlerdir. Bu pigmentler bitki gelişiminin son aşamasında çiçek, kök ve meyvelerde parlak bir renk oluşumunda katkıda bulunur (Bartley ve Scolnik, 1995).

Karotenoidler doğada 600'den fazla sayıda bulunmaktadır ancak bunların sadece 40 tanesi insan diyetinde düzenli bir şekilde yer almaktadır. Karotenoidlerin insan sağlığı üzerine olan olumlu etkilerinin artmasıyla bu bileşikler gittikçe ilgi çekmiştir. Dünyada β -karoten üretimi yapılırken mantar, bakteri ve algler gibi alternatif kaynaklardan ekstraksiyon yöntemi ile de yapılmaktadır (Tekelioğlu, 2016).

Yağlarda meydana gelen oksidasyon reaksiyonları gıdalarda koku, tat, görünüş ve doku gibi duyuşal özelliklerde istenmeyen değişikliklerin meydana gelmesine ve yağda çözünen vitaminlerin yapısının değişimine neden olmaktadır (Baştürk ve Tabar, 2018). Gerçekleşen bu reaksiyonların hızı yağın içerdiği antioksidan ve yağ asidi bileşimi ile doğrudan ilgilidir. Yağları oksidasyona karşı korumanın en etkili yollarından biri yağların bileşimini değiştirmeden antioksidan ilavesi yapmaktır (Waraho ve diğ, 2011). Bu amaçla yaygın olarak non-polar özellikte, BHT (bütillenmiş hidroksi tolue) ve BHA (bütillenmiş hidroksi anizol) kullanılmaktadır. Fakat bu antioksidanların kullanımı toksisiteye neden olabileceğinden giderek azalmaktadır. Sentetik antioksidan kullanımının azalmasıyla birlikte alternatif olarak tokoferol gibi doğal antioksidanların kullanımı artmıştır (Frankel ve diğ, 1994).

Gıdalarda bulunan önemli biyoaktif bileşiklerden biri olan lipofilik özellikteki β -karoten doğal antioksidanlar arasında önemli bir yere sahiptir. β -karoten, meyve ve sebzelerde doğal olarak bulunan ve gıda endüstrisinde renklendirici olarak kullanılan bir pigmenttir. β -karotenin lipofilik özelliğinden dolayı sulu ortamda çözünürlüğü oldukça zor olup sadece yağ ve organik solventlerde çözünebilmektedir (Hejri ve diğ, 2013).

Karotenoidlerin ekstraksiyonunda yaygın olarak solvent ekstraksiyonu kullanılmakta ve kullanılan bu solventler toksik, yanıcı ve çevreye zararlı özelliktedir. Ayrıca bu yöntemin uzun sürmesi ve yüksek miktarda enerji gerektirmesi diğer dezavantajlarıdır. Yüzey aktif madde (YAM) destekli ekstraksiyon yöntemi, yukarıda bahsedilen problemler için bir çözüm olarak düşünülerek çevre dostu bir yöntem olarak değerlendirilebilir. Bu yöntemde geleneksel yöntemlerden farklı olarak su ve yüzey aktif maddeler kullanılır. Böylece organik solventlere gereksinim kalmamaktadır (Kadioglu ve diğ, 2011; Naksuk ve diğ, 2009).

Biyoaktif bileşenlerin ekstraksiyonu için YAM'lerin kullanımı geleneksel yöntemlere kıyasla daha avantajlıdır. Misel ekstraksiyonunda kullanılan YAM'ler hem hidrofilik hem de hidrofobik özellikte olmaları polar ve apolar yapıdaki bileşenlerin

çözünmesini ve kazanımını sağladığı için daha yüksek ekstraksiyon verimi sağlamaktadır. Ayrıca bu yöntem nispeten daha ucuz, çevre dostu ve daha etkilidir (Cortés-Rojas ve diğ., 2015).

Bu çalışmada dünyada ve ülkemizde tüketim yan ürünleri olan ve atık olarak açığa çıkan kavun kabuklarında bulunan biyoaktif bileşiklerin geleneksel ekstraksiyon yöntemlerinden farklı olan çevre dostu YAM destekli bir ekstraksiyon yöntemi kullanılarak geri kazanım olanakları araştırılmıştır. Ekstraksiyon için kullanılan YAM'lerin çeşidi, konsantrasyonu ve diğer işlem parametrelerinin biyoaktif bileşenlerin geri kazanımı üzerine etkisi araştırılmıştır. Elde edilen ekstraktlar biyoaktif bileşenlerle birlikte yüzey aktif madde de içerdikleri için su içinde yağ emülsiyonu üretiminde ilave emülgatör kullanmadan olduğu gibi kullanılmış ve hızlandırılmış lipid oksidasyonu üzerine etkileri incelenmiştir..

2. KURAMSAL TEMELLER VE UYGULAMALAR

2.1 Kavun

Kavun (*Cucumis melo* L.), *Cucurbitaceae* familyasına ait olup tek yıllık bir bitkidir ve dünya çapında en çok tüketilen meyvelerden biridir. Kavun, besleyici, lezzetli ve sulu bir meyvedir. Ayrıca, kavun meyvesi sağlıkla ilgili potansiyel yararları olan polifenoller, organik asitler ve diğer biyoaktif bileşikler içerir. Bu bileşiklerin önemli bir kısmı kabuk kısmında yoğunlaşmıştır. Bu nedenle kavun kabukları biyoaktif bileşenler için iyi bir hammadde kaynağı olarak düşünülebilir (Rodríguez-Pérez ve diğ, 2013).

Kavunun anavatanı tartışılan bir konu olmuştur. *Biosystematic Monograph of the Genus Cucumis (Cucurbitaceae): Botanical ... - Joseph H. Kirkbride*'e göre kavun çeşitlilerinin ana kökeni Afrika'dır. Öte taraftan Pitrat ve diğ. (1999) tarafından yapılan bir çalışmaya göre *Cucumis melo* L.'nin kökeninin Afrika olmasına karşın çeşitliliğin ana merkezi Türkiye'den Japonya ve Asya'ya kadar uzamaktadır. Kavun meyvelerinin morfolojisinde boyut, şekil, renk ve tat gibi özellikler bakımından önemli farklılıklar bulunmaktadır. Bu nedenle *Cucumis* cinsine ait en çeşitli türlerden biri olarak kabul edilebilir (Maynard: *Cucumbers, Melons, and Watermelons*).

Kavun üretimi FAOSTAT verilerine göre 2008 ile 2018 yılları arasında Asya %74'lük oran ve 31.166.896 ton ile dünyadaki en büyük kavun üreticisi olup daha sonra sırasıyla Amerika (%11,9) ve Avrupa (%7,2) gelmektedir (FAOSTAT,2018). Dünyanın birçok bölgesinde geniş alanlarda yetiştiriciliği yapılan kavun ülkemizde yetiştirilen sebzeler arasında üretim miktarı bakımından 4. sırada yer almaktadır. Üretim miktarı ile dünya kavun üretiminde ülkemiz 3. sırada yer almaktadır. Türkiye İstatistik Kurumu verilerine göre 2018 yılında Türkiye'de üretilen kavun miktarı 1.753.942 tondur (Güzel ve Akpınar, 2019). Ülkemizde bulunan uygun iklim koşulları nedeniyle kavun yetiştiriciliği farklı bölgelerde gerçekleştirilmektedir. Türkiye'de kavun daha çok Trakya, Güney Anadolu ve İç Anadolu bölgelerinde yaygın olarak yetiştirilmektedir. Ülkemizde özellikle yaz mevsiminde geniş ve açık alanlarda büyük miktarlarda üretimi yapılmaktadır (Eşiyok ve diğ, 2005). Kavunun et kısmı tüketilmekte, kabuk ve tohum kısımları ise genellikle çöpe

atılmakta veya düşük ekonomik getirisi olacak şekilde değerlendirilmektedir (Mallek-Ayadi ve diğ, 2017). Kavun dünya çapında yüksek miktarda tüketilen meyveler arasında önemli bir yere sahiptir. Tüketim sonucu geriye kalan yan ürünler değerlendirilmeyerek hayvan yemi yapılmakta veya çöp olarak atılmaktadır. Günümüzde özellikle gelişmiş ülkelerde meyve-sebze işleme/tüketim sonucu meydana gelen ve oranları gittikçe artan atıkların değerlendirilmesi insan ve çevre sağlığı açısından önem kazanmaktadır. Kavun gibi endüstriyel öneme sahip meyvelerin işlenmesi sonucu meydana gelen yan ürünlerin değerlendirilmesi için çalışmalar daha çok önem arz etmektedir. Endüstriyel önemi yüksek olan kavunun işlenmesi sonucu meydana gelen yan ürünler; kabuk ve tohum olarak ikiye ayrılmaktadır.



Şekil 2.1: Van kavunu.



Şekil 2.2: Kırkağaç kavunu.



Şekil 2.3: Ankara kavunu.

Kavun kabuklarında yapılan bir çalışmaya göre kavun kabuğunun % 16,95 oranında nem içeriğine sahip olduğu belirlenmiş olup bu da kabuğun raf ömrü açısından iyi bir sonuç olarak kabul edilmektedir. Cantaloupe kavun çeşidi kabuğunun nem içeriği % 6,49 olarak belirlenmiştir. Aynı çalışmaya göre kabukların 332 mg/100 g düzeyinde toplam fenolik madde içerdiği rapor edilmiştir (Al-Sayed ve Ahmed, 2013). Yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) kullanılarak kavun kabuğunda fenolik bileşikler analiz edilmiştir. Kavun kabuğunun 3-hidroksibenzoik asit ve apigenin-7-glikozit bakımından zengin olduğu belirlenmiştir. Kavun kabuğunda fenolik asitler, flavonlar ve sekoiridoidler dâhil olmak üzere dokuz fenolik bileşen sınıfı tanımlanmıştır. *Mazzoun* kavun kabuğu çeşidi ekstraktında on sekiz ayrı fenolik bileşen tanımlanmıştır. 3-hidroksibenzoik asit 33,45 mg/100 g oranında bulunarak majör bileşen olarak ve isovanilik asit (23,70 mg/100 g) ile *m*-kumarik asit (19,91 mg/100 g) belirlenen diğer önemli fenolik bileşenlerdir. Polifenoller antioksidan potansiyel ve antibakteriyal özellikleri sayesinde gıdalarda kötü tat gelişimini ve gıdaların bozulmasını engelleyebilir. Dolayısıyla kavun kabukları, gıda katkı maddesi ve faydalı biyoaktif bileşenler üretmek için umut verici bir hammadde olarak düşünülebilir (Mallek-Ayadi ve diğ, 2017).

Kavunun kabuk, tohum, kök ve yapraklarında toplam fenolik içeriğinin incelendiği bir çalışmada toplam fenolik madde kabukta $4,70 \pm 0,23$ µg GAE/g, tohumda $2,85 \pm 0,21$ µg GAE/g ve pulpta $1,68 \pm 0,14$ µg GAE/g olarak bulunmuştur. Yapılan bu çalışmaya göre toplam fenolik madde içeriği bakımından kabuğun pulp ve tohuma kıyasla daha zengin bir içeriğe sahip olduğu görülmektedir (Ismail ve diğ, 2010). Flavonoidler, fenolik bileşikler içerisinde en önemli grubu oluşturan flavan (2-fenol-benzo-dihidro-piran) türevleridir. Kavun kabuğunun toplam flavonid içeriği 262 µg CA/100 g olarak belirlenmiştir (Rolim ve diğ, 2018).

İnsan beslenmesinde önemli bir yere sahip olan karbonhidratlar kavun kabuklarında önemli oranda bulunmaktadır. Bu oran kavun kabuğunda % 69,77 iken karpuz kabuğunda %73,18 (Hoque ve Iqbal), mandalina kabuğunda ise %75,49'dan (Magda ve diğ, 2008) daha azdır. Klorofiller meyve ve sebzelerde bulunarak yeşil renk sağlamakta olup antioksidan özellik sergilemektedir. Fundo ve diğ. (2018) tarafından yapılan bir çalışmada kavun kabuğunda önemli düzeyde klorofil bulunduğu tespit edilmiştir. Kavun kabuğunda toplam klorofil oranı $78,77 \pm 7,90$ µg/g olarak belirlenmiş olup bunların $45,82 \pm 5,13$ µg/g klorofil a ve $32,95 \pm 2,99$ µg/g ise klorofil b olarak sınıflandırılmaktadır. Kavun kabuğundan, %80 oranında hekzan (hekzan/aseton) kullanılarak karotenoidler ekstrakte

edilerek miktar tayini yapılmış olup karotenoid içeriği $124.61 \pm 3.82 \mu\text{g/g}$ olarak belirlenmiştir. Kavun kabuğu içerdiği karotenoid ve lutein bileşikleri sayesinde antioksidan etki göstermektedir. Bu etkiden yararlanılarak cilt bakımı ürünler üretimi ve kozmetik ürünlerinin raf ömrünün uzatılmasında kullanılabileceği bildirilmiştir (Benmeziyan ve diğ., 2018). Diğer taraftan yine kavunun yapısını inceleyen başka bir çalışmada kabukta toplam karotenoidin $96 \mu\text{g/g}$, tohumlarda ise $9,59 \mu\text{g/g}$ olduğu belirlenmiştir (Rolim ve diğ., 2018).

Kavun atıklarından ultrasonik destekli ekstraksiyon metodu kullanılarak karotenoidler ekstrakte edilmiş olup belirlenen majör karotenoidler; lutein ($63,24 \pm 0,73 \mu\text{g/g KM}$) ve β -karoten $56,43 \pm 0,11 \mu\text{g/g KM}$ olarak rapor edilmiştir. Aynı çalışmaya göre kavunda Na, Mg, Ca, Cu gibi elementler bulunmaktadır. RSM sonuçlarına göre ise; toplam karotenoid ekstraksiyonu için 10 dk, (4:1) hekzan/aseton ve sıvı katı oranı olarak 55 ml/g , optimum koşullar olarak bildirilmiştir (Benmeziyan ve diğ., 2018). Kavun kabukları diğer meyve ve sebzelerin kabukları gibi yapılarında önemli oranda pektik maddeler içermektedir. Rajia ve diğ. (2017) tarafından kavun kabuklarından pektin ekstraksiyonu için farklı asitler kullanılarak optimizasyon çalışması yapılmıştır. Elde edilen pektinin reolojik özellikleri, emülsifiye edici özelliği ve diğer bazı fiziksel özelliklerinin incelendiği çalışmada, en yüksek ekstraksiyon verimi için optimum koşulların; pH: 1.0, sıcaklık: 95°C ve ekstraksiyon süresi: 200 dk olarak rapor edilmiştir. Optimal koşullar altında elde edilen pektinin; protein, kül, karbonhidrat ve galakturonik asit gibi bileşikleri de içerdiği bildirilmiştir. Kavun kabukları diyet lifi açısından zengin bir içeriğe sahiptir. Mallek-Ayadi ve diğ. (2017) tarafından yapılan çalışmada kavun kabuklarında toplam diyet lifi % 41,69, çözünmeyen diyet lifi %37,58, çözünen diyet lifi ise %4,38 oranlarında bulunarak karpuz kabuğundan (%17,28) (Al-Sayed ve Ahmed, 2013) daha fazla olduğu bildirilmiştir.

Mineral maddeler, vücut metabolizmasında ve homestazında çeşitli işlev ve potansiyele sahiptir. Biyoaktif bileşiklerin eksikliği çok sayıda hastalık semptomlarının ortaya çıkmasıyla sonuçlanabilir. Mineraller vücudumuzda güçlü kemiklerin oluşumunu sağlayarak sinir uyarılarının iletilmesinde ve dolayısıyla sağlıklı ve uzun bir yaşam sağlamada rol oynamaktadır (Gharibzahedi ve Jafari, 2017). Kavun kabuğu mineral maddeler için iyi bir kaynak olarak düşünülebilir, yapılan bir çalışmada kavun kabuğunda potasyum, sodyum, manganez ve kalsiyum en önemli minerallerdir. Çizelge 2.1’de kavun kabuğu mineral madde içeriği özetlenmiştir.

Çizelge 2.1: Kavun kabuğu mineral madde içeriği.

Mineral	Kabukta oranı (mg/100g)	
Çinko	2,3 ± 0,5	0,40 ± 0,46
Demir	3,4±0,8	1,23 ± 0,08
Bakır	8,9 ±1	0,27 ± 0,02
Manganez	4,1 ± 0,1	0,41 ± 0,15
Potasyum	1791,9 ±448	884,68 ± 1,03
Sodyum	277,9 ± 67,4	144,83 ± 0,12
Magnezyum	180,5 ± 3,8	389,65 ± 0,52
Kalsiyum	4201,4 ± 349,7	1153,12 ± 0,15
Kaynak	(Morais ve diğ, 2017)	(Mallek-Ayadi ve diğ, 2017)

2.2 Biyoaktif Bileşenler

Bitkisel ürünlerle tedavi, uzun yıllardır kullanılan bir yöntemdir. Bu durum bitkilerin biyokimyasal yapısının laboratuvar incelemesine yol açmıştır. Bitkisel ürünler gıdalarda tat, koku ve lezzet verme amaçlı kullanılır. Meyve, sebze ve bitkiler biyoaktif bileşenler için büyük bir kaynak sağlamaktadır. Doğal biyoaktif bileşenlerin insan sağlığı üzerine etkisini araştıran çalışmaların artmasıyla bu bileşikler giderek önem kazanmıştır. Dolayısıyla doğal kaynaklı biyoaktiflerin kazanımı için çabalar da artmıştır. Gıdalarda kullanılmak üzere biyoaktif bileşiklerin elde edilmesinde kullanılan yöntem ve organik solventler için yasal düzenlemeler zorunlu olmuş ve daha az organik solvent kullanılarak elde edilme yöntemleri için çalışmalar başlatılmıştır (Rodríguez-Meizoso ve diğ, 2006).

Biyolojik sistemin bileşenleri ikiye ayrılır; bunların birincisi, karbonhidrat, yağ, aminoasitler ve proteinler gibi büyümeyi ve gelişmeyi sağlayan birincil metabolitler (majör) iken ikincisi ise bitkinin çevresiyle etkileşimine izin vererek hayatta kalma yeteneklerini artırmaya yardımcı olduğuna inanılan ikincil metabolitlerdir (minör). İkincil metabolitler biyolojik sistem üzerinde etkiye sahip olduğundan biyoaktif olarak kabul edilmiştir (Azmir ve diğ, 2013).

Biyoaktif bileşenler, meyve ve sebzelerde doğal olarak bulunan (fenolik bileşen, karotenoidler vb.) ve insan sağlığı üzerine olumlu etkiye sahip sekonder kimyasal bileşiklerdir. Yapılan çalışmalar sonucunda biyoaktif bileşenlerin; substrat (biyokimyasal

reaksiyonda), köfaktör ve inhibitör (enzimatik olaylar), absorbant (istenmeyen bileşenlerin atılmasında) ve önleyici inhibitör, toksik kimyasallar için yakalayıcı ajan olarak kullanılması insan sağlığı üzerine olumlu etkiler göstermiştir (Telli ve Doğruer, 2014).

Bu bileşikler hidrofilik veya lipofilik yapıya sahip olup insan vücudu ve bitkisel kaynaklarda farklı konsantrasyon ve konumlarda bulunarak sergiledikleri antioksidan etki bakımından farklılıklar gösterir. Antioksidanların biyoyararlılıkları üzerinde biyomoleküller arasındaki kimyasal etkileşim gibi çeşitli faktörler etki etmektedir. Meyvelerde bulunan antioksidanlar karbonhidrat, yağ ve protein gibi majör bileşiklere bağlı veya serbest halde bulunabilir.

Bu bileşikler yağ, karbonhidrat ve protein gibi insanın sağlığı için olmazsa olmaz bileşikler olmasa bile insan diyetinin önemli bir parçasını oluşturmaktadır (Biesalski ve diğ., 2009). Çeşitli çalışmalarda likopen bakımından zengin gıdaların tüketiminin bazı kardiyovasküler ve kanser türlerinin daha az görülmesini sağladığı gözlemlenmiştir. Yapılan başka bir çalışmaya göre likopen ile mide kanseri arasındaki ilişki incelenmiş ve çalışma sonucunda likopen bakımından zengin gıdalar (domates vb.) ile mide kanseri arasında ters bir ilişki olduğu belirlenmiştir (Amengual, 2019).

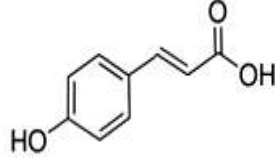
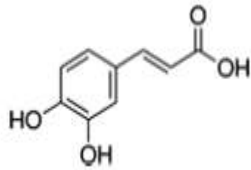
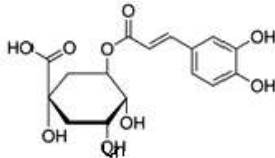
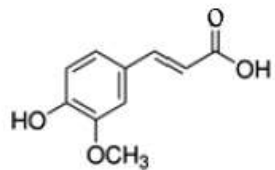
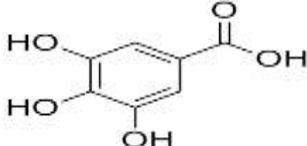
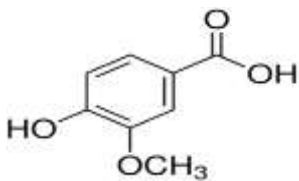
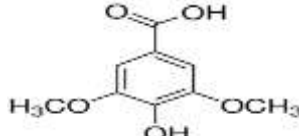
Bitkilerin biyoaktif bileşikleri üç ana kategoriye ayrılır: a) terpenler ve terpenodiler b) alkaloidler c) fenolik bileşikler (Azmir ve diğ., 2013).

2.2.1 Fenolik bileşenler

Benzen halkasına bir veya daha fazla sayıda hidroksil grubunun bağlanması ile oluşan bileşenleri içeren bileşiklere polifenoller veya fenolik asitler denir. Fenolik bileşikler daha yaygın ismiyle polifenoller; benzen halkası içermektedir. Dolayısıyla en basit fenolik bileşik fenoldur (Cemeroğlu, 2016). Fenolik bileşikler, suda çözünen ve çözünmeyen olmak üzere iki gruba ayrılmaktadır. Suda çözünen fenolik bileşikler bitkilerde genel olarak hücre içerisinde bulunur; suda çözünmeyenler ise hücre duvarında yer alır. Ligin ve sinamik asitler hücre duvarında bulunur ve çeşitli bileşenlerle kompleks yapılar oluşturarak hücre duvarının mekanik gücünün gelişmesinde rol oynar (Naczki ve Shahidi, 2004).

Fenolik bileşikler, biyoaktif bileşikler içinde yer alır ve yüksek miktarlarda meyve ve sebzelerde bulunur. Bazı önemli fenolik asitlerin kimyasal yapıları ve bulundukları kaynakları Çizelge 2.2’de verilmiştir.

Çizelge 2.2: Meyvelerde bazı fenolik asit kaynakları (Kantar, 2019).

Ana grup	Alt grup	İsim	Kimyasal yapı	Bulunduğu kaynak
Fenolik asitler	Hidroksisinnamik asitler	<i>p</i> -kumarik asit		Portakal, siyah frenk üzümü
		Kafeik asit		Kayısı, avokado
		Klorojenik asit		Armut, kivi
		Ferulik asit		Mango, portakal,
	Hidroksibenzoik asitler	Gallik asit		Muz, avokado
		Vanilik asit		Avokado, çilek
		Siringik asit		Çilek, siyah üzüm

Fenolik bileşikler bitkilerde böcek, patojen saldırısı ve UV radyasyonu gibi ekolojik ve fizyolojik reaksiyonlar sonucu oluşmaktadır. Fenolik bileşikler molekül yapısında bulunan fenol grup sayısına göre isimlendirilmektedir. Bitkilerde bulunan

fenolik bileşikler; basit fenolikler, ligninler, hidrolize olabilir tanenler, fenolik asitler ve flavonoidler olarak sınıflandırılabilir.

Fenolik asitler bitkilerde bulunan fenolik sınıflarından biri olup ester, glikozit ve amidler formunda ve nadiren serbest formda bulunur. Fenolik asitler içinde çeşitlilik aromatik zincir üzerindeki hidroksil grubun yeri ve sayısına göre değişiklik göstermektedir. Fenolik asitler; hidroksibenzoik asitler ve hidroksisinamik asitler olarak ikiye ayrılmaktadır. Hidroksibenzoik asitler, ortak olarak C6-C1 yapısına sahip olan, gallik, vanilik, siringik ve protokatekuik asitleri içerir. Hidroksisinamik asitler ise üç karbonlu yan zincir C6-C3 yapısına sahip olan ferulik, kafeik, *p*-kumarik ve sinapik asitleri içermektedir (Khoddami ve diğ, 2013).

Polifenoller, oksidatif bozulmaları önleme ve serbest radikalleri oksidatif strese karşı koruma özellikleriyle bilinmektedir. Dolayısıyla polifenoller antioksidan özelliği sağlayan kaynak olarak büyük önem taşımaktadır. Yapılan çalışmalar, polifenollerin antioksidan aktivitelerine ek olarak endüstriyel (kozmetik ürünler, doğal renk verici, koruyucu vb.) uygulamalarda kullanılmaktadır (Kantar, 2019).

Gıda bitkileri basit fenoller, fenolik asitler, hidroksisinamik asit türevleri ve flavonoidler gibi fenolik bileşikleri içermektedir. Fenolik bileşikler taze ve işlenmiş gıdaların besinsel ve duyuşsal kalitesi üzerinde etkileri bulunmaktadır. Fenolik bileşiklerin polifenoloksidaz enzimi sonucu oluşan enzimatik esmerleşme reaksiyonu gıdalarda istenmeyen tat ve koku oluşumuna ve besin değeri kaybına neden olmaktadır (Tuberoso ve Orrù, 2008).

Fenolik bileşikler bitki (meyve, sebze, tahıl, zeytin vs.) ve içeceklerde (çay, kahve, şarap vs.) yaygın olarak bulunur ve organoleptik özelliklerden sorumludur. Polifenolik bileşiklerin geniş dağılımına rağmen insan sağlığı üzerine olumlu etkileri son yıllarda dikkat çekmeye başlamıştır. Araştırmacılar ve gıda üreticileri fenolik bileşiklerin güvenilirlikleri, diyetdeki bolluğu ve güçlü antioksidan aktiviteleri ile birçok hastalığı önlediği için daha çok ilgilenmeye başlamışlardır. Ayrıca polifenollerin çeşitli enzim ve hücre reseptörlerinin aktivitesini değiştirilebilir özellikte olduğu belirlenmiştir. Bu sayede polifenoller hem antioksidan özellik göstermekte hem de birçok hastalıktan korunmada / tedavi etmede etkili bir role sahiptir (Dai ve Mumper, 2010). Günümüzde doğal ürünlere ilginin giderek artması bu artış doğal ürünlerin elde edilmesi için çalışmaların yapılmasını sağlamıştır. Fenolik maddelerin analizi, tanımlanması ve kullanılması için öncelik

ekstraksiyon aşamasıdır. Fenolik bileşiklerin yapısının birbirinden farklı olması nedeniyle tek veya standart bir ekstraksiyon yöntemi kullanmak mümkün değildir. Çünkü ekstrakte edilmek istenilen bileşene göre farklı yöntem ve çözücüde kullanılabilir. Ayrıca fenolik bileşiklerin çözünürlüğü çözüldüğü maddenin polaritesinden etkilenmektedir. açıklanan sebeplerden dolayı tek bir prosedür/yöntem kullanmak oldukça zordur (Eylem Atak, 2018).

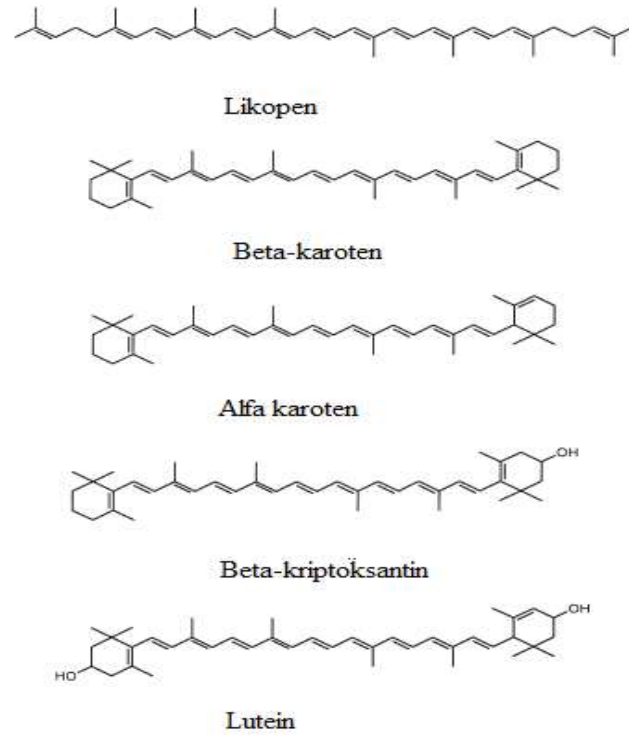
Fenolik bileşiklerin doğru tanımlanması için numune hazırlama ve atıkların ortamdaki uzaklaştırılması önemlidir ancak fenolik bileşiklerin ayrımı ve geri kazanımı için en önemli etken ekstraksiyon prosedürüdür. Sokselet, katı numunelerden fenolikleri elde etmek için kullanılan geleneksel yöntemlerden biridir ve genelde 90°C’de birkaç saat içinde gerçekleştirilmektedir. Bu yöntem basit, nispeten ucuz ve yüksek geri kazanım sağlamaktadır. Sokselet yönteminin birçok olumlu yönü varken; çevre kirleticisi ve insan sağlığı açısından tehlikeli organik çözücüler kullanımı ayrıca uzun ekstraksiyon süresi ile iç ve dış faktörlerden etkilenmesi gibi farklı dezavantajları mevcuttur. Geleneksel prosedür ve yöntemler ile ilgili problemler nedeniyle fenolik bileşiklerin ekstraksiyonu için alternatif tekniklere ihtiyaç duyulmuştur. Ultrasonik destekli ekstraksiyon (UAE), mikrodalga destekli ekstraksiyon (MAE), ultrasonik-mikrodalga destekli ekstraksiyon (UMAE), süper kritik sıvı ekstraksiyonu (SFE), kritik altı su ekstraksiyonu (SCWE) ve yüksek hidrostatik basınç işlemi (HHPP) yöntemleri ekstraksiyon süresini kısaltır, organik çözücü kullanımı ve toksik ile kirleticisi maddelerin salınımını azaltır ve uygulaması nispeten daha kolaydır (Khoddami ve diğ., 2013).

2.2.2 Karotenoidler

Karotenoidler, açık sarıdan/turuncudan koyu kırmızıya kadar değişen renkli pigmentlerdir. Kimyasal olarak karotenoidler; konjuge çift bağına sahip 40 karbonlu moleküllerdir. Yalnızca hidrojen ve karbon atomlarından oluşan karotenler ve oksijen de içeren ksantofiller olarak ayrılır. Tüm fotosentetik bakteriler, siyanobakteriler, mantarlar, algler, bitkiler ve bazı fotosentetik olmayan bakteriler ve mayalar bu bileşikleri sentezleyebilir. Hayvanlar ise bu sentezlemeyi yapamadıkları için bu bileşikleri diyetle birlikte sağlayabilir. İnsanlar diyetlerden aldıkları karotenoidleri çeşitli biyolojik işlevlerin yerine getirdikleri dokularda ve plazmalarda nispeten büyük miktarlarda depolar. İnsanlarda görme ve muhtemelen beyin gelişiminde açık bir role sahip olan lutein dışında, erken doğum durumlarında kolostromdaki toplam karotenoid seviyesinin azaldığı gözlemlenmiştir (Amengual, 2019).

Doğada yaygın olarak bulunan pigmentler arasında yer alan karotenoidlerin günümüze kadar 600'den fazlası karakterize edilmiştir. Karotenoidler doğada pek çok böcek, kuş ve deniz hayvanının karakteristik renklerini sağlamaktadır. Ticari olarak ise; karotenoidler insan gıdası ve besin takviyelerinde renklendirici olarak kullanılır. Bunun yanı sıra kozmetik, tarım ve kozmetik endüstrisinde kullanımı mevcuttur. Doğada bulunan karotenoidler; lutein %45, β -karoten %25-30, violaksantin %15, neoksantin %10 ve daha az oranda α -karoten, zeaksantin ve β -kriptoksantin olarak dağılım gösterir ve bu dağılım bitkisel yapılarda genel olarak aynıdır (Namitha ve Negi, 2010). Karotenoidler çeşitli yiyeceklerde bulunarak renk sağlama özelliğine sahip yağda çözünen pigmentler olup iki gruba ayrılır. Bunlar ksantofiller, lutein ve zeaksantin gibi oksijen içeren alkol karotenoidler ve karotenler, α -karoten ve likopen gibi oksijen içermeyen hidrokarbon karotenoidlerdir. Karotenoidler içinde yer alan karoten ($C_{40} H_{56}$), özellikle bitkisel âlemde yaygın olarak bulunur. Karotenler hidrojene edilmeleri durumunda renksiz bileşiklere dönüşür çünkü renk verme özellikleri yapılarında bulunan konjuge çift bağların oluşturduğu kromofor yapıdan ileri gelmektedir. Bu nedenle hidrojene edildiğinde konjuge ve dolayısıyla kromofor yapı kaybolarak renkli olma özellikleri de kaybolmaktadır (Saldamlı, 2014). Karotenoidler birkaçı hariç olmak üzere genel olarak lipofiliktir. Suda çözünmezler, alkol, kloroform ve etil asetat gibi organik çözücülerde çözünür. Karotenler, hekzan, tolüen ve petrol eteri gibi çözücülerde hızlıca çözünür, ksantofiller ise; metanol ve etanolde daha iyi çözünürlük sergiler. Doğada bulunan karotenoidler *all-trans* formda olup izomerasyon ve oksidasyona eğilimlidir. Sıcaklık, ışık, asitler vb. etkenler trans formdaki karotenodilerin izomerasyonuna neden olur. Bu ise bazen renk verme özelliğinin ve Pro-vitamin A aktivitesinin kaybıyla sonuçlanır (Rodriguez-Amaya, 1999).

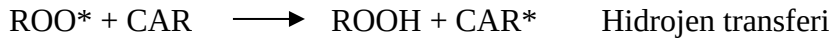
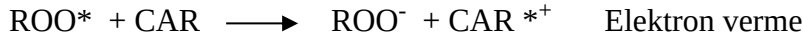
Karotenoidler yaygın şekilde bulunmamasına rağmen arasında Şekil 2.4'te gösterilen, β -karoten, α -karoten, likopen, lutein ve kriptoksantin insan diyetinde, kan ve dokularında en yaygın bulunanlardır.



Şekil 2.4: Gıdalarda yaygın olarak bulunan bazı karotenoidlerin kimyasal yapısı.

İnsan diyetindeki karotenoidler, öncelikle yenilebilir yapraklar, meyve ve sebzeler ile doğal bitkisel kaynaklardan elde edilir. Genel olarak bir organın renk yoğunluğunun artması daha yüksek bir karotenoid seviyesini gösterir. β -karoten ve likopen kloroplast ve kromoplast içinde serbest bulunurken lutein ve zeaksantin gibi ksantofiller, şeftali, mango, kuru erik, kabak ve portakal gibi birçok turuncu veya sarı meyvede bol miktarda bulunur (Namitha ve Negi, 2010). Karotenoidlerin, meyve ve sebzelerin kalp hastalıkları, kanser ve diğer kronik hastalıklarının önlenmesindeki yararlı özelliklerinden sorumlu olduğu düşünülmektedir. β -karoten ve likopenin, kardiyovasküler hastalıklar ve bazı kanserlerle, lutein ve zeaksantin ise gözle ilgili bozukluklarla ters orantılı olduğu bildirilmiştir. Karotenoidlerin işlevleri arasında önemli bir yere sahip Pro-vitamin A aktivitesi; α -karoten, β -karoten gibi beta iyon halkası içeren yaklaşık 50 karotenoidin en önemli işlevlerinden biridir (Rao ve Rao, 2007). Karotenoidler en güçlü tekli oksijen söndürücüleri olarak kabul edilir ve biyolojik sistemde hidrojen peroksit, nitrojen oksit ve süper oksit anyon gibi herhangi bir radikal türle reaksiyona girebilir. Bu reaksiyonların çoğunda karotenoidler parçalanarak aktif ürünlere dönüşür. Karotenoidlerin tekli oksijen söndürme aktivitesinden kimyasal olarak yapılarında bulunan polien zincir uzunluğudur ancak antioksidan aktiviteye izole edilmiş çift bağlar, açık zincir ve oksijen ikame

edicilerin olmaması etki eder. Karotenoidlerin yapısında bulunan konjuge çift bağların sayısı antioksidan aktivite üzerinde önemli etkili bir parametre, çift bağların sayısı arttıkça antioksidan aktivitenin arttığı varsayılmaktadır (Namitha ve Negi, 2010). Gıda ve yağlarda karotenoidler oksidatif bozulmaya karşı koruyucu özellik gösterir. Aşağıda gösterildiği gibi karotenoid molekülleri lipit radikallerini etkisiz hale getirerek antioksidan etki gösterir (Durmaz, 2008).



Bitkiler farklı oran ve özelliklerde karotenoidler içermektedir. Karotenoidlerin, özelliklerinde bulunan farklılıklardan dolayı ekstrakte edilmesi için tek bir yöntem ya da standart kullanımı mümkün değildir. Genel olarak ekstraksiyon metotları dokuları parçalayarak istenilen bileşiklerin açığa çıkmasını sağlar ve atıkların yok edilmesi için ortak yollar kullanılır (Amorim-Carrilho ve diğ, 2014). Çizelge 2.3'te karotenidlerin elde edilmesinde kullanılan bazı ekstraksiyon yöntemlerinin avantaj ve dezavantajları özetlenmiştir.

Çizelge 2.3: Karotenoidlerin ekstraksiyonunda kullanılan bazı yöntemlerin avantaj ve dezavantajları (Saini ve Keum, 2018).

Ekstraksiyon Metodu	Avantajı	Dezavantajı
Sokselet ekstraksiyon	Basit ve geri kazanımı yüksek geleneksel bir metottur.	Uzun zaman ve yüksek miktarda organik solvent gerektirir. Karotenoidlerde termal bozulma ve izomerasyon meydana gelebilir.
Mikrodalga destekli ekstraksiyon	Hızlı, basit ve ekonomiktir.	Karotenoidlerde termal bozulma ve izomerasyon meydana gelebilir.
Ultrasonik destekli ekstraksiyon	Hızlı, termal reaksiyon oluşmaz ve etkilidir.	Kullanılan probun uzun süre kullanımı ve bozulması yöntemin etkinliğini etkileyebilir.

Basınçlı sıvı ekstraksiyonu	Hızlı (birkaç dakika), az organik solvent gerektirir.	Yüksek cihaz maliyeti vardır. Örnekten kaynaklanan teknik problemler söz konusudur. Bu yöntem örneğin elektriksel iletkenliğini değiştirebilir.
Süper kritik sıvı akışkan	Yanıcı ve toksik olmayan ve tekrar kullanılabilen solvent kullanılır. Yüksek saflıkta karotenoidler elde edilir. Isıya duyalı bileşikler için uygundur	Yüksek oranda su içeren örnek için uygun değildir. Yüksek cihaz maliyeti vardır. Polar karotenoidlerden daha az kazanım söz konusudur.

2.3 Lipit Oksidasyonu

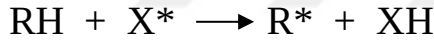
Oksidatif stabilite; yağların depolanması ve işlenmesi sırasında bozulmaya (oksidasyona) karşı gösterdiği direnç olarak bilinir. İndüksiyon olarak bilinen oksidasyon reaksiyonlardaki ani hızlanma ve ürünlerin tat ve aromalarında meydana gelen bozukluklar oksidatif stabilite hakkında fikir verir. Oksidatif stabilite, 1) yağların raf ömrünü belirlemede etkilidir; 2) oksidasyon süresini gösterir. Gıdaların çoğu yağ içerir ve bu nedenle oluşan bozulmaların en önemli etkenlerinden biri lipit oksidasyonudur (Choe ve Min, 2006).

Lipit oksidasyonu, gıdaların kalitesinin bozulmasına yol açar. Bu durum gıda üreticileri ile gıda araştırmacıları için bir sorun teşkil eder. Yağlar farklı kimyasal yapıya sahiptir. Bu nedenle yağların oksidasyona karşı dirençleri farklıdır. Lipitler yapılarında yağ ve yağ benzeri bileşenleri içermektedir. Bunların hepsi oksidasyon üzerinde etkilidir. Lipitler, ısı, ışık, enzimler, metaller ve metaloproteinler ve mikroorganizmalar gibi katalizörler varlığında oksidatif süreçlerine karşı oldukça hassastır. Lipitlerin bozulması (okside olması), gıdalarda istenmeyen tat, koku ve yağda çözünen vitaminler ile bazı amino asitler gibi biyoaktif bileşenlerin kaybına neden olur (Shahidi ve Zhong, 2015).

Canlı organizmalarda bulunan lipitler normal aerobik metabolizma sırasında oksidasyon reaksiyonlarına uğrar. Membran fosfolipitleri içerisinde yer alan doymamış yağ asitleri ve kolesterol (özellikle LDL-kolesterol) genellikle bu tür reaksiyonlardan etkilenen majör bileşenlerdir. Bu reaksiyon sonucu hücrelerde geri dönüşümsüz hasar meydana

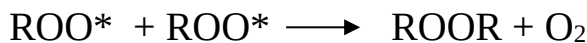
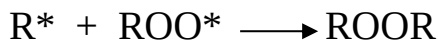
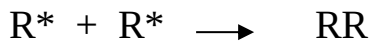
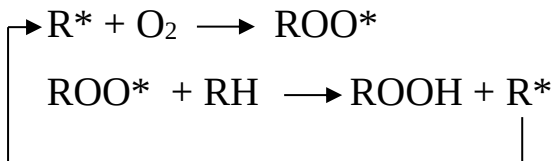
gelmektedir. Radikaller yağ molekülünden bir hidrojen koparmak için düşük enerjili bağları tercih eder. Bu nedenle çoklu doymamış yağ asitleri (içerdiği çift bağlardan dolayı) oksidasyona doymuş yağ asitlerine kıyasla daha eğilimlidir. Doymuş yağ asitlerinin içerdikleri aktivasyon enerjinin yüksek olması nedeniyle oksijenle reaksiyona girmesi zordur. Lipit oksidasyonu, otooksidasyon, fotooksidasyon, termik oksidasyon ve enzimatik oksidasyon yoluyla olabilir ve bu reaksiyonların çoğu ara ürün olarak serbest radikalleri veya başka reaktif türleri içerir. Lipit oksidasyonu farklı şekillerde açıklanmıştır; ancak genel olarak lipit oksidasyonu hidroperoksitler ve konjuge dienler (ya da trienler) gibi birincil oksidasyon ürünlerin meydana gelmesine neden olur. Bunlar arasında en önemli birincil oksidasyon ürünleri hidroperoksitlerdir ve oldukça çeşitlilik gösterir (Durmaz, 2008). Birincil oksidasyon ürünleri stabil olmadığından oksidasyonun ilerleyen safhalarında parçalanarak alkoller, alditler ve ketonlar gibi ikincil oksidasyon ürünlerine dönüşür. Genel olarak yağ oksidasyonu otooksidasyon olarak da bilinmektedir. Bunun nedeni ise yağlar havadaki oksijenle kendiliğinden (katalizör olmadan) reaksiyona girme kabiliyetiyle ilgilidir. Otooksidasyon zincirleme reaksiyonu olup başlangıç; ilerleme ve sonlanma olarak üç aşamadan oluşur. Bu aşamalar aşağıda özetlenmiştir;

Başlangıç aşaması:



Başta RH doymamış bir lipit, X^* herhangi bir başlatıcı faktör olup reaksiyona girerek, bu faktöre doymamış lipitten bir hidrojen molekülü kopartarak onu aktif radikal haline dönüştürür.

İkinci aşama ve sonlanma:



Ortamda bulunan serbest oksijen moleküllerinden biri bir önceki basamakta meydana gelen aktif radikale bağlanarak peroksit oluşur. Bu peroksit başka doymamış yağ

asidi kökünden hidrojen kopararak yeni bir aktif radikal oluşur. Meydana gelen peroksit çok reaktif olduğu için bir hidrojen atomu bağlayarak hidroperoksit oluşturur ya da bir başka peroksit yapısında olmayan aktif bir yağ asidi kökü ile tepkimeye girerek serbest kök içermeyen ve nispeten stabil yapıda bileşikler oluşturur. Lipit oksidasyonu sonucu hidroperoksitler oluşur (birincil oksidasyon ürünleri), bunların parçalanması sonucu ise ketonlar, aldehitler ve alkoller gibi ikincil oksidasyon ürünleri meydana gelir (Saldamlı, 2014).

Lipit oksidasyonu uzun zamandır gıdaların, özellikle lipit içeren ürünlerin besinsel ve duyu kalitesini etkileyen başlıca bozulma süreci olarak sınıflandırılmıştır. Bu bozulma etmeni gıdaların hasat edilmesi, işlenmesi ve depolanması sırasında meydana gelir ve kimyasal yollarla gerçekleşerek ürünlerin besin değeri, tat, renk, aroması gibi özelliklerinde bozulmaya neden olur. Bu nedenle lipid oksidasyonunu engellemek/yavaşlatmak için metot veya uygulamalara ihtiyaç duyulmuştur. Yağların oksidatif bozulmalarında olmazsa olmaz etkenlerin başında oksijen yer almaktadır. Dolayısıyla yağın oksijenle temasının kesilmesi durumunda onun korunmasında etkili bir yol olduğu açıktır. Yağların işlenmesi sırasında uygulanan işlemler arasında deodorizasyon uygulamasının avantajları arasında yağda eser miktarda bulunan oksijen uzaklaştırılır. Ayrıca yağın temas ettiği bu atmosfer yüzeyi eğer azot gibi inert bir gazla yer değiştirilirse yağın stabilitesi daha da artırılabilir. Diğer etkenlerden bahsetmek gerekirse; yağın düşük sıcaklıkta ve ışıktan korunaklı ortamda muhafazası onun raf ömrünün artırılmasında etkili olabilir (Durmaz, 2008).

2.3.1 Lipit oksidasyonu belirleme testleri

2.3.1.1 Peroksit sayısı (PV)

Peroksit sayısı; yağların bozulmasıyla oluşan birincil oksidasyon ürünlerinden peroksitlerin ölçülmesi ve sonuçların mili eşdeğer gram oksijen/kg yağ olarak verilmesi şeklinde açıklanabilir. Bu yöntem oksidatif tayin için kullanılan en eski metotlardan birisidir. Yöntem; hidroperoksitlerin iyödürü iyodine çevirme ve açığa çıkan iyodinin tiyosülfatla titre edilmesi ilkesine dayanır. Bu yöntem ortamdaki oksijen; ısı ve ışık gibi etkenlere oldukça hassastır. Bu da malzeme temizliği ve ortam koşulları açısından çok dikkatli çalışmayı/davranmayı gerektirir. Peroksit sayısı tayini için daha hassas metotlar geliştirilmiştir. Bunlar arasında ferrik tiyosiyanat metodu yer alır. Bu yöntem peroksit değerini iyodometriden 10 kat daha hassas olarak belirleyebilmektedir. Bu yöntem:

ortamdaki hidroperoksitlerin Fe^{+2} iyonlarıyla reaksiyona girerek Fe^{+3} iyonlarını oluşturmaları ve ölçmesi ilkesine dayanır. Bu yöntemin hassas olmasının yanı sıra daha az örnek gerektirmesi avantaj sağlamaktadır (Durmaz, 2008).

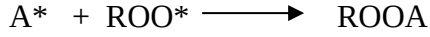
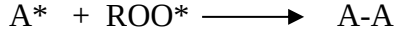
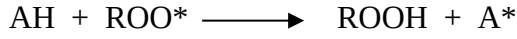
2.3.1.2 TBA değeri

İkincil oksidasyon ürünlerin en önemlisi olan malondialdhitlerin (MAD: $CH_2(CHO)_2$) canlı dokularda oluşan oksidatif hasarların göstergesi olması ona büyük önem kazandırmıştır. Yağların oksidasyonu sonucu oluşan bu ikincil oksidasyon ürünlerin ölçülmesinde en sık ve en eski yöntem olarak kabul edilen TBA (tiyobarbütirik asit) değeri yöntemidir. Yöntem; çoklu doymamış yağların oksidasyonu sonucu oluşan peroksitlerin sıcaklık etkisiyle parçalanarak malondialdhitlerin oluşturması ve oluşan MAD'lerin TBA ile reaksiyona girerek renkli bir kompleks oluşturması ilkesine dayanır. Oluşan bu kompleks 520-532 nm'de maksimum absorbanı verdiği için spektrofotometrik yolla tayini yapılır ve sonuçlar mili eşdeğer gram MDA/kg yağ olarak ifade edilir (Guillén-Sans ve Guzmán-Chozas, 1998).

2.3.2 Antioksidan

Antioksidanlar; serbest radikal oluşumu önleyen ve oluşan radikallerle reaksiyona girerek verdiği zararın en aza indirilmesini sağlayan bileşiklerdir. Nitekim antioksidan ismini buradan alır. Serbest radikaller çevresindeki moleküllerden elektron kopararak hasar oluşturur. Özellikle membran bölgesinde oluşan radikaller membran lipidlerinin okside olmasına neden olur ve oksidasyon ürünleri meydana gelir. Bu ürünler radikal yapıda oldukları için ortamda bulunan diğer lipidleri de okside eder ve bu şekilde oksidasyon zincirleri oluşur. Antioksidanlar, kendileri istikrarlı duruma geçmeden serbest radikale elektron vererek onun kararlı hale geçmesini sağlar. Vücut kimyasalları, serbest radikaller ve reaktif oksijen türleri ile reaksiyona girerek okside olma sürecini geciktiren/engelleyen bileşiklerdir (Durmaz, 2008; Gülçin, 2012).

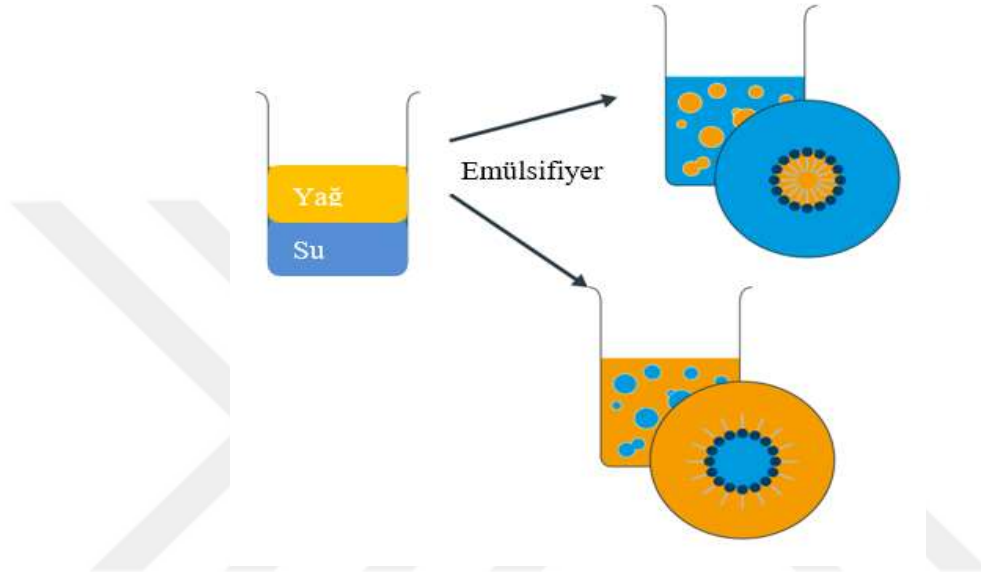
Yağların oksidasyonu zincirleme bir reaksiyondur (Bkz. lipid oksidasyonu 4.). Antioksidanlar; zincir tepkimesinin ilerleme aşamasında oluşan serbest radikale hidrojen atomu vererek zincir tepkimesini durdurur ya da ilerleme aşamasında oluşan ROO^* serbest radikali ile tepkimeye girer veya sonlanma aşamasında serbest antioksidan radikalleri kendi aralarında reaksiyona girer ve antioksidan molekülünü yeniden oluşturur.



Antioksidanlar etki mekanizmalarına göre primer ve sekonder olarak ikiye ayrılır. Primer antioksidanlar; serbest radikallere etki ederek onların ortamdan süpürülmesini sağlayarak etki eder. Sekonder antioksidanlar ise; oksidasyonu katalizleyen ve etkileyen faktörlere etki eder. Antioksidanların diğer bir sınıflandırma şekli ise bulunduğu konumlardır; buna göre endojen (canlı dokuda üretilen) ve eksojen (diyetle dışardan alınan) olarak ikiye ayrılır. Ayrıca antioksidanları enzimatik olan (katalaz, glutatyon peroksidaz) ve enzimatik olmayan (vitamin E ve C) şeklinde sınıflandırmak mümkündür (Durmaz, 2008).

Lipit oksidasyonunu kontrol etmek için kullanılan birçok yöntem arasında antioksidanların kullanımı en etkili, uygun ve ekonomik yoldur. Gıda üretici firmalar, gıdada bulunan lipitleri stabilize etmek ve ürünlerin kalitesinin bozulmasını önlemek için antioksidanlar kullanır. Antioksidanlar ayrıca vücudu oksidatif hasara karşı koruma kabiliyeti nedeniyle bazı hastalıkları önleyebilir. Dolayısıyla sadece gıda değil aynı zamanda sağlık ile ilgili alanlarda da kullanımı söz konusudur. Antioksidanlar, gıda veya vücutta düşük konsantrasyonlarda bulunmaktadır ve gıda kalitesinin bozulmasına ve vücutta bazı hastalıkların başlamasına ve yayılmasına neden olan oksidatif süreçlerini, kontrol eden veya engelleyen bileşenlerdir. Bu bileşenler oksidasyon süreçlerine etkilerini farklı mekanizma ve aktivitelerle gösterir. Antioksidanlar bitkilerde, hayvanlarda ve mikroorganizmalarda doğal olarak veya kimyasal yollarla oluşabilir. Tahıllar, tohumlar, bitkiler ve bazı baharatlar içerdikleri tokoferoller ve polifenoller sayesinde doğal antioksidan kaynağı sağlar. Gıda ve tarım endüstrisinden elde edilen yan ürünlerin antioksidan potansiyeli araştırılmış olup bunun sonucunda tahıl kabukları, turunçgil kabukları ve kanola küspesi gibi atıkların antioksidan aktiviteye sahip oldukları bulunmuştur. Antioksidanların etkinliği genellikle yapısal özellikleri, konsantrasyonu, sıcaklık, oksidasyon substratı türü ve sistemin fiziksel durumu gibi birtakım faktörlerden etkilenebilir (Shahidi ve Zhong, 2015).

Yağların oksidatif stabilitesi içerdikleri antioksidanlarla doğru ilişkilidir. Kimyasal bileşimi aynı olan farklı iki yağın oksidatif stabilitesi kıyaslanırsa; antioksidanlarca daha zengin yağın stabilitesi daha yüksektir. Bitkisel yağlar farklı kimyasal yapılara sahiptir. Örneğin; zeytin yağı diğer yağlara kıyasla daha yüksek miktarlarda fenolik bileşikler içerirken buğday rüşeym yağı tokoferoller bakımından oldukça zengindir. Bunun yanı sıra fosfolipit oranları ve diğer minör bileşenler yağların antioksidan aktivitesini etkiler. Dolayısıyla yağlar birbirinden farklı antioksidan aktivite gösterir (Durmaz, 2008).



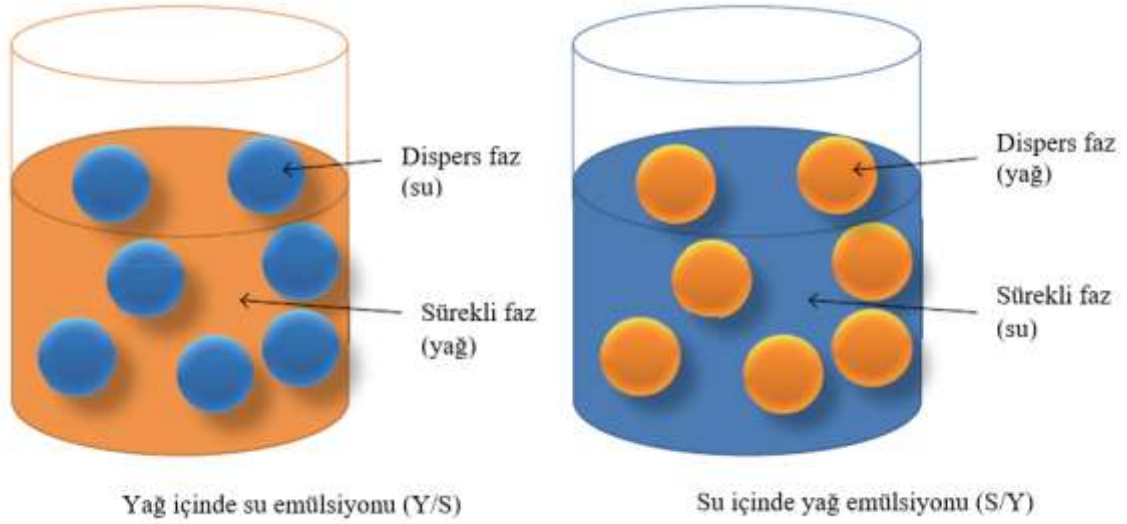
Şekil 2.5: Emülsiyon oluşumu ve kullanılan bileşenlerinin gösterimi.

2.4 Emülsiyon

Emülsiyon, birbiri içinde karışmayan iki sıvının birbiri içerisinde emülsifiye edici ajan yardımıyla oluşan, stabilize edilebilen ve termodinamik olarak kararsız iki fazlı kolloidal sistemlerdir. Emülsiyonlar genellikle hidrofilik ve hidrofobik özellikte olan iki sıvı fazdan oluşur ve fazlar arasındaki yüzey geriliminin emülgatörler yardımıyla düşürülmesi sonucu oluşur. Başka bir deyişle emülsiyonlar genelde, hidrofilik faz, hidrofobik faz ve ara faz gerilimini düşüren yüzey aktif madde (YAM) yardımıyla oluşmaktadır. Kullanılan YAM'ler; emülsiyonların fiziksel ve mikrobiyolojik stabilitesini artırabilmektedir (Ağgöl, 2017).

Oluşan emülsiyonlar; su içerisinde yağ dağılımıyla oluşursa buna su içinde yağ emülsiyonu (S/Y), yağ içinde su dağılımıyla oluşan sistemlere ise yağ içinde su emülsiyonu (Y/S) denir. Bu tür emülsiyonlar gıdalarda yaygın olarak bulunur. Y/S emülsiyonlarına; süt, mayonez, kahve kreması ve salata sosu örnek olarak gösterilebilir.

S/Y emülsiyonlarına ise margarin ve tereyağı örneği verilebilir. Gıda endüstrisinde gelişmeler daha karmaşık emülsiyonların kullanımına yol açmıştır. Buna örnek vermek gerekirse; su içinde yağ içinde su (S/Y/S) ve yağ içinde su içinde yağ (Y/S/Y) gibi çoklu emülsiyonlar kullanılmaktadır.



Şekil 2.6 Yağ içinde su (Y/S) ve su içinde yağ (S/Y) emülsiyon şematik gösterimi.

Çoklu emülsiyonların bazı avantajları;

- Çevresel faktörlerden korunabilir.
- Etkin maddelerin kontrollü ve sürekli salımı sağlanabilir.
- Birbiriyle geçimsiz bileşiklerin ayrı fazlarda tek bir preparatta toplanması mümkün olmaktadır.

Bunun yanında fiziksel ve termodinamik olarak stabil olmayışı ve hazırlanmasının zorluğu çoklu emülsiyonların dezavantajlarıdır. Bu nedenle çoklu emülsiyonlar endüstride normal emülsiyonlar gibi yaygın olarak kullanılamaz (Yılmaz, 2019).

Emülsiyonları oluşturan damlacıklar komşu damlacıklarla çarpışarak birleşir ve bir süre sonra faz ayrımı görülmeye başlar. Bu durumun önüne geçebilmek için yüzey aktif maddeler kullanılır. Yüzey aktif maddeler; emülsiyonlarda homojenizasyon işlemi sonucu oluşan damlacıkların yüzeylerinde koruyucu bir zar oluşturarak damlacıkların birbiriyle birleşmesini engeller. Emülsiyonlar damlacık boyutlarına göre; nano emülsiyonlar (100-1.000 nm), mikro emülsiyonlar (10-100 nm) ve makro emülsiyonlar (0,5-100 µm) olarak sınıflandırılır. Emülsiyonlarda damlacık boyutunu; kullanılan YAM konsantrasyonu, çeşidi, dispers faz konsantrasyonu ve sıcaklık gibi faktörler etkiler (Akalin, 2016).

Çizelge 2.4'te emülsiyonların bazı özellikleri özetlenmiştir (Akalin, 2016; McClements ve Rao, 2011).

Çizelge 2.4: Emülsiyon çeşitlerinin bazı özellikleri.

Özellik	Makroemülsiyon	Nanoemülsiyon	Mikroemülsiyon
Görünüş	Opak	Geçirgen	Geçirgen
Oluşturma metodu	Klasik homojenizasyon	Yüksek enerjili	Düşük enerjili
YAM miktarı	Çok az	Orta (<%10)	Yüksek (%10-20)
Damlacık boyutu	0,1-100µm	10-200 nm	2-100nm
Termodinamik stabilite	Stabil değil	Stabil değil	Stabil

Geleneksel emülsiyonlar olarak bilinen makro-emülsiyonlar nispeten büyük yarıçapa (100 nm-1.000 µm) sahiptir ve zamanla bozulma eğilimindedir. Emülsiyonu oluşturan damlacıklar ışığı saçabilir ve opak görünüştedir. Makro-emülsiyonların ara yüzeylerinde oluşan yüzey gerilim oldukça yüksek olduğundan bu tip emülsiyonlar stabil değildir. Nano-emülsiyonlar ise makro-emülsiyonlara kıyasla damlacık çapı bakımından daha küçük ve 10nm ile 100nm arasında bir boyuta sahiptir. Boyutların daha küçük olması onların kinetik enerjilerinin daha stabil olmasına neden olmaktadır. Ama termodinamik açıdan makro emülsiyonlara göre çok büyük bir fark yoktur, stabil değildir ve faz ayırımına yatkındır. Mikro-emülsiyonlar partikül yarı çapı 2-50 nm arasındadır. Bu tip emülsiyonlarda birleşmeyi sağlayacak enerji, onu oluşturan fazların bileşiklerinkinden daha az olduğu için sadece karıştırma işlemi uygulayarak kendiliğinden oluşur ve bu sebeple termodinamik olarak diğer iki tipe kıyasla daha stabildir (Yılmaz, 2019).

Emülsiyonlar ürün işleme ve depolama sırasında faz ayırımına yatkın olan ürünlerin üretiminde homojeniteyi sağlamak için kullanılır. Emülsiyonlar sadece gıda sektörü değil aynı zamanda kozmetik, eczacılık, petrol ve boya endüstrilerinde yaygın bir şekilde kullanılır (Akalin, 2016; Kargar, 2014).

Emülsiyon kullanılarak hazırlanan gıdalarda görünüm, tat, koku ve raf ömrü ile duyuşal özellikler açısından farklılık gösterebilir. Söz konusu farklılık gıdalarda bulunan farklı bileşenler, son ürünün özelliklerine göre kullanılan YAM madde ve uygulanan metot gibi etkenlerden ileri gelmektedir. Emülsiyon sistemleri kullanılarak üretilen gıdalarda

istenilen özelliklerin; uygun ve kaliteli hammadde (su, yağ ve YAM), (mineraller, vitaminler, aroma ve renk maddeleri) seçimi ve işleme koşullarına bağlı olduğu bildirilmiştir (Güngör ve diğ, 2013).

2.4.1 Yüzey aktif madde (YAM)

Yüzey aktif maddeler, belli bir yüzey aktiviteye sahip maddeler olup düşük konsantrasyonlarda bile içinde çözündükleri çözücünün yüzey enerjisini değiştirir (genellikle azaltır) ve yüzey aktivitesi düşürülen yüzeyin özellikleri dolaylı olarak değişir.

Başka bir deyişle yüzey aktif maddeler; su/yağ veya yağ/su emülsiyonlarını oluşturarak oluşan emülsiyonların stabilitesini sağlamak için kullanılan hem hidrofobik hem de hidrofilik özellikteki (amfibilik) moleküller olarak tanımlanabilir. Yüzey aktif maddeler yüzey gerilimini azaltarak faz ayrımını engellemesinin yanı sıra yağlarda ransiditenin başlamasını engellemede rol oynar (Yılmaz, 2019).

Yüzey aktif maddeler hidrofilik-lipofilik dengesi (HLB) değerine göre belirlenebilmektedir. HLB değeri yüksek (10-18) olan yüzey aktif madde çoğunlukla hidrofilik, HLB değeri düşük (3-6) olan ise hidrofobik olarak sınıflandırılır. HLB değeri; bir yüzey aktif maddenin sulu veya yağlı faza olan eğilimini belirleyen değerdir. Dolayısıyla bu değerler YAM'lerin hangi tip emülsiyonda kullanılacağı hakkında bilgi verir. Örneğin Tween çeşitlerinin HLB değerleri yüksek olup üretilen birçok gıdada kullanımı mevcuttur. Ayrıca bu tip yüzey aktif maddeler lipofilik maddelerin su içinde emülsiyonu oluşturmak için ideal YAM etkiye sahiptir. Bazı YAM çeşitlerine ait HLB değerleri ve bazı fiziksel özellikler Çizelge 2.5'te özetlenmiştir.

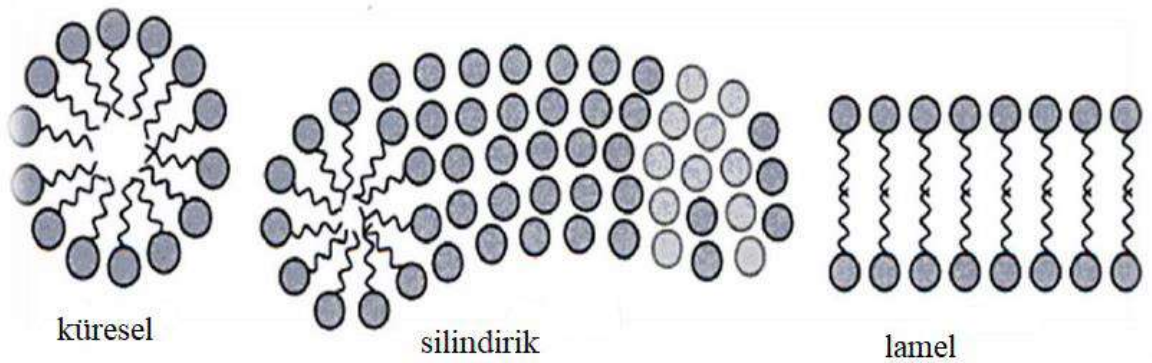
Çizelge 2.5: Bazı YAM çeşitlerine ait HLB değerleri ve bazı fiziksel özellikler (Fuller ve diğ, 2018).

Yüzey aktif madde	Birincil yağ asidi	HLB değeri	Yaklaşık molekül ağırlık (g/mol)	Fiziksel hal
Tween-20 (polioksietilen sorbitan monolaurat)	C12:0	16,7	1228	Viskoz sıvı
Tween-40 (polioksietilen monopalmitat)	C16:0	15,6	1277	Kuvvetli Viskoz sıvı
Tween-60 (polioksietilen sorbitan monostearat)	C18:0	14,9	1309	Yarı katı
Tween-80 (polioksietilen sorbitan monolaurat)	C18:1	15,0	1310	Viskoz sıvı

Yüzey aktif maddeler baş kısmı hidrofilik grupları içermektedir. Bu grupların yüklerine göre yüzey aktif maddeleri isimlendirmek mümkündür. Buna göre:

- Eğer baş kısım hiç yük içermiyorsa non-iyonik
- Baş kısmı pozitif yük içerirse katyonik
- Baş kısım negatif yük içeriyorsa anyonik
- Baş kısım iki zıt yüklü grup içeriyorsa zwitteriyonik yüzey aktif madde, olarak isimlendirilir (Akalin, 2016; Yılmaz, 2019).

Belirli miktarda su alınarak içine yüzey aktif madde eklendiğinde, suyun yüzey geriliminde belirli bir süre azalış görülecektir; sonra bu azalış durur. Azalmanın durduğu noktada suyun yüzey gerilimi en düşük seviyededir ve bu noktada yüzey aktif maddelerin tüm yüzeyi kapladığı görülür. Yüzey aktif madde molekülleri oranında artış görülür ve bu moleküller bir araya gelerek daha büyük partiküller oluşturmaya eğilimlidir. Oluşan bu büyük partiküllere misel adı verilir. Miseller genelde küresel şeklinde olur ancak yüzey aktif madde konsantrasyonu onların farklı şekiller (silindirik, lameller) almasına neden olabilir.

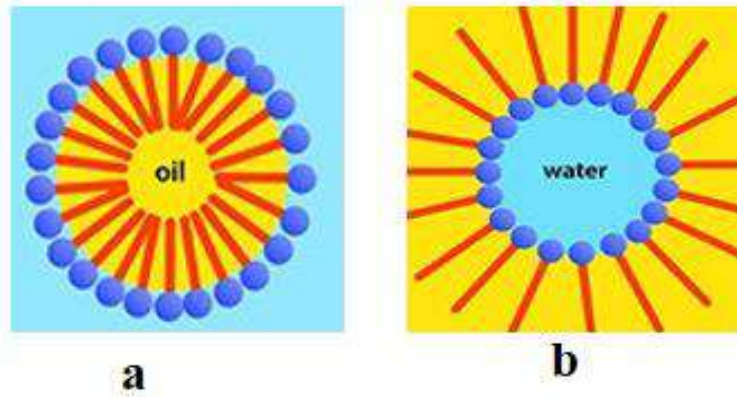


Şekil 2.7: YAM'lerin misel oluşum şekilleri.

Çözeltinin tuzluluğu, yüzey gerilimi, osmotik basıncı ve elektriksel iletkenliği gibi etkenler misel oluşumunu etkiler.

Misellerin oluşmaya başladığı yüzey aktif madde konsantrasyonuna kritik misel konsantrasyonu (CMC) denir. Yüzey aktif maddeler yapılarında polar ve non-polar uçlar taşır. Bu nedenle ortamın polaritesine bağlı olarak bulunduğu ortamda misel veya ters misel oluşturabilir. Eğer ortam su ise; yüzey aktif maddenin polar uçları su ile non-polar

uçları ise birbirleriyle etkileşime girerek misel oluşturur. Ancak, eğer ortam yağ (hidrofobik) ise; yüzey aktif madde moleküllerinin non-polar uçları ortamda yağla etkileşime girerek, polar uçları ise iç miselin iç kısmına yönelerek ter misel oluşturur (Kargar, 2014; Yılmaz, 2019).



Şekil 2.8: Misel ve ters misel şematik gösterimi.

2.4.2 Emülsiyonların bazı fizikokimyasal özellikleri

2.4.2.1 Partikül boyutu

Emülsiyon hazırlama yöntemleri tasarlanırken birçok özellik dikkate alınarak yöntem belirlenir. Örnek olarak partikül boyutu; emülsiyonların bazı özelliklerini (optik, reolojik) etkiler, bu sebeple emülsiyonlar için oldukça önemli bir özelliktir. Partiküllerin boyutları hazırlanan nanoemülsiyonların fizikokimyasal özelliklerini etkilemektedir. Partikül boyutu küçülmesi emülsiyonlarda kremalaşma ve sedimantasyon gibi stabiliteyi bozan sorunların meydana gelmesini azaltır. Yağ fazı bileşimi, YAM çeşit ve miktarı, emülsiyon viskozitesi, sıcaklık ve karıştırma hızı, partiküllerin boyutunu etkileyen faktörlerdir. Dolayısıyla istenilen partikül boyutuna göre bu faktörlerin optimize ve işlem sırasında kontrol edilmesi gerekir (McClements ve Rao, 2011). Emülsiyonların ortalama damlacık boyutları ölçülerek partiküllerin çapları nano-metre olarak ifade edilir (Güngör ve diğ., 2013).

2.4.2.2 Partikül yükü

Emülsiyonlar hazırlanırken iyonlaşmış yüzey aktif maddeler, protein ve polisakkaritler gibi biyopolimeri yüzeylerine emilir. Bu nedenle oluşan partiküller genellikle elektriksel yüke sahip olarak meydana gelir. Elektriksel yükün kontrol edilmesi, YAM'lerin çeşit ve konsantrasyon optimizasyonu ile mümkün olmaktadır. Anyonik YAM

kullanılması durumunda, oluşan emülsiyon negatif yüklerle yüklenirken, katyonik YAM, emülsiyonların pozitif yüklerle yüklenmesine neden olur (McClements, 2011; McClements ve Rao, 2011).

Emülsiyonların partikül yükü zeta (ζ) potansiyeli olarak ifade edilmektedir. Zeta potansiyeli; partikülleri çevreleyen ortamda bulunan yüklü türlerin damlacık yüzeyine emilimini ve buna göre net yükün değiştirileceğini hesaplayan bir ölçüme dayanır. Birçok sıvı pozitif ve negatif iyonlar içerir, zıt yüklü iyonlar birbirini çeker, aynı yüklü olanlar ise birbirini ters yönde iter. Zeta potansiyeli, parçacıkla çözücü sıvı arasındaki mesafeye bağlı olarak değişir. pH, sıcaklık ve iletkenlik gibi faktörler zeta potansiyelini etkileyen faktörler arasında yer alır. Parçacıkların zeta potansiyeli değeri aşırı negatif veya pozitif ise parçacıklar birbirini iter. Bu durum tam tersi ise parçacıklar bir araya gelip kümelenme ve çökme meydana gelir. Zeta potansiyeli $\pm 30\text{mV}$ 'dan daha büyükse oluşan süspansiyon kararlı; eğer az ise kararsızdır. 0 olduğu noktada ise pozitif ve negatif yükler dengededir ve bu noktada net yük yoktur. Bu nokta izoelektrik noktası olarak adlandırılır. Zeta potansiyeli emülsiyonların damlacıkları yüzeyindeki elektriksel yükün bir ifadesidir ve (mV) olarak ifade edilir (Akalin, 2016).

3. MATERYAL METOT

3.1 Materyal

Çalışmada kullanılan kavun çeşitleri (*Cucumis melo*.) Malatya'nın yerel marketlerinden temin edilmiştir. Kavunların yenilebilir kısımları ayrıldıktan sonra kabuklar (her çeşit için 2 kg) bıçak vasıtasıyla küçük parçalara bölünerek analiz edilene kadar -18 °C'da muhafaza edilmiştir.

3.2 Kullanılan Kimyasallar

Çalışmada kullanılan kimyasallar Sigma firmasından satın alınmıştır. Farklı firmalardan temin edilen malzemeler parantez içerisinde belirtilmiştir. Bu tez çalışmasında metanol, etanol, etil asetat, n-hekzan, metil tert-bütül eter (MTBE), izooktan, bütanol, 2-propanol, asetonitril, sülfirik asit gibi organik solventler ve amonyum tiyosiyanat, tiyobar bütirik asit (TBA), trikloroasetik asit, demir klorür (FeCl_2) hidroklorik asit (HCl), sodyum azit, sodyum karbonat, DPPH, ABTS, Folin reaktifi ve lutein, β -karoten ve gallik asit standartları, saf su (distile su), ultra saf su, Tween-20 (poliksietilen sorbitan monolaurat), Tween-40 (poliksietilen sorbitan monopalmitat), Tween-60 (poliksietilen sorbitan monostearat) ve Tween-80 (poliksietilen sorbitan monooleat) kullanılmıştır.

3.3 Kullanılan Alet ve Ekipmanlar

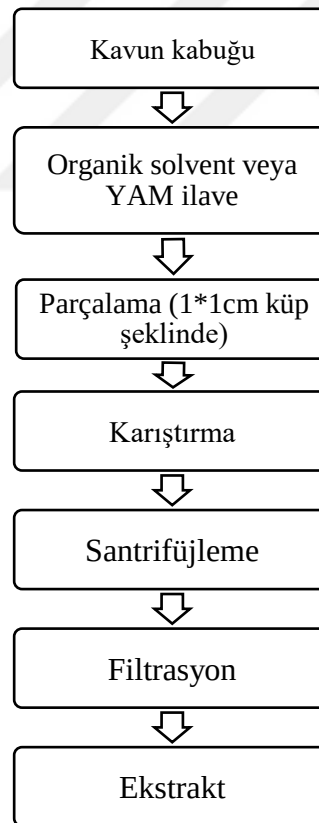
Bu tez çalışmasında örnek hazırlama aşamasında; hassas terazi (OHAUS PA214C, USA), yüksek devirli parçalayıcı (IKA T18 Dijital Ultra turrax Almanya), manyetik karıştırıcı (Velp scientifica, italya), santrifüj (MSE Mistral 1000, Almanya), sonikatör (Soniprep 150 SANYO Birleşik Krallık), ultrasonik su banyosu (Banden Sonorex, Almanya), vortex karıştırıcı (UM-96B JE10 TECH, İtalya), ultra saf su cihazı (Millipore, ABD), saf su cihazı (GFL, Type 2004, Almanya) kullanılmıştır. Spektrofotometrik analiz için çift ışın yollu spektrofotometre (UV-1800 SHİMADZU, Kyoto, japonya) kullanılmıştır. Kromatografik analizler için HPLC (Shimadzu, LC prominence, Kyoto,

Japonya)), C18, C30 HPLC kolonu, Diode-Array Detection (DAD) dedektör ve çalışma kapsamında gerekli diğer alet ve düzenekler kullanılmıştır.

3.4 Yüzey Aktif Madde Destekli Ekstraksiyon

Ekstraksiyonda kullanılacak yüzey aktif maddelerin viskoz yapılarından dolayı direkt olarak kullanılması zor olduğu için saf su ile seyreltilerek buzdolabında +4 °C sıcaklığında saklanmıştır ve analizden önce çıkartılıp oda sıcaklığına getirildikten sonra kullanılmıştır. Ekstraksiyon için falkon tüplerine 5 g örnek tartılmış, üzerine farklı derişimlerde farklı yüzey aktif madde (Tween-20, Tween-40, Tween-60, Tween-80) çözeltileri veya organik solvent ilave edilerek karışım 2 dk. 10.000 rpm’de yüksek devirli parçalayıcı kullanılarak parçalanmıştır. Daha sonra 4.000 rpm hızda 10 dk. santrifüjleme yapılarak üst faz alınıp whatman No:1 filtre kağıdından süzölmüş saf su veya organik solvent ile 50 ml’ye tamamlanmış ve -18 °C sıcaklıkta muhafaza edilmiştir.

Aşağıda ekstraksiyon aşamaları şematik olarak gösterilmiştir.



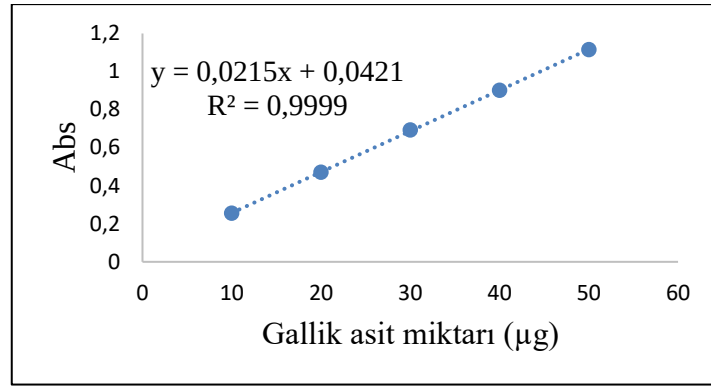
Şekil 3.1: Ekstraksiyon akış şeması.

Pozitif kontrol olarak kullanılacak çözgenin belirlenmesi amacıyla, ayrı ayrı falkon tüplerine 5'er g örnek tartılarak üzerine 20 ml solvent (metanol, %80 metanol(metanol/su), etanol, %80 etanol (etanol/su), etil asetat) ilave edilerek elde edilen karışımlar 2 dk. 10.000 rpm'de parçalanmıştır. Daha sonra 4.000 rpm hızda 11 dk. santrifüjlenmiş ve üst faz alınarak süzölmüş ve saf su ile 50 ml hacme tamamlanarak -18 °C sıcaklıkta muhafaza edilmiştir.

İdeal YAM konsantrasyonlarının belirlenmesi amacıyla Tween-20'den farklı miktarlar tartılarak distile su ile seyreltilmiştir, nihai konsantrasyonlar %1, %2, %3, %5, %7, %10 ve son hacim 20 ml olacak şekilde distile su ile tamamlanmıştır. Falkon tüplerine 5 g örnek tartılarak üzerine YAM çözeltisi ilave edilmiştir ve karışım 2 dk. 10.000 rpm'de ultraturrax kullanılarak parçalanmıştır. Daha sonra bulamaç 4.000 rpm hızda 10 dk santrifüjlenmiştir ve üst fazı alınarak gözenek çapı 0,45mm naylon filtre ile filtrelenmiş olup saf su ile belli bir hacme tamamlanarak -18 °C sıcaklıkta muhafaza edilmiştir.

3.5 Toplam Fenolik Madde Tayini

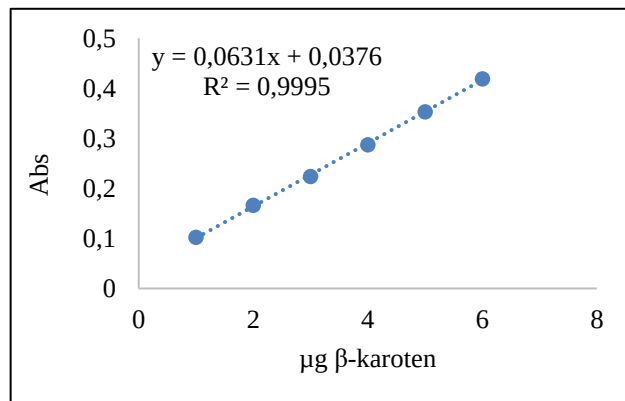
Farklı kavun kabuğu ekstraktlarının toplam fenolik madde içerikleri Folin & Ciocalteu yöntemine göre belirlenmiştir (Yıldırım ve diğ, 2001). Kalibrasyon eğrisi oluşturmak amacıyla gallik asit (25mg) distile su içinde çözülerek 25 ml'ye tamamlanmıştır. Kavun kabuğu ekstraktları uygun oranlarda saf su ile seyreltildikten sonra, hem örnekler hem de gallik asit çalışma çözeltilerine (her birinden toplam 1 ml alınmıştır), 2 dakika arayla 1:10 oranında distile su ile seyreltilmiş 1ml N Folin & Ciocalteu fenol reaktifi ve 1 ml %2 sulu sodyum karbonat çözeltisi eklenerek karıştırılmış ve oda sıcaklığında karanlık ortamda 1 saat bekletildikten sonra örneklerin absorbensları UV-VIS Spektrofotometrede saf suya karşı 750 nm dalga boyunda ölçülerek sonuçlar gallik asit çözeltisi ile hazırlanan kalibrasyon eğrisi yardımıyla gallik asit eşdeğeri (GAE) cinsinden ifade edilmiştir.



Şekil 3.2: Toplam fenolik madde içeriği hesaplamalarında kullanılan gallik asit kalibrasyon eğrisi.

3.6 Toplam Karotenoid Tayini

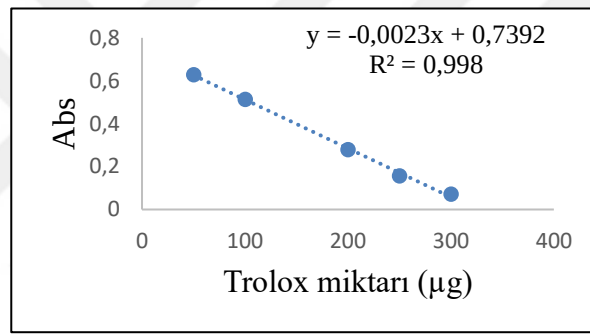
Kavun kabuğu ekstraktı örneklerinde toplam karotenoid miktarı Hart ve Scott (1995) tarafından önerilen metotta bazı modifikasyonlar yapılarak analiz edilmiştir. Karotenoid analiz sonuçlarının karşılaştırmalı olarak incelenmesi amacıyla etanol/hekzan (1/1 v/v) ekstraktı pozitif kontrol olarak kullanılmıştır. 10 mg β -karoten bir miktar etil asetat içerisinde çözülerek üzerine 10 ml saf su yavaş yavaş ilave edilmiştir, 0,5 g T-20 çözeltisi eklenerek karıştırılmıştır. Etil asetat gaz altında uçurulmuş ve kalıntıya 10 ml saf su çözelti elde edilmiştir. Bu stoktan 1 ml alınarak hacmi 10 ml'ye saf su ile tamamlanmıştır. Bundan alınan 50, 100, 150, 200, 250, 300 μ l çözelti saf su ile 5 ml'ye tamamlanarak vortekslenmiştir ve elde edilen çözeltiler çalışma çözeltileri olarak kullanılmıştır. Bu çözeltilerin absorbansı 470 nm'de saf suya karşı okunarak kalibrasyon grafiği çizilmiştir. Örneklerin analizi ise; ekstraktlar belirli oranlarda seyreltilerek absorbansı suya karşı da aynı şekilde ölçülerek toplam karotenoid miktarı β -karoten cinsinden ifade edilmiştir.



Şekil 3.3: Toplam karotenoid tayini hesaplamalarında kullanılan β -karoten kalibrasyon eğrisi.

3.7 Antioksidan Aktivite: Radikal Süpürme Aktivitesi (DPPH)

Toplam antioksidan aktivite tayini DPPH yöntemi ile yapılmıştır (Bondet ve diğ, 1997). Öncelikle sonuçlar trolox eşdeğeri (TEAC) cinsinden ifade edileceği için trolox çözeltisi hazırlanmıştır. Bu amaçla 25 mg trolox metanolde çözülerek hacim %80'lik metanol ile 25 ml'ye tamamlanmıştır. Hazırlanan bu stok çözeltiden 50, 100, 200, 250, 300 µl tüplere konularak %80'lik metanol ile 1 ml'ye tamamlanmış böylece çalışma çözeltileri elde edilmiştir. Örneklerden ve çalışma çözeltilerinden 100'er µl alınarak üzerine absorbansı 0,7 ile 0,8 arasında ayarlı DPPH çözeltisinden 2,9 ml ilave edilerek karıştırılmış ve oda sıcaklığında karanlıkta 30 dk bekletilmiştir. Süre sonunda örneklerin absorbansları UV-VIS Spektrofotometre kullanılarak 520 nm dalga boyunda ölçülerek elde edilen sonuçlar trolox çözeltileri kullanılarak hazırlanan kalibrasyon eğrisi yardımıyla hesaplanarak mg TEAC/g KM olarak verilmiştir.

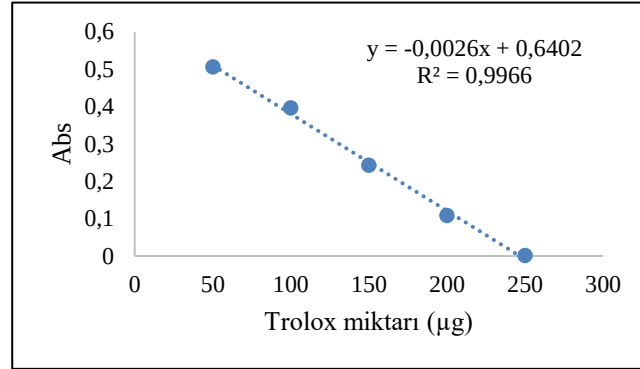


Şekil 3.4: Toplam antioksidan kapasite tayini (DPPH yöntemi) hesaplamalarında kullanılan trolox kalibrasyon eğrisi.

3.8 Antioksidan Aktivite: ABTS Radikal Süpürme Aktivitesi

Örneklerin toplam antioksidan kapasitelerinin belirlenmesinde ABTS yöntemi kullanılmıştır (Re ve diğ, 1999). Bu yöntemde, ABTS'in persülfatla oksidasyonu sonucu ABTS' radikali oluşur. Metodun temeli; antioksidan bileşiklerin ABTS'nin rengini gidermesine dayanmaktadır (Büyüktuncel, 2013). Bu amaçla 7 mM ABTS (2,2-azino-bis-3-etilbenzothiazolin-6-sulfonik asit) çözeltisi 2,45 mM sulu potasyum persülfat çözeltisi içinde hazırlanarak 1 gece oda sıcaklığında bekletilmiştir. Süre sonunda bu stok çözeltiden 50, 100, 150, 200, 250, ve 300 µl alınarak %80'lik metanol ile radikal çözeltisi hazırlanmıştır. elde edilen çözeltiden 100 µl alınarak üzerine 2900 µl ABTS çözeltisi ilave edilip karıştırılmış ve oda sıcaklığında yaklaşık olarak 10 dk. bekletildikten sonra

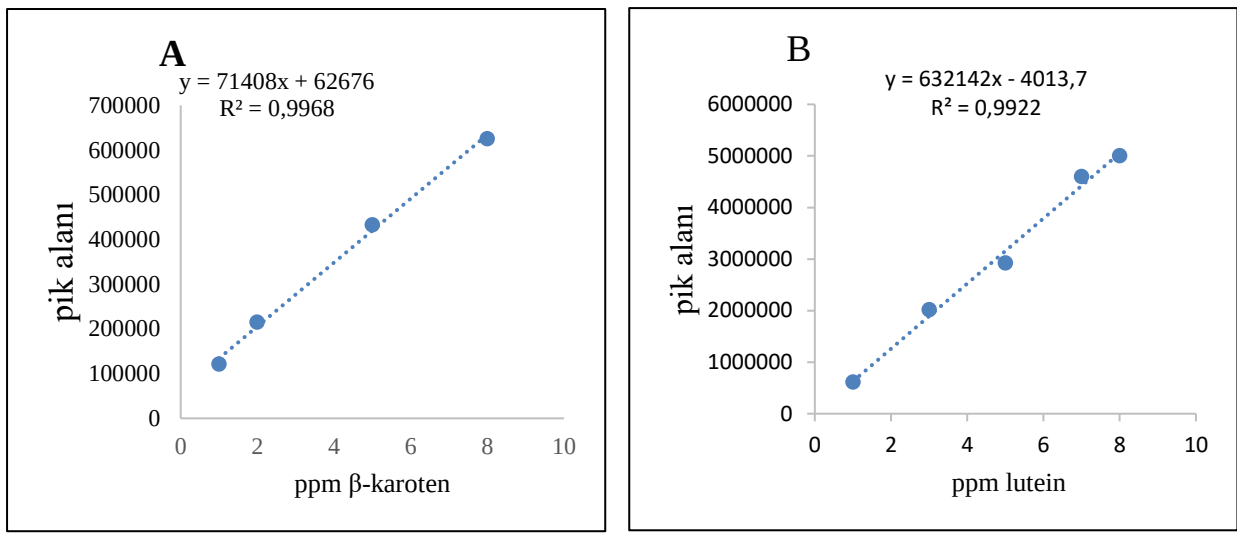
örneklerin absorbensları UV-VIS Spektrofotometre kullanılarak 730 nm dalga boyunda ölçülmüş, sonuçlar mg TEAC/g KM olarak verilmiştir.



Şekil 3.5: Toplam antioksidan kapasite tayini hesaplamalarında kullanılan trolox kalibrasyon eğrisi.

3.9 HPLC ile Karotenoidlerin Analizi

Kavun kabukları ekstraktlarının β -karoten ve lutein içeriği miktarını belirlemek amacıyla gradient akış HPLC sistemi kullanılmıştır (Jing ve diğ., n.d.). Çalışmada YMC C₃₀ kolon, DAD dedektör ve mobil faz olarak 3 solvent; A) metanol, B) asetonitril, C) MTBE (metil tert bütül eter) kullanılmıştır. Kullanılan gradient koşulları Çizelge 3.1’de verilmiştir. Analizin diğer koşulları; akış hızı: 1 ml/dk., enjeksiyon hacmi 50 µL, analiz süresi 30 dk., kolon fırın sıcaklığı 30 °C olarak ayarlanmıştır. Ekstraktlar analizden önce ultra saf su ile seyreltilmiş ve 0,45 µm şırınga filtreden süzülerek sisteme verilmiştir. Karotenoidler 475 nm’de takip edilerek her bir standardın alıkonma süresi ve konsantrasyonu dış standardın farklı konsantrasyonlarının aynı koşullarda analizi ile elde edilen kalibrasyon grafikleri kullanılarak hesaplanmıştır. Sonuçlar spektrofotometrik analiz sonuçlarıyla kıyaslanarak doğruluğu değerlendirilmiştir. Lutein ve β -karoten miktarlarının hesaplamasında kullanılan kalibrasyon eğrileri şekil 3.7.’de verilmiştir.



Şekil 3.6: β -karoten (A) ve lutein (B) miktarı hesaplamalarında kullanılan kalibrasyon eğrileri.

Çizelge 3.1: Karotenoidler (β -karoten ve lutein) analizinde kullanılan HPLC gradient koşulları.

Zaman (dk)	Solvent A (Metanol) (%)	Solvent B (Asetonitril) (%)	Solvent C (MTBE) (%)
0.0	75	25	0
20.0	35	15	50
25.0	35	15	50
25.5	75	25	0
30.0	75	25	0

3.10 HPLC ile Fenolik Bileşiklerin Analizi

Farklı kavun kabuğu ekstraktlarının HPLC kromatogramlarını elde etmek amacıyla gradient akış HPLC sistemi kullanılmıştır. Çalışmada Bourgou ve diğ. (2008) tarafından belirlenen metot bazı modifikasyonlar yapılarak kullanılmıştır. Çalışmada C_{18} kolon ve DAD dedektör kullanılmış, mobil faz olarak; A) % 0.2 sülfirik asit B) asetonitril kullanılmıştır. Kullanılan gradient koşulları Çizelge 3.2’de verilmiştir.

Analizin diğer koşulları; akış hızı: 0,2 ml/dk, enjeksiyon hacmi 20 μ L, analiz süresi 32 dk., kolon fırın sıcaklığı 30°C ve dedeksiyon dalga boyu 280 nm olarak ayarlanmıştır. Ekstraksiyon bölümünde elde edilen ekstraktlar dondurucudan çıkartılarak çözünmesi sağlanmış ve şırınga naylon filtre (0,45 μ m gözenek çapı) kullanılarak süzölmüştür ve distile su ile seyreltilerek HPLC analizine başlanmıştır.

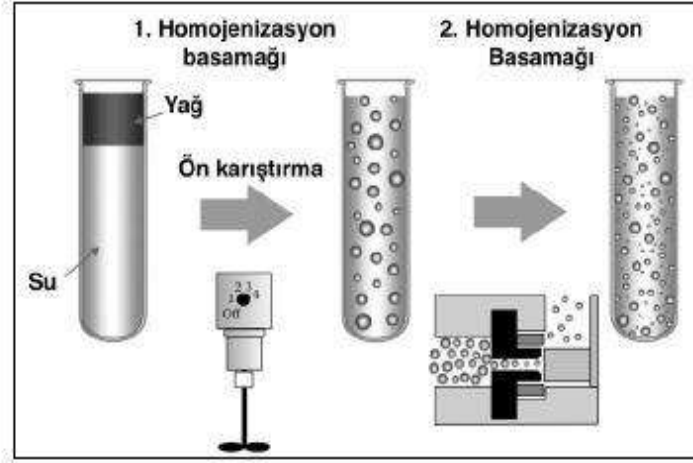
Çizelge 3.2: Fenolikler analizinde kullanılan HPLC gradient koşulları.

Zaman	Solvent B	Solvent A
	asetonitril (%)	% 0,2 sülfirik asit (%)
0	17	83
5	17	83
20	70	30
24	100	0
28	100	0
30	17	83
32	17	83

3.11 Emülsiyon Hazırlama

Çalışmada su içinde yağ (S/Y) emülsiyon tipi kullanılmıştır. Bu amaçla ön denemeler ışığında kullanılacak yağ ve YAM miktarları belirlenmiştir. Emülsiyonda; %1 keten tohumu yağı, %1 YAM, % 97.5 fosfat tamponu (pH=7) ve % 0,5 (3 ml) kavun kabuğu ekstraktı kullanılmıştır. YAM olarak T-20, T-40, T-60, T-80 kullanılmıştır. Antioksidanların kavun kabuğu ekstraktının antioksidan kapasitesi üzerine etkisinin araştırılması için pozitif kontrol olarak hem kavun kabuğu ekstraktı hem antioksidan içeren bir emülsiyon hazırlanmıştır (GAL-1). Yüksek antioksidatif etkisi nedeniyle gallik asit (25 µM, son konsantrasyon) emülsiyonlarda pozitif kontrol olarak kullanılmıştır (GAL-2).

YAM, keten tohumu yağı, fosfat tamponu ve kavun kabuğu ekstraktından hazırlanan karışım yüksek devirli parçalayıcı kullanılarak 10.000 rpm'de 4 dk. homojenize edilerek kaba emülsiyon hazırlanmıştır. Hazırlanan kaba emülsiyonlar buz banyosunda 3 dk sonikasyon işlemine tabi tutularak emülsiyon elde edilmiştir. Emülsiyon hazırlama işleminin tüm aşamaları buz ortamında yapılmıştır.



Şekil 3.7: Nanoemülsiyon üretimi.

3.11.1 Emülsiyonlarda zeta potansiyeli ve partikül boyutu ölçümü

Hazırlanan emülsiyonların partikül boyutu ve zeta potansiyeli ölçümleri dinamik ışık saçılımı ilkesine dayanan zetasizer (zetasizer Nano-ZS) kullanılarak yapılmıştır. Emülsiyon örnekleri 100 kat seyreltilerek cihaza verilmiştir. Sonuçlar, partikül çapı (nm) ve zeta potansiyeli (mV) olarak verilmiştir.

3.12 Oksidatif stabilite testleri

Çalışma kapsamında hazırlanan emülsiyonlar 3'er ml olacak şekilde tüplere ayrılarak 37 °C ve 45 °C'da oksidasyona bırakılmıştır. Oksidasyon testleri amacıyla deney başlangıcı 0. gün olarak belirlenmiştir ve 3 günde bir ölçüm yapılarak devam edilmiştir.

3.12.1 hidroperoksit miktarı

Emülsiyonların birincil oksidasyon ürünleri (peroksitler) Uluata ve diğ. (2015) tarafından belirlenen yöntemde bazı modifikasyonlar yapılarak tayin edilmiştir. Bu amaçla, 0,2 ml emülsiyonun üzerine 1,5 ml izooktan/2-propanol (3/1 v/v) karışımı ilave edilerek vortekslenmiştir. Karışım 3.000 rpm hızda, 2 dk santrifüjlenerek üst fazdan 0,2 ml alınarak başka bir deney tüpünde 2,8 ml metanol/bütanol (2:1 v/v) ile karıştırılarak üzerine 0,3 ml demir çözeltisi eklenerek 30 saniye karıştırılmış ve oda sıcaklığında karanlıkta 20 dk. bekletilmiştir. Süre sonunda örneklerin absorbanları 510 nm'de ölçülerek sonuçlar kaydedilmiştir.

Demir çözeltisi hazırlamak için; 0,144 M FeSO_4 saf su içinde hazırlanmış ve çözeltiden 1 ml alınarak 0.132 M 1 ml BaCl_2 çözeltisi ile karıştırılmış ve santrifüjlenerek

üst fazdan 0,2 ml alınmış ve aynı miktarda 3.94 M amonyum tiyosiyanat (NH_4SCN) çözeltisi ile karıştırılarak hazırlanmıştır.

Örneklerin hidroperoksit konsantrasyonu, kümen hidroperoksit kullanılarak hazırlanan kalibrasyon eğrisi yardımıyla belirlenmiştir.

3.12.2 Tiobarbütirik asit (TBARS) sayısı

Örneklerin ikincil oksidasyon ürünlerinin miktarı TBARS testi ile tayin edilmiştir (Huber ve diğ, 2009). Bu kapsamda ilk olarak TBA reaktifi hazırlanmıştır. Bu amaçla; 75 g trikloroasetik asit, 1,88 g TBA ve 414 g ultra saf su üzerine 8,8 ml (%37'lik) HCL ilave edilerek karıştırılmış, üzerine etanol içinde çözündürülmüş 3ml %2'lik BHT ilave edilerek son karışım yaklaşık 30 dk. manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır.

Analizde, 1 ml emülsiyon ve 2 ml TBA karıştırılarak su banyosunda 90 °C'de 15 dk bekletilmiştir. Süre sonunda örnekler su banyosundan çıkarılarak oda sıcaklığına gelmesi için bir süre beklenmiştir. Örnekler 3.000 rpm'de 5 dk santrifüjlendikten sonra sulu fazın absorbansı 532 nm'de TBA'ya karşı ölçülmüştür. Örneklerde TBA miktarı 1,1,3,3-tetraetoksipropan (TEP) kullanılarak oluşturulan kalibrasyon eğrisi kullanılarak hesaplanmıştır.

3.13 İstatistiksel analiz

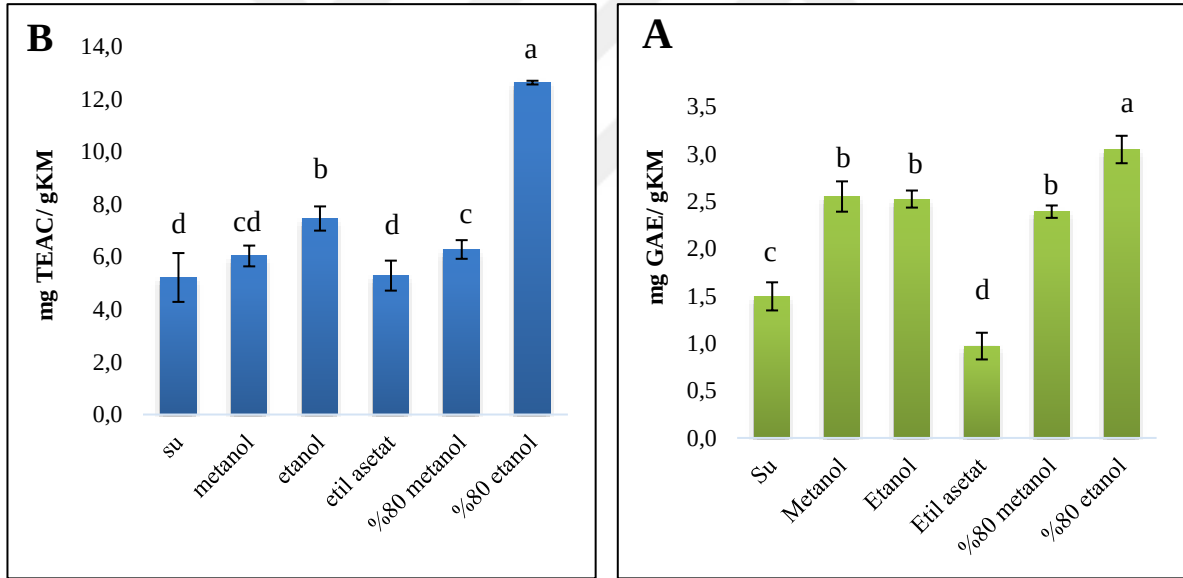
Çalışmada yapılan analizler en az 3 tekerrürle gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar ise istatistiksel analiz programı 'SPSS 25,0 for Windows' paket programı kullanılarak değerlendirilmiştir. Analiz sonucu elde edilen veriler arasındaki farklılığın önem düzeyi 'one-way-ANOVA' testi ile farklar ise çoklu karşılaştırmalı post-hoc Duncan ($\alpha=0,05$) testi ile analiz edilmiştir. Grupların birbirinden istatistiksel olarak farklı önem düzeyleri a, b, c, d, ... şeklinde harflendirilmiştir. Bu harfler Duncan testinde oluşan grup sayısına göre belirlenmiştir. Aynı anda iki grupta yer alan sonuçlar ab, bc, dc, ... olacak şekilde belirtilmiştir. istatistiksel analiz ile ilgili çizelgeler tezin EKLER kısmında verilmiştir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1 Çalışma Koşullarının Belirlenmesi

Çalışma kapsamında öncelikle pozitif ve negatif kontrol olarak kullanılacak çözümler belirlenmiştir. Bu amaçla, mevcut örneklerden biri (K-2) seçilmiş ve farklı organik solventler (metanol, etanol, etil asetat, %80 metanol, %80 etanol) su ile kullanılarak ekstraksiyon yapılmıştır.

Ekstraktların toplam fenolik madde miktarı ve toplam antioksidan kapasite (DPPH-radikal süpürme aktivitesi) analizleri sonuçlarına dayanarak karar verilmiştir.

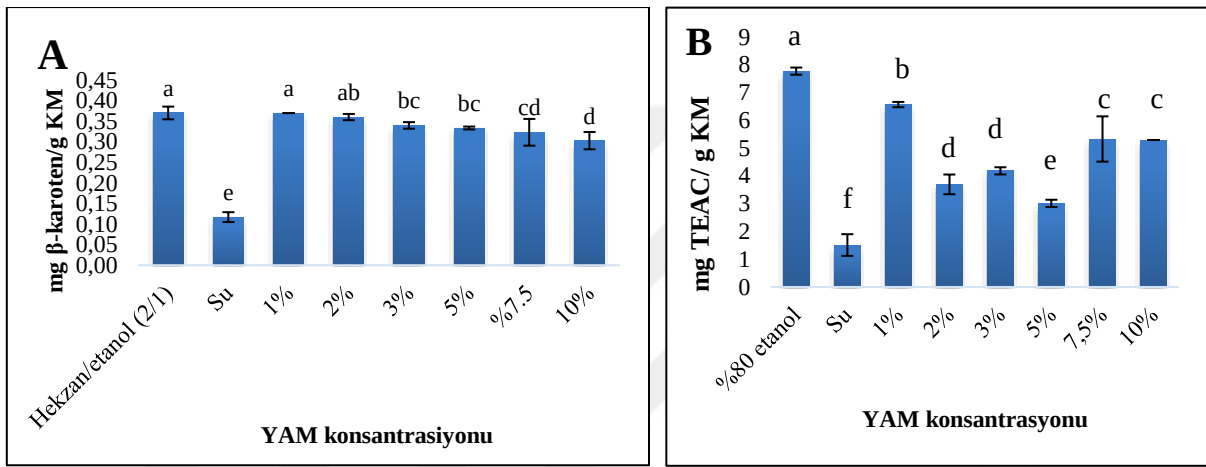


Şekil 4.1: Farklı solventler kullanılarak hazırlanan K-2 ekstraktlarının toplam fenolik madde içeriği (A) ve toplam antioksidan kapasitesi (DPPH) (B).

Hazırlanan ekstraktların toplam fenolik madde analiz sonuçları incelendiğinde; %80 etanol ekstraktının diğer ekstraktlara göre istatistiksel olarak daha yüksek fenolik içeriğine sahip olduğu görülmüştür ($p < 0,05$). Aynı zamanda ekstraktların toplam antioksidan kapasite analizi sonuçları incelendiğinde; yine %80 etanol ekstraktının en yüksek kapasiteye sahip olduğu görülmektedir. Sonuçlardan da görüldüğü gibi %80 etanol kullanımı hem fenolik kazanımı hem de antioksidan kazanımı açısından en iyi sonucu

sergilemektedir. Bu sonuca dayanarak çalışmanın toplam fenolik tayini analizleri, toplam antioksidan tayin analizlerinde ve emülsiyon oluştururken %80 etanol ekstraktının pozitif kontrol olarak kullanılması uygun görülmüştür.

YAM destekli ekstraksiyonda, YAM konsantrasyonu işlem maliyeti ve çevrenin korunması açısından önem taşımaktadır. Çalışmada kullanılacak YAM konsantrasyonunu belirlemek amacıyla YAM'lerden biri (T-20) seçilmiştir ve farklı konsantrasyonlarda (%1-10) hazırlanarak ekstraksiyon yapılmıştır. Hazırlanan ekstraktların ABTS yöntemiyle antioksidan kapasitesi, toplam karotenoid miktarı belirlenmiş ve elde edilen sonuçlar ışığında en uygun YAM konsantrasyonuna karar verilmiştir.



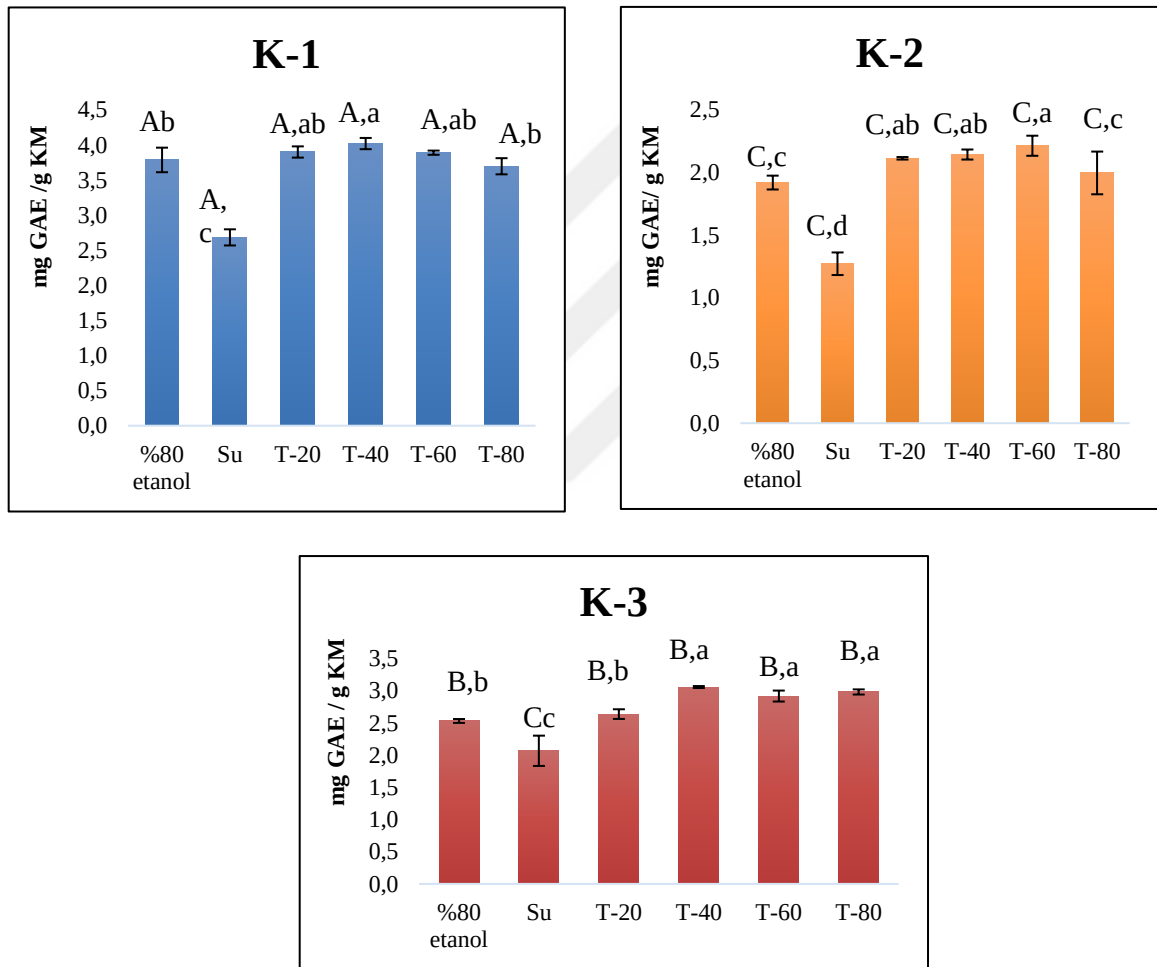
Şekil 4.2: T-20'nin farklı konsantrasyonlarıyla hazırlanan K-2 ekstraktının toplam karotenoid miktarı (A) ve toplam antioksidan kapasitesi (ABTS) (B).

Ekstraktların toplam karotenoid madde içerikleri incelendiğinde; T-20'nin farklı konsantrasyonları kontrol olarak kullanılan hekzan/etanol (2/1(v/v)) örneği ile kıyaslandığında, T-20'nin %1 konsantrasyonunun istatistiksel olarak en yüksek karotenoid içeriğine sahip olduğu görülmüştür ($p < 0,05$). T-20'nin %2 oranında kullanımı %1 ile istatistiksel olarak aynı grupta sınıflandırılarak yine yüksek ekstraksiyon verimi sağlamıştır. Ekstraktların antioksidan kapasite sonuçları incelendiğinde; T-20'nin %1 konsantrasyonunun diğerlerinden istatistiksel olarak daha yüksek antioksidan aktivite sergilediği görülmüştür.

Sonuçlar hem biyoaktif bileşen geri kazanımı hem de insan ve çevre sağlığı açısından değerlendirildiğinde, düşük konsantrasyonla yüksek verimin sağlandığı görülmüştür. Bu sonuçlar ışığında YAM'lerin %1 konsantrasyonunda kullanılması uygun görülmüştür.

4.2 Toplam Fenolik Madde Tayini

Çalışmada farklı kavun kabuklarının toplam fenolik madde içeriğini belirlemek amacıyla Folin & Ciocalteu yöntemi kullanılmıştır. Ayrıca çalışmada farklı yüzey aktif maddelerin fenolik geri kazanımı üzerine etkisi incelenmiştir. Sonuçların doğrulanması amacıyla kavun kabuklarının %80 etanol ve su ekstraktları sırasıyla pozitif ve negatif kontrol olarak kullanılmıştır. Sonuçlar mg gallik asit eşdeğeri/ g kuru madde (KM) olarak ifade edilmiştir.



Şekil 4.3: Farklı YAM'lerle farklı kavun kabuklarından elde edilen ekstraktların toplam fenolik madde içerikleri; K-1: Ankara kavunu, K-2: Kırkağaç kavunu, K-3: Van kavunu.

Şekil 4.3 incelendiğinde kullanılan kavun kabuklarının fenolik içeriğinin 1,27 ile 4,02 mg GAE/g KM arasında değiştiği görülmektedir. Çalışmada kullanılan kavunlar arasında en yüksek toplam fenolik içerik K-1'in T-40 ekstraktında ($4,02 \pm 0,080$ mg GAE/g KM) gözlemlenmiştir. Su ekstraktları diğer ekstraktlardan istatistiksel olarak daha düşük fenolik içeriğe sahiptir ($P < 0,05$). Su ekstraktının en düşük fenolik içeriğe sahip olması

suyun polar yapısı ve apolar yapıdaki fenolikleri ekstrakte edememesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Örneklerin %80 etanol ekstraktlarının toplam fenolik madde içeriğinin 1,90 ile 4 mg GAE/ g KM arasında değiştiği görülmektedir. Fundo ve diğ. (2018) tarafından yapılan çalışmaya göre kavun kabuğunun metanolik ekstraktının toplam fenolik madde içeriği 0.144 mg GAE/g ekstrakt olarak belirlenmiştir. Mallek-Ayadi ve diğ. (2017), Tunus'ta yetişen *maazoun* kavun kabuğu etanolik ekstraktının toplam fenolik içeriğinin 332 ± 0.32 mg/100 g ekstrakt olduğunu bildirmiştir. Benzer bir çalışma ile Duda-Chodak ve Tarko (2007), kavun kabuğu fenolik içeriğinin 4.665 ± 8.8 mg kateşin/g KM olduğunu bildirmiştir. Çalışmalarda metanol ve etanol gibi organik solventler kullanılmıştır. Çalışmaların sonuçları bu çalışmadaki organik solventlerin sonuçlarıyla uyumludur. Görülen küçük farklılıkların kavun çeşidi, yetiştirme koşulları ve mevsim gibi faktörlerin etkisinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Örneklerde, %80 etanolik ekstraktının misel ekstraktlarından çoğunlukla daha az fenolik içerdiği görülmüştür. K-2'de T-80 kullanımı diğer YAM'lerden istatistiksel olarak daha az fenolik geri kazanımına neden olmuştur. T-80 kullanımı, K-1'in T-60 ve K-3'ün T-20 ekstraktları hariç olmak üzere K-1 ve K-3'te diğer YAM'ler ile aynı grupta sınıflandırılarak istatistiksel olarak önemli farklılık sergilememiştir ($P > 0,05$). YAM'ler (T-20, T-40, T-60, T-80) farklı lipofilik/hidrofilik yapıya sahip farklı yağ asitleriyle esterleşmiş polisorbit türevleri olan maddelerdir. Bu maddeler yağ ve lipofilik yapıdaki diğer bileşiklerin su içinde dağılımını ve misel oluşumunu sağlamaktadır (Saber ve diğ., 2013). YAM'ler bu yapılarından dolayı apolar yapıdaki fenolikleri ekstrakte edebilmektedir. Dolayısıyla çalışmadaki misel ekstraktların diğer ekstraktlara kıyasla daha yüksek fenolik içeriğe sahip olması kullanılan YAM'lerin hem polar hem de apolar uçlar içermesi ve dolayısıyla apolar (hidrofobik) yapıdaki fenolikleri ekstrakte edebilmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Elma posasında farklı YAM'ler (T-20, T-80, Span-20, Triton x-100), su ve %70 etanol kullanılarak elde edilen ekstraktlarda toplam fenolik madde tayini yapılmıştır ve YAM ekstraktlarının %70 etanol ekstraktına kıyasla daha yüksek fenolik madde içerdiği görülmüştür (Skrypnik ve Novikova, 2020). Başka bir çalışmada Sharma ve diğ. (2015) farklı YAM'ler (Brij-35, Brij-58, Triton X-100, Span-40, sodyum dodesil sülfat) ile organik solventler (etanol, metanol, aseton) ve su ile karşılaştırmalı olarak kullanılarak farklı meyve sularından fenolik bileşiklerin kazanımı ve antioksidan aktivitesini araştırmışlardır. Çalışmada Brij-58 ve Brij-35'in diğer YAM'ler,

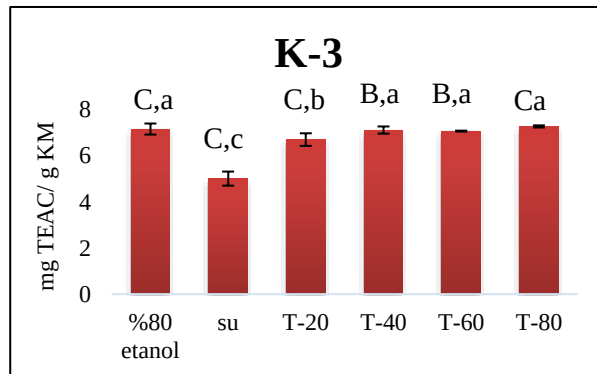
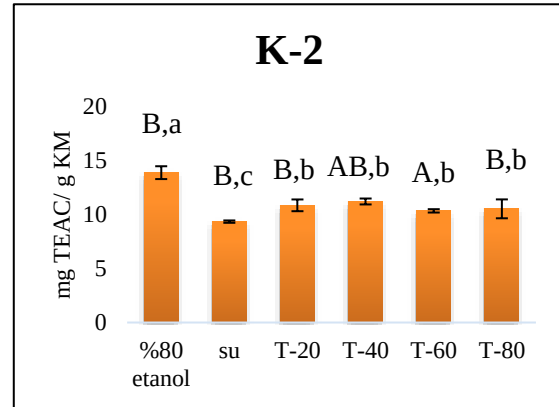
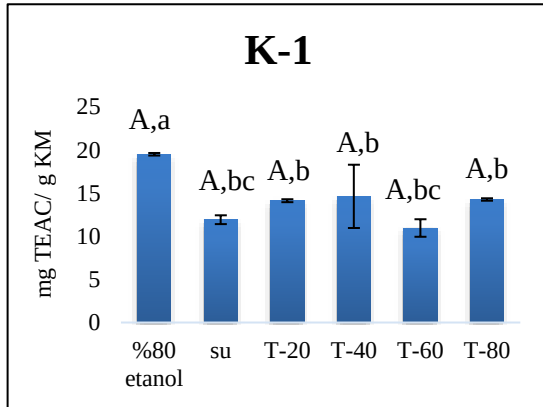
organik solventler ve suya kıyasla yüksek ekstraksiyon etkinliğine sahip olduğu bildirilmiştir.

Fenolik bileşikler antioksidan aktivite sergileyerek insan vücudunu birçok hastalıktan korumaktadır. Bu bileşiklerin elde edilmesinde geleneksel ekstraksiyon yöntemleri yaygın kullanılmaktadır. Bu yöntemlerde kullanılan solventlerin toksisitesi ekstrakte edilen bileşiklerin insan gıdalarında kullanılmasını zorlaştırmaktadır. Non-iyonik YAM'ler FDA tarafından güvenilir olarak sınıflandırılmıştır. Bu tip maddeleri fenoliklerin kazanımında kullanmak insan sağlığı açısından büyük avantaj sağlamaktadır.

Bu çalışmada YAM kullanımı organik solventlere kıyasla fenolik kazanımı açısından daha iyi sonuç göstermiştir.

4.3 Toplam Antioksidan Aktivite (DPPH)

Çalışma kapsamında hazırlanan farklı kavun kabuğu ekstraktlarının DPPH radikal süpürme yöntemiyle toplam antioksidan aktivitesi incelenmiştir. Sonuçların doğrulanması amacıyla %80 etanol pozitif kontrol ve su ekstraktı negatif kontrol olarak kullanılmıştır. Çalışma sonuçları Trolox eşdeğer (TEAC) cinsinden mg TEAC/g KM olarak ifade edilmiştir.



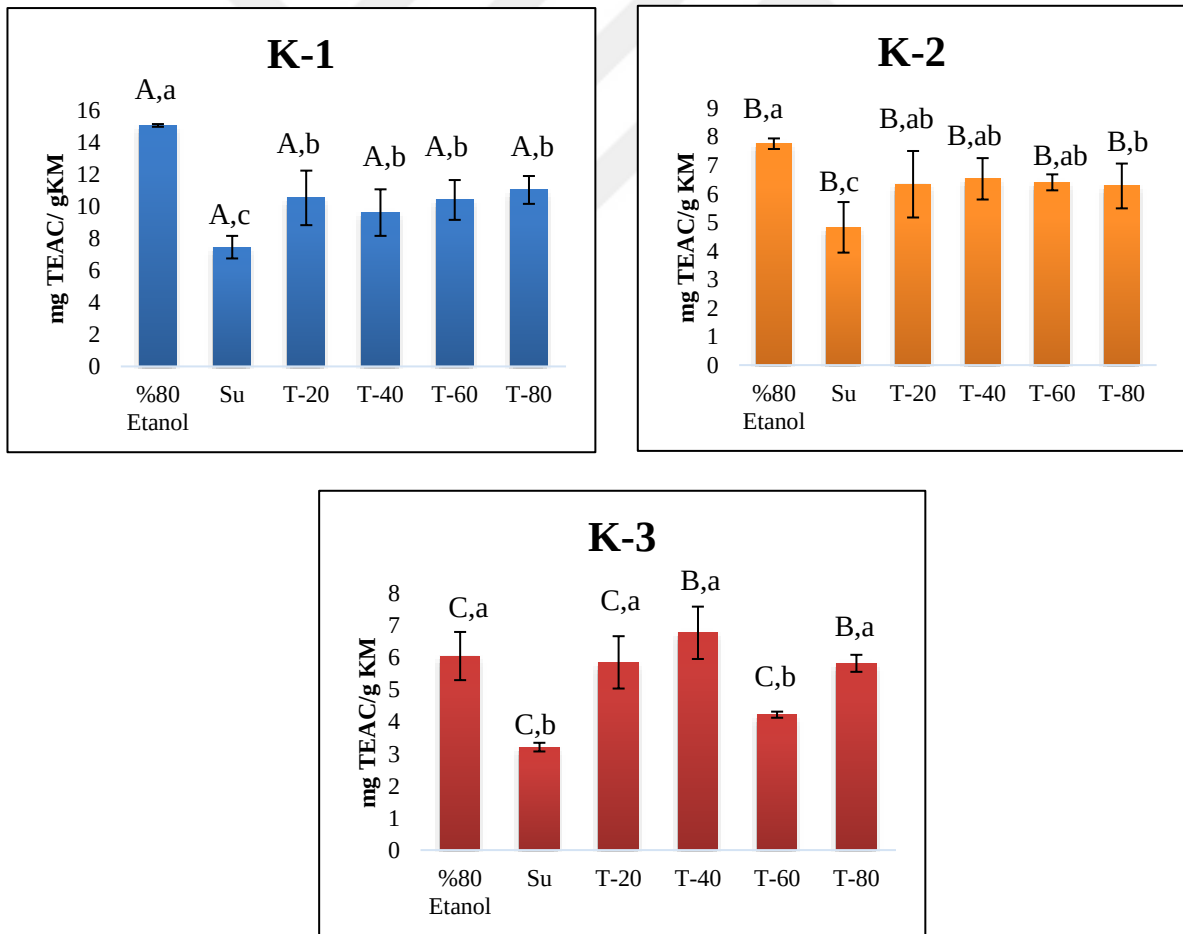
Şekil 4.4: Farklı YAM'lerin farklı kavun kabuklarından elde edilen ekstraktların toplam antioksidan aktivitesi ; K-1: Ankara kavunu, K-2: Kırkağaç kavunu, K-3: Van kavunu.

Sonuçlar incelendiğinde; kavun kabuklarının antioksidan kapasitesinin $19,49 \pm 0,1473$ ile $5,00 \pm 0,305$ mg TEAC/g KM arasında değiştiği görülmektedir. Kullanılan kavunların %80 etanol ekstraktları diğer ekstraktlara kıyasla istatistiksel olarak daha yüksek antioksidan aktivite sergilemektedir ($p < 0,05$). Kavunun farklı kısımlarından hazırlanan etanolik ekstraktlarının toplam antioksidan aktivite etkisi üzerine yapılan bir çalışmaya göre; genel olarak toplam fenolik içeriği yüksek olan kısımların daha yüksek antioksidan aktivite sergilediği gözlemlenmiştir. Aynı çalışmada kavun kabuğunun antioksidan kapasitesi 91.73 ± 0.35 olarak bildirilmiştir (Ezz El-Din Ibrahim, 2016). Toplam fenolik ve toplam flavonoid içeriği yüksek olan ekstraktların daha iyi bir antioksidan aktivite sergilediği görülmüştür (İsmail ve diğ., 2010). Çalışmalarda organik solventler kullanılarak ekstraktlar hazırlanmıştır. Ekstraktların fenolik içeriklerinin yüksek olması ve fenoliklerin yüksek antioksidan aktivitesi, ekstraktların toplam antioksidan kapasitesinin yüksek olmasını sağlamıştır. Heim ve diğ. (2002) bitkilerin antioksidan aktivitelerinin içerdikleri fenolik bileşiklerle ilişkili olduğunu bildirmiştir.

Su ekstraktları YAM ekstraktlarına kıyasla tüm kabuklarda istatistiksel olarak daha az antioksidan aktivite sergilemiştir ($P < 0,05$). K-1 ve K-2'de %80 etanol örneği, misel ekstraktlarına kıyasla istatistiksel olarak daha yüksek aktivite sergilemiştir. K-3'te ise bu fark istatistiksel olarak önemli bulunmamıştır ($P > 0,05$). T-20, T-40, T-60, T-80 ekstraktlarının kendi aralarında çoğunlukla önemli bir farklılık görülmemiştir ancak su ekstraktına kıyasla antioksidan aktivitelerinin istatistiksel olarak önemli düzeyde yüksek olduğu açık olarak görülmektedir ($P < 0,05$). YAM destekli ekstraksiyonda, YAM'lerin HLB değerine bağlı etkinlik derecesi değişmektedir. Suliga ve Śliwa (2017) yaptıkları çalışmada HLB değeri 13-15 arasında olan YAM'lerin HLB değeri daha yüksek olanlara kıyasla antioksidanların geri kazanımı üzerine daha etkili olduğunu bildirmiştir. Aynı çalışmaya göre T-40, T-60 ve T-80 ekstraktlarının daha hidrofilik özellikte olan T-20 ve su ekstraktlarına kıyasla daha iyi antioksidan aktivite sergilediği görülmüştür. Misel ekstraksiyonunda kullanılan YAM'ler hem polar hem de apolar uçlar taşımaktadır. Bu yapıları sayesinde meyvelerde bulunan polar ve apolar özellikteki antioksidan bileşenleri ekstrakte edebilmektedir. Meyve sularının antioksidan aktivitesi üzerine yapılan bir çalışmada Brij-58'in, organik solventlere kıyasla daha yüksek antioksidan aktivite sergilediği görülmüştür ve bu sonuç toplam fenolik sonucuyla doğru orantılıdır (Sharma ve

diğ, 2015). Antioksidan aktivite fenolik içerikle ne kadar ilişkili olsa da karotenoidler gibi bileşiklerin de antioksidan özellikli olduğu bilinmektedir. Karotenoidler yapılarında bulunan konjuge çift bağlar sayesinde antioksidan aktivite sergilemektedir. Ayrıca yapılarındaki çift bağ sayısının artmasıyla antioksidan aktivitenin de arttığı bildirilmiştir (Namitha ve Negi, 2010). Karotenoidlerin içerisinde yer alan likopen gibi hidrofobik bileşikler yüzey aktif maddenin hidrofobik kısımlarını/fazını tercih ederler. Dolayısıyla ekstrakte edilen toplam karotenoid miktarının artışına neden olabilmektedir (Spernath ve diğ, 2002). Bu çalışmada genel olarak en yüksek fenolik içeriğe sahip ekstraktların en yüksek antioksidan aktiviteye sahip ekstratlarla aynı olmadığı görülmüştür. Bu durumun yukarıda bahsedildiği gibi antioksidan aktivitenin sadece fenoliklerden kaynaklanmadığı ve karotenoidler gibi diğer bileşenlerin de bunu etkilediği düşünülmektedir.

4.4 Toplam Antioksidan Aktivite (ABTS)

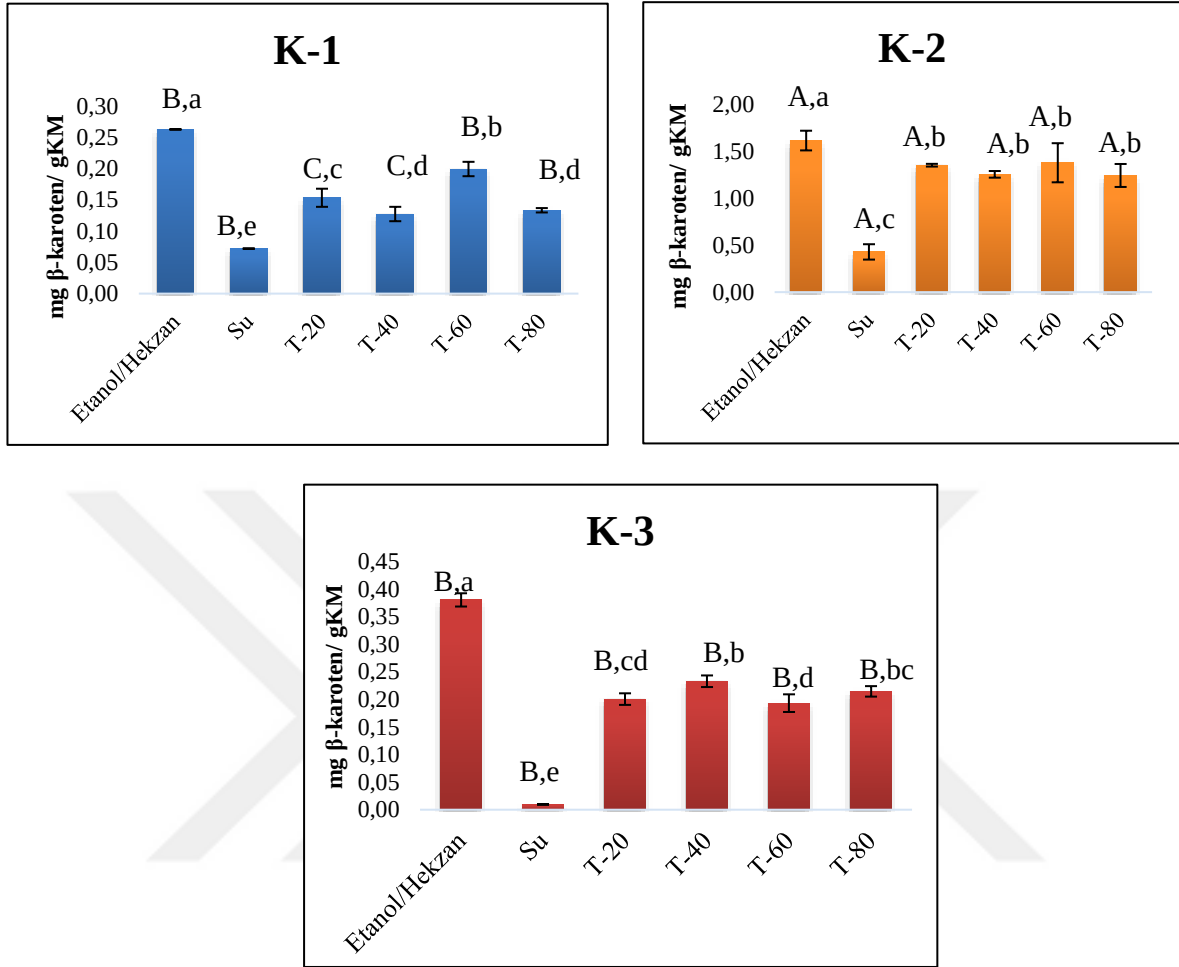


Şekil 4.5: Farklı YAM'ler kullanılarak hazırlanan kavun kabuğu ekstraktlarının toplam antioksidan aktiviteleri; K-1: Ankara kavunu, K-2: Kırkağaç kavunu, K-3: Van kavunu.

Şekil 4.5'te görüldüğü üzere K-1 ve K-2'de %80 etanolik ekstrakt istatistiksel olarak en yüksek, su ekstraktı ise en düşük antioksidan aktivite sergilemiştir ($P < 0,05$). Kavunun farklı kısımları üzerine yapılan bir çalışmada, kavun kabuğu metanolik ekstraktının antioksidan aktivitesinin $336.78 \pm 102.86 \mu\text{g/g}$ olduğu bildirilmiştir (Fundo ve diğ., 2018). Başka bir çalışmada kavun yan ürünlerinin etanolik ekstraktlarının antioksidan aktivitesinin $15.48 \pm 0,12 \mu\text{mol/g}$ olduğu bildirilmiştir (Toledo ve diğ., 2019). K-1'de YAM ekstraktları pozitif kontrole kıyasla daha düşük antioksidan aktivite sergilemiştir. K-1 ve K-2'nin misel ekstraktlarının antioksidan aktivitelerinde istatistiksel olarak önemli bir farklılık görülmemiştir ($P > 0,05$). Örneklerle ait YAM ekstraktları (K-3'ün T-60 ekstraktı hariç) aralarında genellikle farklılık görülmemiştir. K-3'te T-60 kullanımı diğer YAM'lere nazaran istatistiksel olarak daha düşük antioksidan kapasiteye neden olmuştur ($P < 0,05$). YAM destekli ekstraksiyonda YAM özellikleri ve örnek çeşidi verimi önemli düzeyde etkilemektedir. Karanfilde farklı HLB değerine sahip YAM, su ve %70 etanol ile hazırlanan ekstraktlar karşılaştırmalı olarak antioksidan aktivite açısından incelenmiştir. Sonuçlara göre en yüksek öjenol içeriğe sahip ve HLB değeri 15 olan YAM kullanılarak hazırlanan ekstraktın en yüksek antioksidan aktivite sergilediği görülmüştür. Ancak %70 etanolik ekstraktında istatistiksel olarak önemli bir farklılık görülmemiştir. Karanfilde antioksidan aktiviteden öjenol sorumlu olmasına rağmen ekstrakte edilen diğer bileşenler de bu aktiviteye dâhildir (Cortés-Rojas ve diğ., 2015).

Bu bölümde elde edilen sonuçlar DPPH radikal süpürme aktivitesi yöntemi sonuçlarıyla çoğunlukla uyumludur.

4.5 Toplam Karotenoid Analizi



Şekil 4.6: Farklı kavun kabuğu ekstraktlarının toplam karotenoid içeriği; K-1: Ankara kavunu, K-2 Kırkağaç kavunu, K-3: Van kavunu.

Bu çalışma kapsamında farklı yüzey aktif maddelerin (T-20, T-40, T-60, T-80) kavun kabuğu ekstraktlarından karotenoid kazanımı üzerine etkisi incelenmiştir, sonuçların doğrulanması amacıyla negatif kontrol olarak su ekstraktı ve pozitif kontrol olarak etanol/hekzan ekstraktı kullanılmıştır.

Sonuçlar incelendiğinde, kavun kabuklarında toplam karotenoid içeriğinin $0,01 \pm 0,00$ ile $1,62 \pm 0,209$ mg βCE / g KM arasında değiştiği görülmektedir. Kavun kabuğunda etanol/hekzan kullanımı tüm örneklerde en yüksek karotenoid kazanımı sağlamıştır ($P < 0,05$). Karotenoidlerin ekstraksiyonunda polar ve apolar solventlerin karışımının kullanılması likopen ve β-karoten gibi apolar ve lutein gibi polar bileşiklerin çözünürlüğünü artırdığı için toplam karotenoid verimini artırmaktadır (Strati ve Oreopoulou, 2011). Karotenoidler, lipofilik bileşiklerdir ve genelde organik solventler

kullanılarak ekstrakte edilebilmektedir. Karotenoidlerin polaritesi ve örneğin matriksi kullanılacak solventin türünü etkilemektedir. Sebze ve meyvelerde su içeriğinin yüksek olmasından dolayı, karotenoidler tetrahidrofuran (THF) gibi su ile karışabilen solventler kullanılarak ekstrakte edilebilmektedir. Aseton, metanol, hekzan ve THF gibi solventler gıdalardan karotenoid ekstraksiyonu için kullanılmıştır (Kopec ve diğ, 2012).

Kavun atıklarının karotenoid içeriğini inceleyen bir çalışmada kavun kabuklarından etanol/hekzan kullanılarak hazırlanan ekstraktın toplam karotenoid içeriğinin 78.46 ± 1.5 $\mu\text{g} / \text{g}$ KM olduğu bildirilmiştir, aynı çalışmaya göre etanol yerine aseton kullanılması durumunda kabuğun toplam karotenoid içeriği 107.74 ± 2.42 $\mu\text{g/g}$ KM, aseton/etanol/hekzan kullanılması durumunda toplam karotenoid içeriğinin 87.10 ± 0.56 $\mu\text{g/g}$ KM olduğu bildirilmiştir (Benmeziane ve diğ, 2018). Domates atıklarından karotenoidlerin ekstraksiyonu amacıyla aseton/hekzan kullanımının hekzan/etanol kullanımına kıyasla daha iyi sonuç verdiği rapor edilmiştir (Strati ve Oreopoulou, 2011). Çalışma sonuçlarından su ekstraktlarının en düşük karotenoid içeriğe sahip olduğu görülmektedir. Bu durumun karotenoidlerin suda çözünmemesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Rodriguez-Amaya (1999) tarafından yapılan çalışmaya göre karotenoidler birkaçı hariç olmak üzere genellikle lipofilik özellikte olup suda çözünmezler. Çalışmada YAM kullanımıyla suya kıyasla daha yüksek verim elde edilmiştir ($P < 0,05$). Karotenoidlerin içerisinde yer alan likopen gibi hidrofobik bileşikler yüzey aktif maddenin hidrofobik kısımlarını/fazını tercih ederler. Dolayısıyla ekstrakte edilen toplam karotenoid miktarının artışına neden olabilmektedir (Spernath ve diğ, 2002). Portakal kabuğundan karotenoid ekstraksiyonu için farklı YAM'ler (20, 40, 60, 80) farklı konsantrasyonlarda kullanılmıştır, Sonuçta YAM kullanımının karotenoid ekstraksiyon verimini artırdığı görülmüştür (Tekelioğlu, 2016). Çalışmada K-1 ve K-3'te YAM ekstraktları arasında çoğunlukla istatistiksel olarak farklılık görülmüştür. K-2'de ise böyle bir durum görülmemiştir ($P > 0,05$). K-2'de misel ekstraktlar pozitif kontrole (etanol/hekzan) yakın sonuçlar vermiştir. Analiz örneği ve YAM'nin HLB değerine bağlı olarak verim ve geri kazanım atışı mümkündür (Tekellioğlu, 2016). Kullanılan YAM'lerin yüksek HLB değerine sahip olmalarına rağmen aralarındaki farklılık hidrofobik fazdaki yağ asidi gruplarıyla ilgili olabilmektedir (McClements ve Rao, 2011). K-1'de T-40 ve T-80 ile K-3'de T-60 kullanımı diğer YAM'lere kıyasla istatistiksel olarak daha az karotenoid geri kazanımına neden olmuştur. Bu durum YAM ile karotenoid etkileşimi, çalışma koşulları ve YAM yapısı gibi etkenlerle ilişkilendirilebilir (Nissim Garti, 2012).

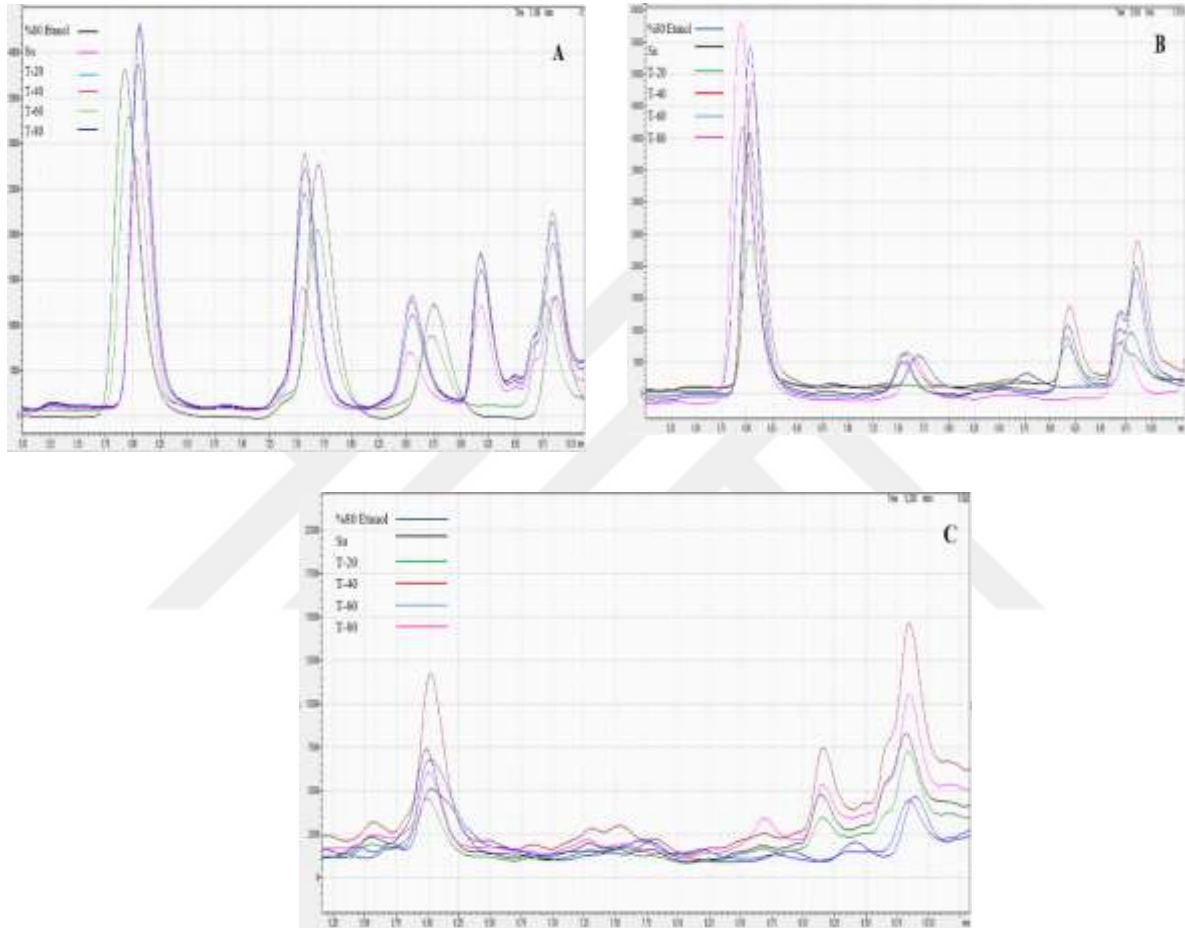
Kavunun farklı kısımlarının (kabuk, tohum, pulp) kurutulup öğütülerek toz haline getirildiği ve THF kullanılarak toplam karotenoid içeriğinin incelendiği bir çalışmada kavunun kabuğunun toplam karotenoid içeriği $0,49 \pm 0,08$ mg/g olarak bulunmuştur. Aynı çalışmaya göre kavun kabuğunun tohum ve pulpa kıyasla daha yüksek karotenoid içeriğine sahip olduğu belirtilmiştir (Aflaki, 2012).

Bu çalışmada farklı kavun çeşitlerinden karotenoid ekstraksiyonu amacıyla farklı HLB değerine sahip YAM kullanılmıştır. Sonuç olarak YAM kullanımı karotenoid kazanımı açısından organik solventten daha düşük ve sudan daha yüksek geri kazanıma neden olmuştur. Sonuçlardaki farklılığın kavun çeşitliliği ve YAM'nin sahip olduğu HLB değerinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Ancak organik solventlerin insan ve çevreye zararları göz önünde bulundurulduğunda YAM kullanımı ile sağlanan karotenoidlerin geri kazanımı hem çevre hem de insan sağlığı açısından iyi bir sonuç olarak kabul edilebilir.

4.6 Kromotografik Analizler

4.6.1 Fenoliklerin HPLC ile analizi

Kavun kabuklarında farklı YAM'lerin fenolik madde kazanımı üzerine etkisi araştırılmak üzere T-20, T-40, T-60, T-80 kullanılarak hazırlanan farklı kavun kabuğu ekstraktları HPLC ile analiz edilmiş olup kromatogramlar aşağıda verilmiştir.



Şekil 4.7: Farklı YAM'lerle elde edilen kavun kabuğu ekstraktlarının HPLC kromatogramları; A: Ankara kavun, B: Kırkağaç kavun, C: Van kavun.

Şekilde 4.7.A'da farklı YAM'lerin K-1 kabuğunda kullanılarak hazırlanan ekstraktların HPLC kromatogramı verilmiştir. Şekilde görüldüğü üzere T-80 kullanımı fenolik kazanımı açısından diğer YAM'lere kıyasla verimlidir. Aynı örnekte T-40 kullanımı daha az verimle sonuçlanmıştır. Ayrıca sonuçlardan su ekstraktının en düşük fenolik içerik sergilediği ve %80 etanol kullanımının YAM'lerden daha az kazanıma neden olduğu görülmüştür.

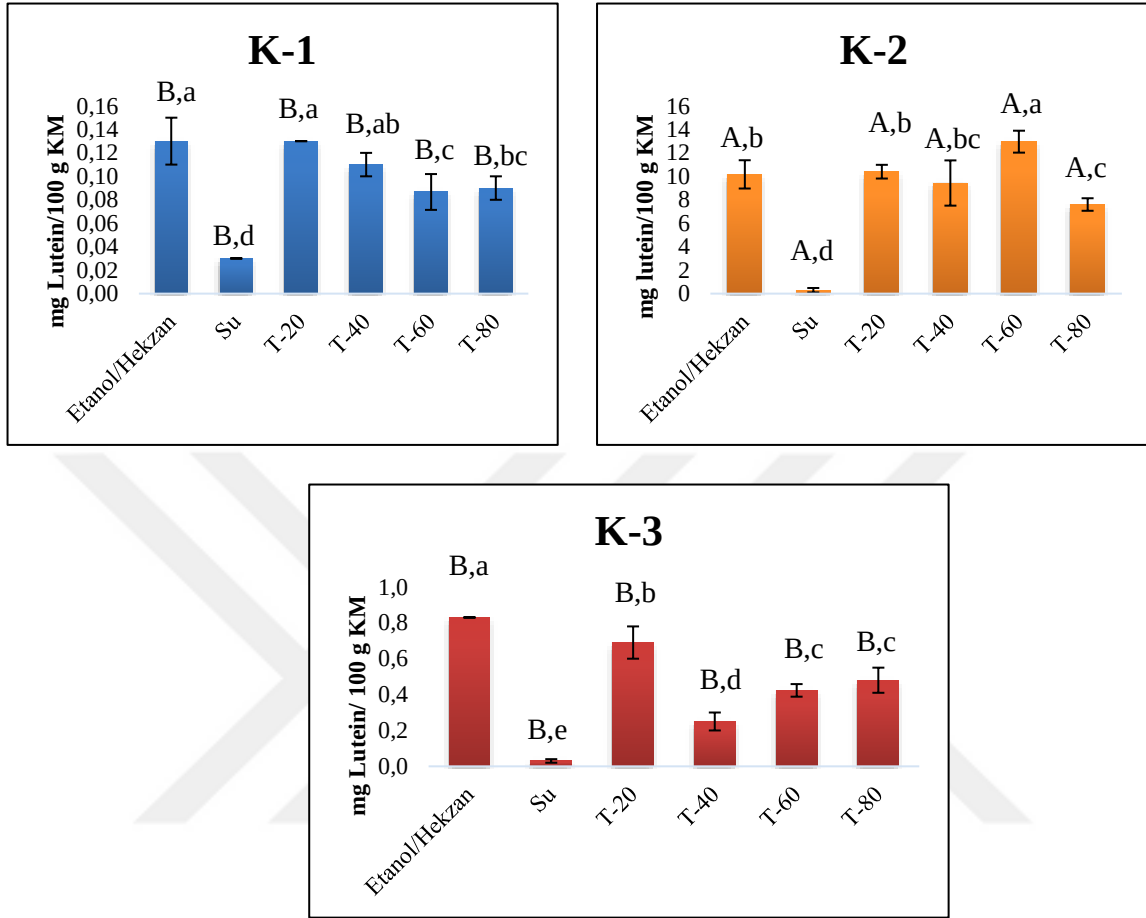
Şekil 4.7.B'de YAM'lerin K-2 kabuğundan fenoliklerin kazanımı üzerine etkisi kromatogram üzerinde görülebilmektedir. Kromatogram incelendiğinde, yine T-80

kullanımının en yüksek geri kazanımı sağladığı görülmektedir. Bunu sırasıyla T-60 ve T-40 takip etmektedir. Burada K-1’de de olduğu gibi %80 etanol kullanımı YAM’lerden daha az fenolik geri kazanımına neden olmuştur. Ancak T-20 kullanımının K-2’de en az fenolik geri kazanıma neden olduğu görülmüştür. Şekil 4.7.C’de YAM’lerin K-3 kabuğunda etkisini gösteren kromotogram verilmiştir. Şekilde görüldüğü üzere T-40 kullanımı diğer YAM ve ekstraktlara kıyasla daha yüksek fenolik kazanımını sağlamıştır. Kullanılan diğer YAM’ler, çözgen ve su ekstraktları birbirine yakın sonuçlar sergilemektedir. Vella ve diğ. (2019) yaptıkları çalışmada kavun kabuğu etanolik ekstraktında başlıca gallik asit ve ellagik asit gibi fenoliklerin bulunduğunu bildirmiştir. Suliga ve Śliwa (2017) yaptıkları çalışmada farklı YAM’lerin (T-20, T-40, T-60, T-80) fenolik ve flavonoid kazanımı üzerine etkili olduğunu bildirmiş, aynı çalışmaya göre T-20 kullanımı diğer YAM’lere kıyasla daha az fenolik geri kazanımına neden olmuştur. Bu sonuç T-20’nin yüksek HLB değerine sahip olmasıyla ilişkilendirilmiştir.

Sonuçlardan YAM kullanımının çoğunlukla geleneksel ekstraksiyonla kazanılamayan fenoliklerin kazanımının sağlandığının ve diğer fenolik miktarlarının artışının sağlandığı görülmüştür. Bu durumun YAM’lerin yapılarıyla ilgili olduğu düşünülmektedir. YAM’ler (T-20, T-40, T-60, T-80) farklı lipofilik/hidrofilik yapıya sahip farklı yağ asitleriyle esterleşmiş polisorbit türevleri olan maddelerdir. Bu maddeler yağ ve lipofilik yapıdaki diğer bileşiklerin su içinde dağılımını ve misel oluşumunu sağlamaktadır (Saber ve diğ, 2013).

4.6.2 Karotenoidler

4.6.2.1 Lutein



Şekil 4.8: Farklı YAM'ler kullanılarak hazırlanan kavun kabukları ekstraktlarının Lutein içeriği, K-1: Ankara kavunu, K-2: Kırkağaç kavunu, K-3: Van kavunu.

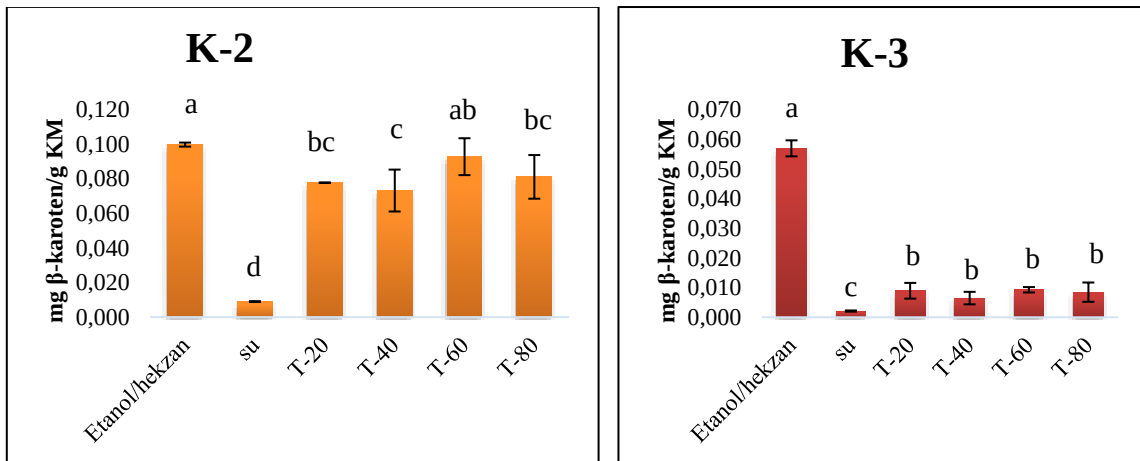
Şekil 4.8 incelendiğinde; örneklerde etanol/ hekzan ekstraktı lutein ekstraksiyonu verimi açısından K-1 ve K-3'te misel ekstraktlarına kıyasla çoğunlukla önemli düzeyde daha yüksek kazanım sağlamıştır. K-2'de ise çoğunlukla misel ekstraktlarla benzerlik göstermiştir. K-2'de T-60 örneğinin hem etanol/hekzan (kontrol) örneğine hem de diğer misel ekstraktlarına kıyasla istatistiksel olarak daha yüksek lutein içerdiği görülmüştür ($P < 0,05$). Benmeziante ve diğ. (2018) tarafından yapılan çalışmada ultrasonik destekli ekstraksiyon yöntemiyle kavun kabuğu lutein içeriğinin $63,24 \pm 0,73 \mu\text{g} / \text{g KM}$ olduğu bildirilmiştir. Başka bir çalışmada Laur ve Tian (2011), farklı kavunların aseton/etil asetat ekstraktının lutein içeriğinin $0,007\text{--}0,032 \text{ mg}/100 \text{ g KM}$ arasında değiştiğini bildirmiştir. Domates suyundan luteinin ekstraksiyonunda aseton/hekzan kullanımının hekzan/etanol/aseton kullanımına kıyasla daha etkili olduğu bildirilmiştir (Lin ve Chen,

2003). Karotenoidler lipofilik özelliktedir. Dolayısıyla non-polar solventlerin kullanımıyla verimin artışı muhtemeldir.

Bu çalışmada kavun kabuklarından hazırlanan farklı ekstraktlar (etanol/hekzan, su, misel ekstraktları) arasında su ekstraktları istatistiksel olarak daha az lutein içeriği sergilemiştir ($P>0,05$). Bu durumun karotenoidlerin lipofilik özellikte olması ve suda çözünmemesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. K-1 ve K-2’de T-20 kullanımı diğer YAM’lere kıyasla daha yüksek lutein kazanımını sağlamıştır. K-2’de ise, T-60 ekstraktı en yüksek lutein içeriği sergilemiş olup bunu T-20 ve etanol/hekzan ekstraktları takip eder. T-20 ekstraktı etanol/hekzan kullanımı ile aynı grupta değerlendirilerek istatistiksel olarak önemli farklılık göstermemiştir ($P>0,05$). K-3’te organik solvent ekstraktını T-20 ekstraktı takip etmekte, T-40 kullanımı ise kullanılan YAM’ler arasında en düşük lutein içerik sergilemiştir. YAM’lerin etkilerindeki farklılığın örnek çeşidi, karotenoid ile YAM etkileşimi ve YAM’nin HLB değeri gibi önemli etkenlerle alakalı olduğu düşünülmektedir (Nissim Garti, 2012).

Sonuç olarak, YAM’ler kullanılarak organik solvent kullanımıyla aynı seviyede geri kazanım sağlanmamakla birlikte sulu ekstraktlara kıyasla yüksek verim elde edilmiştir.

4.6.2.2 Beta karoten



Şekil 4.9: Farklı YAM'lerin kavun kabukları ekstraktlarından β- karoten kazanımı üzerine etkisi; K-2: Kırkağaç kavunu, K-3: Van kavunu.

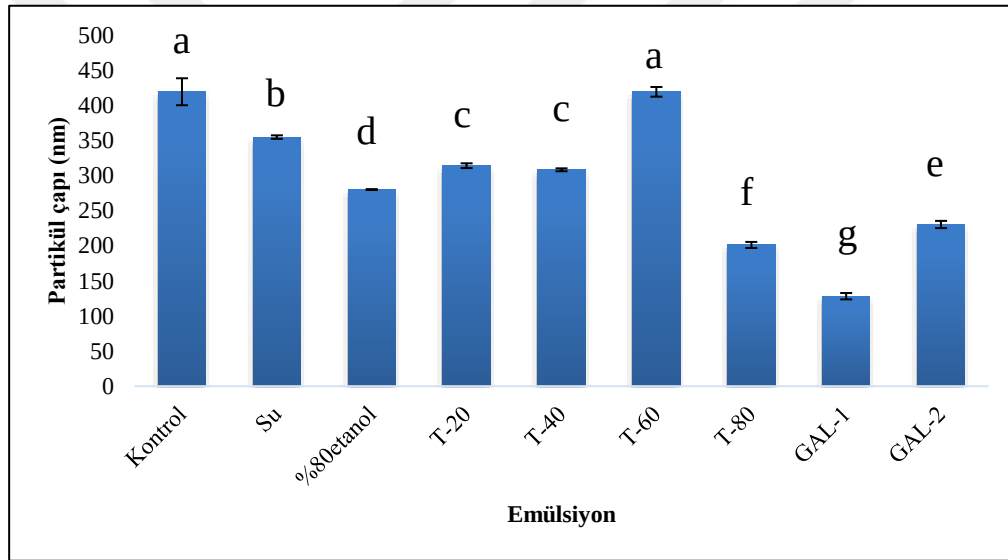
Çalışmada kullanılan K-1 örneğinde β-karoten tespit edilememiştir, diğer iki çeşitte (K-2, K-3) β-karoten içeriği şekilde 4.9’da verilmiştir.

İstatistiksel sonuçlar incelendiğinde, kavunların β -karoten içeriği $0,002 \pm 0,0002$ ile $0,100 \pm 0,0012$ mg/g KM arasında değişmektedir. K-1 ve K-2’de en yüksek β -karoten içeriği pozitif kontrol (etanol/hekzan) örneğinde görülmüştür ($P < 0,05$). Kavun atıklarında ultrasonikasyon destekli ekstraksiyonla hazırlanan ekstraktlarda Benmezziane ve diğ. (2018), kavun atıklarının β -karoten içeriğinin $56,43 \pm 0,11$ $\mu\text{g} / \text{g}$ KM olduğunu bildirmiştir. Domates kabukları önemli düzeyde karotenoidler içermektedir. Stajčić ve diğ. (2015) tarafından yapılan çalışmada farklı domates atıklarından hekzan kullanılarak hazırlanan örneklerin β -karoten içeriğinin $5,02 \pm 0,17$ mg/g ile $11,95 \pm 0,25$ mg/g arasında değiştiği bildirilmiştir. Farklı sebzelerde HPLC ile β -karoten analizi yapılan bir çalışmaya göre havucun ortalama β -karoten içeriği 11210 $\mu\text{g}/100\text{g}$, domatesin 1610 $\mu\text{g}/100 \text{ g}$, ıspanağın ise 9940 $\mu\text{g}/100\text{g}$ olduğu bildirilmiştir. Aynı çalışmada koyu renkli sebzelerin diğer sebzelere kıyasla daha fazla β -karoten içeriğine sahip olduğu bildirilmiştir (Peshawar ve diğ, 2007). Çalışmadaki su ekstraktları her iki kavunda en düşük β -karoten içeriği sergilemiştir. K-2’de T-60 kullanımı diğer YAM’lere kıyasla nispeten daha yüksek β -karoten kazanımını sağlamıştır. T-40 ekstraktı ise en düşük içeriği sergilemiştir. K-3’te YAM’ler kendi aralarında önemli bir farklılık göstermemiştir. YAM’ler K-2’de farklı etkiler gösterirken K-3’te kendi aralarında istatistiksel olarak farklılık saptanmamıştır. YAM destekli ekstraksiyonda YAM’lerin HLB değeri, bileşen-YAM etkileşimi, örnek ve çalışma koşulları gibi faktörler verimi etkilemektedir. Berrak kayısı suyu örneklerinde farklı YAM’ler (T-20, T-40, T-60, T-80) kullanılarak β -karoten kazanımının artırılması amacıyla yapılan bir çalışmada Akalın (2016), T-20 kullanımı ile en yüksek β -karoten kazanımın sağlandığını ve YAM konsantrasyonundaki artışın β -karoten miktarında artışa neden olduğunu bildirmiştir. Çalışmada kullanılan YAM’ler suya kıyasla daha yüksek, organik solvente kıyasla daha düşük β -karoten içerik sergilemiştir. Domates kabuğundan farklı HLB değerine sahip YAM’ler kullanılarak likopen ekstraksiyonu yapılan bir çalışmada HLB değeri 4 ile 7 arasında değişen YAM’lerin kullanımının en etkili olduğu ve HLB değeri 10 üzerine çıkan YAM’lerin etkisinin en düşük olduğu bildirilmiştir. Aynı çalışmaya göre span-20 kullanımı ile en yüksek likopen içerik elde edilmiştir. Ayrıca konsantrasyonun artırılmasıyla verimin arttığı görülmüştür (Papaioannou ve Karabelas, 2012). İyonik olmayan YAM’ler zararsız veya daha az toksik ve FDA tarafından güvenilir olarak sınıflandırılmıştır (Chatzile zarou ve diğ, 2010). Dolayısıyla organik solventle kıyaslandığında YAM kullanımı daha az geri kazanıma neden olsa bile daha güvenilir olması nedeniyle bu tür bileşiklerin geri kazanımında kullanılması insan sağlığı açısından daha güvenlidir.

Özet olarak, kavun kabuğundan β -karoten kazanımı amacıyla YAM kullanımı organik solvente kıyasla daha düşük verime sahiptir. Organik solventin insan sağlığı ve çevre kirliliği üzerine etkileri nedeniyle YAM destekli gibi yeni yöntemlerin kullanımına gereksinim duyulmuştur. Bu çalışmada kullanılan non-iyonik YAM'lerin gıdalarda kullanılabildiği ve veriminin suya kıyasla daha yüksek olduğu ayrıca organik solventlerin zararları göz önünde bulundurulduğunda, bu maddelerin karotenoidlerin kazanımında uygun olduğu görülmüştür.

4.7 Emülsiyonların partikül yükü ve büyüklüğü

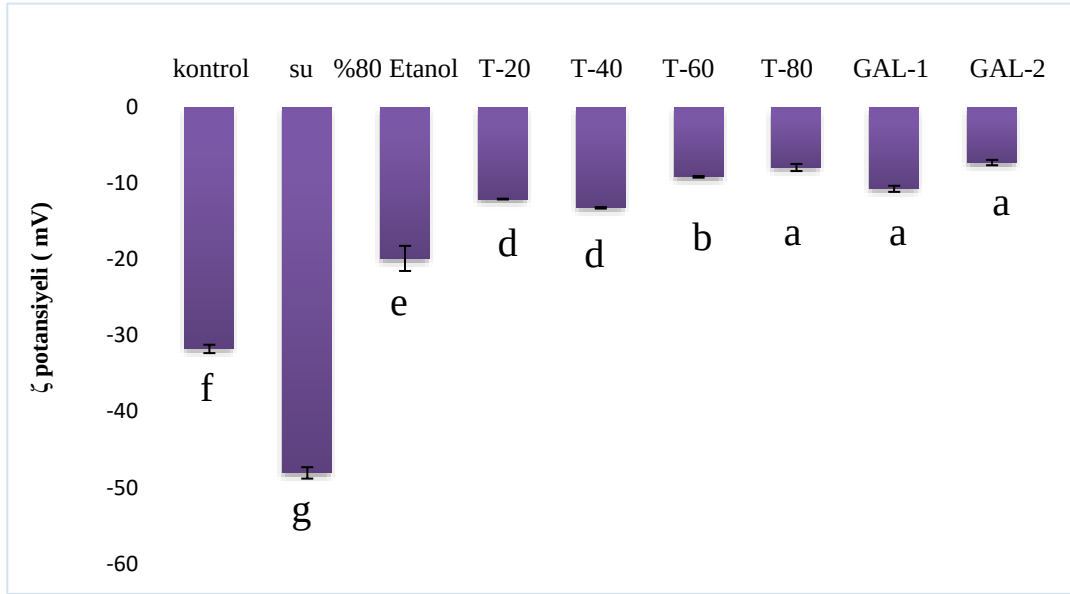
Çalışma kapsamında hazırlanan emülsiyonların partikül boyutları ve zeta (ζ) potansiyeli değerleri sırasıyla Şekil 4.10 ve 4.11'de verilmiştir.



Şekil 4.10: Hazırlanan emülsiyonların ortalama partikül çapları (nm).

Kontrol: Yüzey aktif madde+ tampon+yağ, GAL-1: YAM+yağ+kavun ekstraktı (örnek)+tampon+ gallik asit, GAL-2: YAM+yağ+tampon+ gallik asit.

Şekil 4.10 incelendiğinde; hazırlanan emülsiyonların partikül boyutlarının 150 ile 450 nm arasında değiştiği görülmektedir. Örnekler arasında en küçük partikül boyutu GAL-1 örneğinde görülmüştür. GAL-1 örneğinin partikül çapı diğer örneklerle kıyasla istatistiksel olarak önemli düzeyde daha düşük bulunmuştur ($P<0.05$). Benzer şekilde T-60 ve kontrol örnekleri istatistiksel olarak diğer örneklerden önemli düzeyde büyük partikül çaplarına sahiptir ($P<0.05$).



Şekil 4.11: Hazırlanan emülsiyonların ortalama zeta (ζ) potansiyeli.

Kontrol: Yüzey aktif madde+tampon+yağ, GAL-1: YAM+yağ+kavun ekstraktı (örnek)+tampon+ gallik asit, GAL-2: YAM+yağ +tampon+ gallik asit.

Şekil 4.11 incelendiğinde, negatifliği en düşük zeta potansiyeli, T-80 ile stabilize edilmiş GAL-2 örneğinde (-6,89 mV) bulunmuştur. GAL-2 örneği zeta potansiyeli diğer örneklerden istatistiksel olarak önemli bulunmuştur ($P < 0,05$). Örneklerde en yüksek zeta potansiyeli su örneğinde (T-80 ile stabilize edilmiştir) (-48,8 mV) görülmüştür. Tüm örneklerin zeta potansiyeli değerlerinin -30 mV'tan daha az olması emülsiyon oluşturmada kullanılan ekstraktların noniyonik olduğunu göstermektedir.

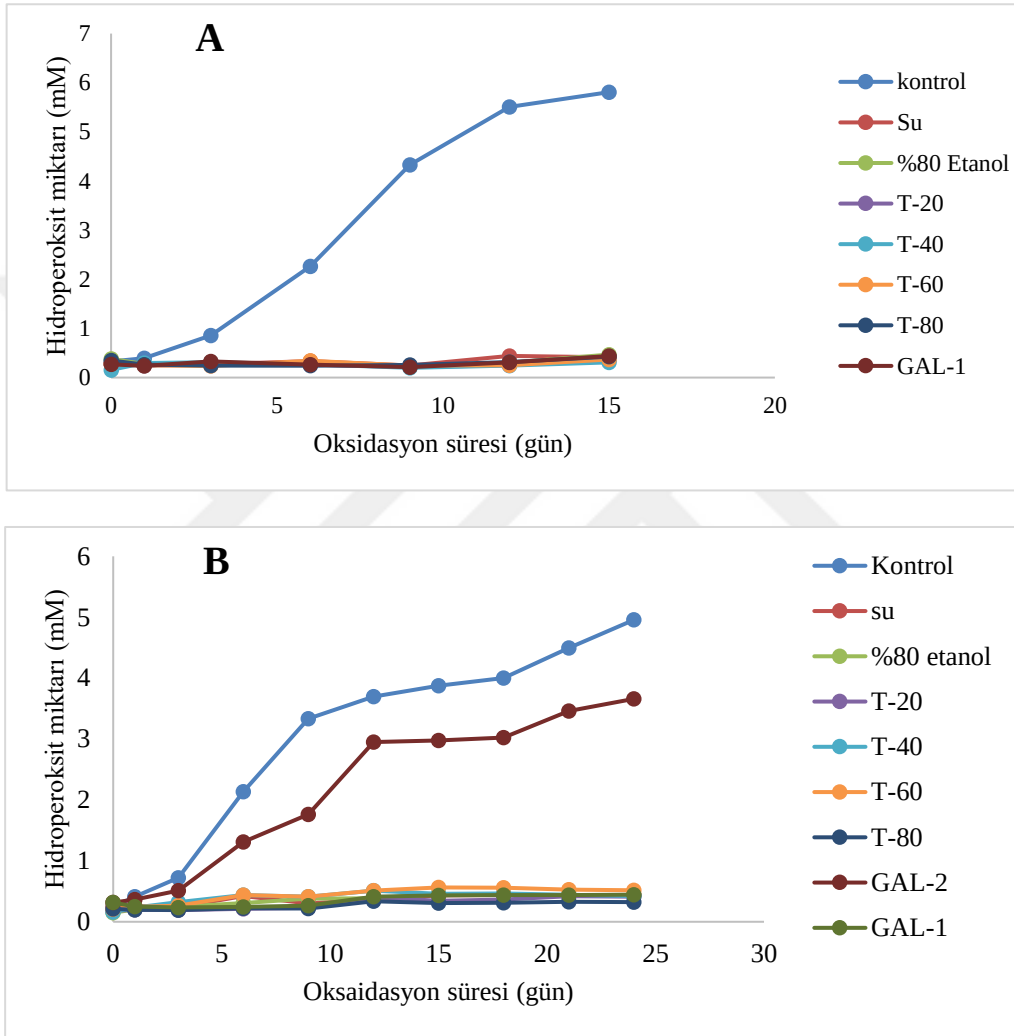
4.8 Oksidatif Stabilité Testleri

Kavun kabukları yüksek antioksidan aktivite sergilemiştir. Bu antioksidan aktivitenin sonuçlarının doğrulanması amacıyla en yüksek antioksidan aktivite sergileyen K-1 ekstraktları kullanılarak su içinde yağ (S/Y) emülsiyonu hazırlanmıştır. hazırlanan emülsiyonların oksidatif stabilitesinin kontrol edilmesi için 37 ve 45 °C sıcaklıklarda muhafaza edilmiştir. Çalışmanın bu ve sonraki bölümlerinde kontrol olarak bahsedilecek kontrol örneği antioksidan veya kavun ekstraktı içermeyen emülsiyonu, GAL-1 örneği tampon, yağ ve YAM yanında hem kavun ekstraktı hem de sentetik antioksidan (gallik asit) içeren emülsiyonu, GAL-2 örneği; tampon, yağ, YAM ve gallik asit içeren emülsiyonu ifade edecektir.

Peroksit sayısı (PV) ve tiyobarbitirik asit sayısı (TBARS) değerlerindeki değişim değerleri ve standart sapmaları gösteren çizelgeler tezin EKLER kısmında bulunmaktadır.

4.8.1 Peroksit sayısı

Oksidasyonun birincil ürünleri olarak hidroperoksit miktarı analiz sonuçları şekilde verilmiştir.



Şekil 4.12: Emülsiyon örneklerinin farklı sıcaklıklarda hızlandırılmış oksidasyon koşullarında hidroperoksit miktarındaki değişim (A: 37 °C ve B: 45°C).

Kontrol: YAM+tampon+yağ, GAL-1: YAM+yağ+kavun ekstraktı+tampon+gallik asit, GAL-2: YAM+yağ+tampon+ gallik asit.

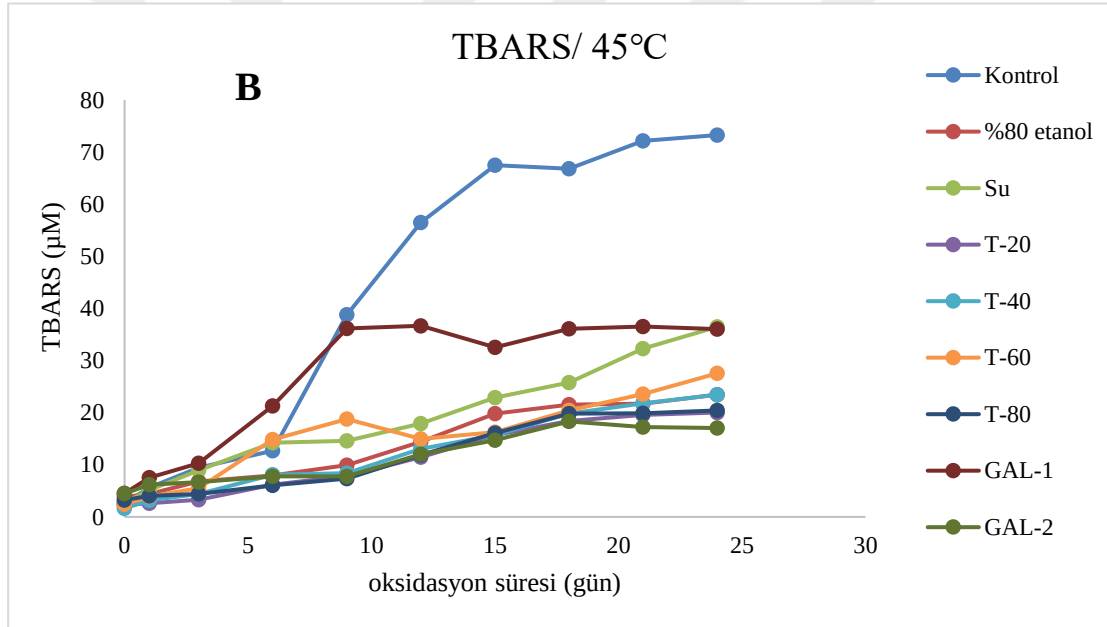
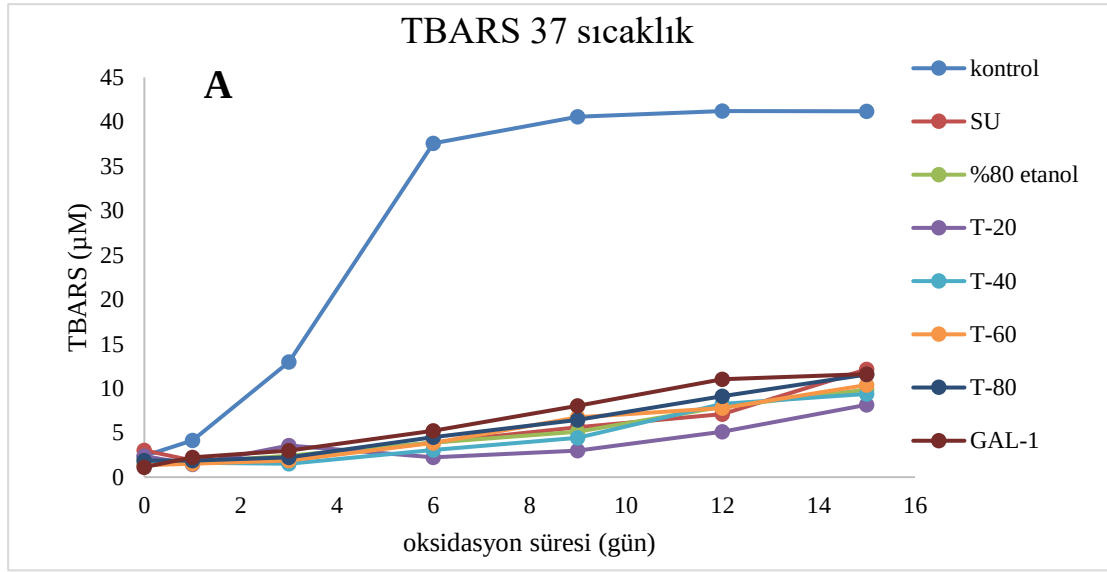
37 °C sıcaklıkta saklanan örnekler incelendiğinde, oksidasyon süresinin ilerlemesiyle sadece kontrol örneğinin hidroperoksit miktarında artış gözlemlenmiştir. Diğer örneklerde sürenin ilerlemesiyle önemli bir değişiklik gözlemlenmemiştir ($P>0,05$).

Bu sonucun doğrulanması amacıyla yeni emülsiyon hazırlanarak yeni bir örnek (GAL-2) ilave edilmiştir. Bu örneğin ilave edilmesinin amacı; peroksitlerin oluşmamasının sebebinin kavun kabuğu ekstraktından kaynaklanıp kaynaklanmadığını belirlemektir. GAL-2 emülsiyonuna, GAL-1 emülsiyonunun aksine kavun kabuğu ekstraktı ilave edilmemiştir. 45 °C sıcaklıkta saklanan örnekler incelendiğinde; kontrol ve GAL-2 örneklerinin hidroperoksit miktarında diğer örneklerle kıyasla önemli düzeyde bir artış görülmüştür ($P<0,05$).

Yukarıdaki sonuçlar göz önünde bulundurulduğunda diğer örneklerde hidroperoksit miktarının artmamasının kavun kabuğu ekstraktından kaynaklandığı düşünülmektedir. Hidroperoksit miktarının artmaması bu bileşiklerin oluşumunu baskılayan bir ajan veya oluşan hidroperoksitlerin hızla parçalanmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Askorbik asidin antioksidan etkisinin lipid oksidasyonu üzerine etkisini araştıran bir çalışmada, farklı YAM'ler kullanılarak hazırlanan emülsiyonlarda lipid oksidasyonunu belirleme amacıyla birincil oksidasyon ürünleri olarak hidroperoksit sayısı sürenin ilerlemesiyle kontrol edilmiştir. Sürenin ilerlemesiyle hidroperoksitlerde artışın gözlemlenmediği bildirilmiştir. Aynı çalışmaya göre PV oluşmaması antioksidanların metalleri daha reaktif hale getirmesiyle ilişkilendirilmiştir. İndirgen metallerin hidroperoksitleri parçalayarak ikincil oksidasyon ürünlerine dönüştürme hızının bunların oluşumundan daha hızlı gerçekleşmesi peroksitlerin birikimini önlemiştir (Uluata ve diğ, 2015a).

4.8.2 Tiyobarbütirik asit (TBARS)

Çalışmada K-1 kavun kabuğu ekstraktları (%80 etanol, su, T-20, T-40, T-60, T-80) kullanılarak hazırlanan emülsiyonların oksidatif stabilitesinin kontrol edilmesi amacıyla ikincil oksidasyon ürünleri olarak bilinen tiyobarbütirik asit (TBARS), asit sayısındaki değişim oksidasyon süresi boyunca kontrol edilmiş olup sonuçlar şekil 4.13'te verilmiştir.



Şekil 4.13: Emülsiyon örneklerinin farklı sıcaklıklarda hızlandırılmış oksidasyon koşullarında TBARS değerindeki değişim (A: 37 °C ve B: 45°C).

Kontrol: YAM+tampon+yağ, GAL-1:YAM+yağ+kavun ekstraktı+tampon+ gallik asit, GAL-2: YAM+yağ+tampon+ gallik asit

37 °C sıcaklıkta depolanan örnekler incelendiğinde; kontrol örneği TBA sayısı sürenin ilerlemesiyle çok hızlı bir şekilde artmıştır. Kontrol örneğine sentetik antioksidan veya kavun ekstraktı gibi antioksidan özellikli bir katkı yapılmadığı için TBA değerlerinin hızla artması beklenen bir sonuçtur. T-20 içeren örnekte TBA sayısının diğer örneklere kıyasla daha yavaş arttığı görülmüştür. Tüm örneklerin TBA sayısında ilk 3 günde önemli bir artış gözlemlenmemiş olup artış 3. günde başlamıştır. GAL-1 örneği TBA sayısının 12.

güne kadar arttığı ve sonra stabil kaldığı görülmüştür. T-20 ile stabilize edilen örnekte (T-20) 6. günden itibaren artışın hızlandığı tespit edilmiştir. T-40, T-60, T-80, su ve %80 etanol örneklerinde TBA sayısı yaklaşık olarak aynı hızla ilerlemiştir.

Sonuçlarda hem gallik asit hem de kavun ekstraktı içeren emülsiyonların (GAL-1) sadece kavun ekstraktı içeren emülsiyonlardan (su, %80 etanol, T-20, T-40, T-60, T-80) daha hızlı bir şekilde okside olduğu görülmüştür. Kavun kabuğu yüksek antioksidan kapasiteye sahiptir (Bkz. Şekil 4.3, 4.4). Emülsiyonlara eklenmesi onları oksidasyona karşı ciddi oranda korumuştur. Emülsiyonların geç okside olmasının bu durumdan kaynaklandığı düşünülmektedir.

45 °C sıcaklıkta depolanan örneklerde; kontrol örneğinde TBARS değeri oksidasyon süresinin artmasıyla hızla artmıştır. GAL-1 örneğinde TBARS değeri 10. güne kadar hızla artmış oksidasyonun ilerleyen kademelerinde önemli bir artış sergilemeden devam etmiştir. Hem 37 °C hem de 45 °C’de muhafaza edilen GAL-1 örneğinde diğer örneklerle (sadece kavun kabuğu ekstraktı eklenen örnekler) kıyasla TBARS değerinin hızla arttığı görülmüştür.

Skowrya ve diğ. (2014) tarafından yapılan çalışmada farklı konsantrasyonda peygamber süpürgesi ekstraktları kullanılarak %1 T-20 ile stabilize edilen emülsiyonlarda, ekstrakt içeren emülsiyonları pozitif kontrole (trolox) kıyasla TBARS sayısının daha yavaş bir şekilde arttığı bulunmuştur. Bu durumun ekstraktların içerdikleri fenolik bileşiklerden kaynaklanabileceği bildirilmiştir. Hem kavun kabuğu ekstraktı hem de antioksidan elenen emülsiyonların (GAL-1) hızlı okside olmasının örneğe eklenen sentetik antioksidan (gallik asit) ile kavun ekstraktının oluşturdukları antagonistik etkiden kaynaklandığı düşünülmektedir. GAL-2 örneğinde ise TBARS değeri diğer örneklerle kıyasla daha düşük bir hızla artmıştır. Dolayısıyla GAL-1 örneğinde görülen hızlı oksidasyon kavun kabuğundan kaynaklanmamaktadır. Bu sonuç GAL-1 örneğinde görülen TBARS değerinin hızla artışının gallik asit ile kavun ekstraktı arasında oluşan antagonistik etkiden kaynaklandığı sonucunu desteklemektedir. Su ve T-60 emülsiyonları TBARS sayısının diğer örneklerle kıyasla daha hızlı bir şekilde arttığı görülmüştür. Bu sonucun emülsiyonlara katılan su ve T-60 ekstraktlarının daha az antioksidan içermelerinden kaynaklanmış olabileceği düşünülmektedir. %80 etanol, T-20, T-40 ve T-80 emülsiyonlarında TBARS değerinin yaklaşık olarak aynı hızla arttığı görülmüştür. 37 °C ve 45 °C sıcaklıktaki örnekler kıyaslandığında; TBARS oluşum hızının sıcaklığın artmasıyla birlikte arttığı görülmüştür. Dimakou ve diğ. (2007) yaptıkları çalışmada

ayçiçeği yağı kullanılarak hazırlanan T-20 ile stabilize edilen emülsiyonlarda sıcaklığın artmasıyla birlikte TBARS değeri ve konjuge dien sayısında eşzamanlı bir artış olduğu bildirilmiştir. Elde edilen bu sonuç kullanılan yağın doymamış yağ aitlerince zengin olması ve dolayısıyla reaktant konsantrasyonunun oksidasyon üzerindeki etkisiyle ilişkilendirilmiştir.

Kavun kabuğu ekstraktlarının lipit oksidasyon hızını yavaşlattığı görölmüştür. Bu etkinin kavun kabuklarının fenolik ve karotenoidler gibi antioksidan bileşikler bakımından zengin içeriğe sahip olmasından kaynaklandığı düşünölmektedir. Çalışmada farklı YAM ile stabilize edilen örneklerin TBA sayısının oluşum hızında farklılık görölmüştür. Bu durumun emülsiyonlara katılan kavun kabuğu ekstraktlarında bulunan antioksidanların polaritesinden kaynaklandığı düşünölmektedir. Keten tohumu yağının oksidasyonu emülsiyon tipi ve antioksidan tipi gibi faktörlerden etkilenmektedir (Poyato ve diğ, 2013).

SONUÇ VE ÖNERİLER

Kavun, dünyada en çok tüketilen meyveler arasında yer almaktadır. Bu meyvenin tüketimi sonucu yüksek oranlarda kabuk ve tohum gibi yan ürünler meydana gelmektedir. Bu yan ürünler bazen hayvan yemi olarak kullanılmakta ancak çoğunlukla değerlendirilmeden atılmaktadır. Kavun kabuğu üzerine yapılan çalışmalarda; kavun kabuğunun mineral ve karbonhidrat gibi majör bileşenler yanında fenolik bileşenler, karotenoidler gibi birçok biyoaktif bileşikler için önemli bir kaynak olduğu belirtilmiştir. Kavun kabuğunda yüksek oranlarda β -karoten ve lutein gibi karotenoidler bulunmaktadır. Ayrıca yapılan çalışmalardan kavun kabuğunda gallik asit, 4-hidroksibenzoik asit gibi fenoliklerin yüksek oranlarda bulunduğu bilinmektedir. Kavun kabuklarının insan sağlığı üzerindeki yararlı etkileri içerdikleri biyoaktif bileşiklerden kaynaklanmaktadır.

Bitkisel materyalden biyoaktif bileşiklerin ekstraksiyonunda geleneksel solvent ekstraksiyonu yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu yöntemde kullanılan solventlerin toksisitesi kazanılan bileşenlerin gıdalarda kullanımını sınırlamaktadır. Yüzey aktif maddeler yapılarından dolayı su/yağ gibi birbiri ile karışmayan maddelerin birbiri içinde dağılımını sağlamaktadır. Bu özelliğinden yararlanılarak emülgatör olarak gıda sanayiinde yaygın olarak kullanılmaktadır.

Yüzey aktif maddelerin özelliklerinden yararlanılarak geliştirilen YAM destekli ekstraksiyon yöntemi; geleneksel yöntemlere kıyasla hem insan hem de çevre sağlığının hem de maliyeti açısından daha avantajlıdır. Yukarıda özetlenen nedenlerden dolayı çalışmamızda yüzey aktif madde destekli ekstraksiyon yöntemi tercih edilmiştir. Bu amaçla; YAM kullanılarak 3 farklı kavun kabuğundan ekstraktlar hazırlanmıştır. Hazırlanan ekstraktların toplam fenolik ve toplam karotenoid içerikleri, toplam antioksidan aktiviteleri, HPLC ile karotenoidler ve fenolikleri analizlenmiştir. Ayrıca hazırlanan ekstraktlar kullanılarak emülsiyonlar hazırlanarak farklı sıcaklıklarda depolanmış, oksidatif stabilite testleri (PV, TBARS) yapılmıştır.

Bu çalışma kapsamında aşağıda özetlenen sonuçlar elde edilmiştir;

- Çalışmada; farklı solventlerin fenolik kazanımı üzerine etkisi araştırılmıştır ve %80 etanolun en yüksek verime sahip olduğu bildirilmiştir. Ayrıca YAM'nin farklı

konsantrasyonlarının fenoliklerin ve antioksidanların kazanımı üzerine etkisi araştırılmıştır ve %1 konsantrasyonunun ideal YAM konsantrasyonu olduğu belirlenmiştir.

- Hazırlanan ekstraktlar arasında en yüksek toplam fenolik içerik K-1'in T-40 ekstraktında, en yüksek toplam karotenoid madde miktarı K-2'nin kontrol (etanol/hekzan) ekstraktında ve en yüksek antioksidan kapasite K-1'in %80 etanol ekstraktında görülmüştür.
- Çalışmada YAM kullanımı toplam fenolik, toplam karotenoid kazanımı ve antioksidan kapasite açısından kontrol (%80 etanol, etanol/hekzan) örneğine yakın sonuçlar vermiştir.
- Toplam fenolik madde sonuçlarını desteklemek amacıyla HPLC kromatogramları alınmış ve sonuçta YAM'lerin fenoliklerin kazanımı üzerine olumlu etkiye sahip olduğu tespit edilmiştir.
- Çalışmada YAM ile hazırlanan ekstraktlar kullanılarak farklı emülsiyonlar oluşturulmuştur ve hazırlanan emülsiyonlar farklı sıcaklıklarda depolanarak oksidatif stabilitesi PV ve TBARS analizleri ile belirlenmiştir.
- PV analiz sonuçlarından, oksidasyon süresinin ilerlemesiyle PV değerinin sadece kontrol örneğinde (ekstraktın eklenmediği emülsiyon) arttığı tespit edilmiştir.
- Kavun kabuğu ekstraktı katılan örneklerde PV değerinin artmamasının kavun kabuğu içerisinde bir ajandan kaynaklandığı belirlenmiştir.
- TBARS sonuçlarından, oksidasyon süresinin ilerlemesiyle ikincil oksidasyon ürünlerinin zamanla arttığı tespit edilmiştir.
- Oksidasyona bırakılan örneklerin antioksidatif kapasitelerinin değişiminin içerdikleri antioksidanların zamanla azalmasından kaynaklandığı belirlenmiştir.
- Oksidatif testler sonucu, kavun kabuğunun lipit oksidasyon hızını yavaşlattığı belirlenmiştir.

Kavunun tüketimiyle ortaya çıkan kabuklar insan sağlığı için yararlı biyoaktif bileşenler için zengin bir kaynak teşkil etmektedir. Benzer meyve ve sebze işleme atıklarından insan sağlığı açısından risk teşkil etmeyen YAM kullanılarak biyoaktif bileşenlerin elde edilmesi ve gıdalarda kullanılması mümkün olmaktadır. Bu şekilde çevre kirliliğine neden olan atıkların ve geleneksel yöntemde kullanılan organik solventlerin azaltılması sağlanabilir. Bu çalışma kapsamında elde edilen sonuçların daha geniş bir

şekilde araştırılması durumunda kavun kabuklarının daha etkin bir şekilde değerlendirilmesi ve katma değerli ürünlerin eldesi mümkün olacaktır.



KAYNAKÇA

- Aflaki, N.** (2012). Optimization of Carotenoid Extraction in Peel and Flesh of Cantaloupe (Cucumis Melo L.), With Ethanol Solvent (MSc. thesis). Laval University, Canada.
- Ağgöl, A. G.** (2017). Zeytin Yaprağı Etil Alkol Ekstresi Ve Bundan İzole Edilen Oleuropeinin Emülsiyon Formülasyonlarının Diyabetik Ratlar Üzerine Etkilerinin İncelenmesi (Doktora tezi). Atatürk Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Akalın, E. B.** (2016). Berrak Kayısı Suyu Eldesinde Beta-Karoten Kazanımının Arttırılması (Yüksek lisans tezi). İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Malatya.
- Al-Sayed, H. M. A., & Ahmed, A. R.** (2013). Utilization of watermelon rinds and sharlyn melon peels as a natural source of dietary fiber and antioxidants in cake. *Annals of Agricultural Sciences*, 58 (1), 83–95. <https://doi.org/10.1016/j.aos.2013.01.012>
- Amengual.** (2019). Bioactive properties of carotenoids in human health. *Nutrients*, 11 (10), 2388. <https://doi.org/10.3390/nu11102388>
- Amorim-Carrilho, K. T., Cepeda, A., Fente, C., & Regal, P.** (2014). Review of methods for analysis of carotenoids. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, 56, 49–73. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2013.12.011>
- Atak, E. & Uslu, M. E.** (2018). Fenolik bileşikler, ekstraksiyon metotları ve analiz yöntemleri. *Soma Meslek Yüksekokulu Teknik Bilimler Dergisi*, 3 (27), 39–48.
- Azmir, J., Zaidul, I. S. M., Rahman, M. M., Sharif, K. M., Mohamed, A., Sahena, F., Jahurul, M. H. A., Ghafoor, K., Norulaini, N. A. N., & Omar, A. K. M.** (2013). Techniques for extraction of bioactive compounds from plant materials: A review. *Journal of Food Engineering*, 117 (4), 426–436. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2013.01.014>
- Baran, M. F. & Gökdoğan, O.** (2014). Energy input-output analysis in watermelon and melon production: A case study for Kırklareli Province. *Anadolu Journal of Agricultural Sciences*, 29 (3), 217. <https://doi.org/10.7161/anajas.2014.29.3.217-224>
- Barchan, A., Bakkali, M., Arakrak, A., Pagán, R., & Laglaoui, A.** (2014). The effects of solvents polarity on the phenolic contents and antioxidant activity of three Mentha species extracts. *International Journal of Current Microbiology and Applied Sciences*, 3 (11), 399–412.
- Bartley, G. E. & Scolnik, P. A.** (1995). Plant carotenoids: Pigments for photoprotection, visual attraction, and human health. *Plant Cell*, 7 (7), 1027–1038. American Society of Plant Biologists. <https://doi.org/10.1105/tpc.7.7.1027>

- Baştürk, A. & Tabar, B.** (2018). Effects of different herbal extracts on oxidative stability of sunflower oil. *Gıda / The Journal of Food*, 43 (2), 333–346. <https://doi.org/10.15237/gida.gd17115>
- Benmeziiane, A., Boulekbache-Makhlouf, L., Mapelli-Brahm, P., Khaled Khodja, N., Remini, H., Madani, K., & Meléndez-Martínez, A. J.** (2018). Extraction of carotenoids from cantaloupe waste and determination of its mineral composition. *Food Research International*, 111, 391–398. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2018.05.044>
- Biesalski, H. K., Dragsted, L. O., Elmadfa, I., Grossklaus, R., Müller, M., Schrenk, D., Walter, P., & Weber, P.** (2009). Bioactive compounds: Definition and assessment of activity. *Nutrition*, 25 (11–12), 1202–1205. <https://doi.org/10.1016/j.nut.2009.04.023>
- Bioactive Compound - An Overview | ScienceDirect Topics.** (n.d.). Retrieved March 11, 2021, from <https://www.sciencedirect.com/topics/agricultural-and-biological-sciences/bioactive-compound>
- Blakeney, M.** (2011). Food loss and food waste: Causes and solutions. *Food Loss and Food Waste: Causes and Solutions*. Retrieved March 11, 2021, from <https://doi.org/10.4337/9781788975391>
- Bondet, V., Brand-Williams, W., & Berset, C.** (1997). Kinetics and mechanisms of antioxidant activity using the DPPH• free radical method. *LWT - Food Science and Technology*, 30 (6), 609–615. <https://doi.org/10.1006/fstl.1997.0240>
- Bourgou, S., Ksouri, R., Bellile, A., Skandrani, I., Falleh, H., & Marzouk, B.** (2008). Phenolic composition and biological activities of Tunisian *Nigella sativa* L. shoots and roots. *Comptes Rendus - Biologies*, 331 (1), 48–55. <https://doi.org/10.1016/j.crv.2007.11.001>
- Büyüktuncel, E.** (2013). Main spectrophotometric methods for the determination of total phenolic content and antioxidant capacity. *Marmara Pharmaceutical Journal*, 17 (2), 93–103. <https://doi.org/10.12991/201317377>
- Cemeroğlu, B.** (2016). *Meyve ve sebze işleme teknolojisi-1* (6th ed.). AC Yayınevi.
- Chatzilezarou, A., Katsoyannos, E., Gortzi, O., Lalas, S., Paraskevopoulos, Y., Dourtoglou, E., & Tsaknis, J.** (2010). Removal of polyphenols from wine sludge using cloud point extraction. *Journal of the Air and Waste Management Association*, 60 (4), 454–459. <https://doi.org/10.3155/1047-3289.60.4.454>
- Choe, E., & Min, D. B.** (2006). Mechanisms and factors for edible oil oxidation. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 5 (4), 169–186. <https://doi.org/10.1111/j.1541-4337.2006.00009.x>
- Cortés-Rojas, D. F., Souza, C. R. F., & Oliveira, W. P.** (2015). Surfactant mediated extraction of antioxidants from *syzygium aromaticum*. *Separation Science and Technology*, 50 (2), 207–213. <https://doi.org/10.1080/01496395.2014.952305>
- da Silva, A. C., & Jorge, N.** (2014). Bioactive compounds of the lipid fractions of agro-industrial waste. *Food Research International*, 66, 493–500. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2014.10.025>

- Dai, J., & Mumper, R. J.** (2010). Plant phenolics: extraction, analysis and their antioxidant and anticancer properties. *Molecules*, 15 (10), 7313–7352. <https://doi.org/10.3390/molecules15107313>
- Dimakou, C. P., Kiokias, S. N., Tsaprouni, I. V., & Oreopoulou, V.** (2007). Effect of processing and storage parameters on the oxidative deterioration of oil-in-water emulsions. *Food Biophysics*, 2 (1), 38–45. <https://doi.org/10.1007/s11483-007-9027-6>
- Duda-Chodak, A., & Tarko, T.** (2007). Antioxidant properties of different fruit seeds and peels. *ACTA Acta Sci. Pol., Technol. Aliment*, 6 (3), 29–36.
- Durmaz, G.** (2008). Kayısı Çekirdeği Yağının Oksidatif Stabilitesi ve Antioksidan Özelliklerinin Araştırılması (Doktora tezi). İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Malatya.
- Eşiyok, D., Kadri Bozokalfa, M., & Boztok, K.** (2005). Bazı kavun (*Cucumis melo* L.) çeşitlerinin verim ve kalite özelliklerinin belirlenmesi. *Ege Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 42 (1), 25–33.
- Ezz El-Din Ibrahim, M.** (2016). Phenolic content and antioxidant activity of cantaloupe (*Cucumis melo* var. *cantalupensis*) and food application. *International Journal of Nutrition and Food Sciences*, 5 (1), 16–24.
- FAOSTAT.** (n.d.). Retrieved February 14, 2021, from <http://www.fao.org/faostat/en/#data/QC>
- Frankel, E. N., Huang, S. W., Kanner, J., & German, J. B.** (1994). Interfacial phenomena in the evaluation of antioxidants: Bulk oils vs emulsions. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 42 (5), 1054–1059. <https://doi.org/10.1021/jf00041a001>
- Fuller, G. T., Considine, T., MacGibbon, A., Golding, M., & Matia-Merino, L.** (2018). Effect of tween emulsifiers on the shear stability of partially crystalline oil-in-water emulsions stabilized by sodium caseinate. *Food Biophysics*, 13 (1), 80–90. <https://doi.org/10.1007/s11483-017-9514-3>
- Fundo, J. F., Miller, F. A., Garcia, E., Santos, J. R., Silva, C. L. M., & Brandão, T. R. S.** (2018). Physicochemical characteristics, bioactive compounds and antioxidant activity in juice, pulp, peel and seeds of Cantaloupe melon. *Journal of Food Measurement and Characterization*, 12 (1), 292–300. <https://doi.org/10.1007/s11694-017-9640-0>
- Gharibzahedi, S. M. T., & Jafari, S. M.** (2017). The importance of minerals in human nutrition: Bioavailability, food fortification, processing effects and nanoencapsulation. *Trends in Food Science and Technology*, 62, 119–132. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2017.02.017>
- Goulas, V., & Manganaris, G. A.** (2012). Exploring the phytochemical content and the antioxidant potential of Citrus fruits grown in Cyprus. *Food Chemistry*, 131 (1), 39–47. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2011.08.007>
- Guillén-Sans, R., & Guzmán-Chozas, M.** (1998). The thiobarbituric acid (TBA) reaction in foods: A review. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 38 (4), 315–350. <https://doi.org/10.1080/10408699891274228>
- Gülçin, I.** (2012). Antioxidant activity of food constituents: An overview. *Archives of Toxicology*, 86 (3), 345–391. <https://doi.org/10.1007/s00204-011-0774-2>

- Güngör, Ö., Zungur, A., Koç, M., Kaymak-Ertekin, F., Üniversitesi, E., Fakültesi, M., Mühendisliği Bölümü, G., Tarihi, G., & Sorumlu Yazar, Y.** (2013). Emülsiyonların özellikleri ve emülsifikasyon koşullarının aroma ve yağların mikroenkapsülasyonu üzerine etkisi. *Akademik Gıda* 11 (2), 116-124.
- Güzel, M., & Akpınar, Ö.** (2019). Meyve ve sebze kabuklarının fitokimyasal ve antioksidan özelliklerinin incelenmesi. *Gümüşhane Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 9 (4), 768-780. <https://doi.org/10.17714/gumusfenbil.542458>
- Hart, D. J., & Scott, K. J.** (1995). Development and evaluation of an HPLC method for the analysis of carotenoids in foods, and the measurement of the carotenoid content of vegetables and fruits commonly consumed in the UK. *Food Chemistry*, 54 (1), 101-111. [https://doi.org/10.1016/0308-8146\(95\)92669-B](https://doi.org/10.1016/0308-8146(95)92669-B)
- Heim, K. E., Tagliaferro, A. R., & Bobilya, D. J.** (2002). Flavonoid antioxidants: Chemistry, metabolism and structure-activity relationships. *Journal of Nutritional Biochemistry*, 13 (10), 572-584. [https://doi.org/10.1016/S0955-2863\(02\)00208-5](https://doi.org/10.1016/S0955-2863(02)00208-5)
- Hejri, A., Khosravi, A., Gharanjig, K., & Hejazi, M.** (2013). Optimisation of the formulation of β -carotene loaded nanostructured lipid carriers prepared by solvent diffusion method. *Food Chemistry*, 141 (1), 117-123. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2013.02.080>
- Hoque, M. M. & Iqbal, A.** (n.d.). Drying of watermelon rind and development of cakes from rind powder. *International Journal of Novel Research in Life Sciences*, 2. Retrieved February 16, 2021, from www.noveltyjournals.com
- Huber, G. M., Vasantha Rupasinghe, H. P., & Shahidi, F.** (2009). Inhibition of oxidation of omega-3 polyunsaturated fatty acids and fish oil by quercetin glycosides. *Food Chemistry*, 117 (2), 290-295. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2009.04.007>
- Ismail, H. I., Chan, K. W., Mariod, A. A., & Ismail, M.** (2010a). Phenolic content and antioxidant activity of cantaloupe (cucumis melo) methanolic extracts. *Food Chemistry*, 119 (2), 643-647. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2009.07.023>
- Jing, C., Qun, X., & Rohrer, J.** (n.d.). HPLC separation of all-trans- β -carotene and its iodine-induced isomers using a C30 column. *Thermo Scientific*, 2-6. Retrieved April 8, 2022, <https://static.thermoscientific.com/images/D21011~.pdf>
- Kadioglu, S. I., Phan, T. T., & Sabatini, D. A.** (2011). Surfactant-based oil extraction of corn germ. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 88 (6), 863-869. <https://doi.org/10.1007/s11746-010-1719-2>
- Kantar, N. K.** (2019). Kızılıçık meyvesinden (Cornus mas) ohmik destekli mikrodalga ve ultrasonik yöntemleri ile fenolik bileşiklerin ekstraksiyonu. Ankara university (Doktora tezi). Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Kargar, M.** (2014). Emulsion design for protection of chemically sensitive bioactive ingredients.
- Khoddami, A., Wilkes, M., & Roberts, T.** (2013). Techniques for analysis of plant

- phenolic compounds. *Molecules*, 18 (2), 2328–2375. <https://doi.org/10.3390/molecules18022328>
- Kirkbride, J. H.** (1993). *Biosystematic Monograph of the Genus Cucumis (Cucurbitaceae): Botanical Identification of Cucumbers and Melons*. North Carolina: Parkway Publishers.
- Kopec, R. E., Cooperstone, J. L., Cichon, M. J., & Schwartz, S. J.** (2012). Analysis methods of carotenoids. *Analysis of Antioxidant-Rich Phytochemicals*, 105–148. doi:10.1002/9781118229378.ch4
- Kurt, Ö. & El, S.** (2011). Biyoaktif bir gıda bileşeni l-karnitin: beslenme ve sağlık açısından önemi ve biyoyararlılığı. *TÜBAV Bilim Dergisi*, 4 (2), 97-102.
- Laur, L. M., & Tian, L.** (2011). Provitamin A and vitamin C contents in selected California-grown cantaloupe and honeydew melons and imported melons. *Journal of Food Composition and Analysis*, 24 (2), 194–201. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2010.07.009>
- Lim, Y. Y., Lim, T. T., & Tee, J. J.** (2006). Antioxidant properties of guava fruit : comparison with some local fruits. *Sunway Academic Journal*, 3, 9-20
- Lin, C. H., & Chen, B. H.** (2003). Determination of carotenoids in tomato juice by liquid chromatography. *Journal of Chromatography A*, 1012 (1), 103–109. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(03\)01138-5](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(03)01138-5)
- Magda, R. A., Awad, A. M. & Selim, K. A.** (2008). Evaluation of mandarin and navel orange peels as natural sources of antioxidant in biscuits. *Alex. J. Fd. Sci. & Technol, Special Volume Conference*. https://ajfs.journals.ekb.eg/jufile?ar_sfile=56769
- Mallek-Ayadi, S., Bahloul, N., & Kechaou, N.** (2017). Characterization, phenolic compounds and functional properties of Cucumis melo L. peels. *Food Chemistry*, 221, 1691–1697. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.10.117>
- Maynard, D. & Maynard, D.** (2008). *Cucumbers, melons, and watermelons*. Cambridge: Cambridge University Press.
- McClements, D. J.** (2011). Edible nanoemulsions: Fabrication, properties, and functional performance. *Soft Matter*, 7 (6), 2297–2316. <https://doi.org/10.1039/c0sm00549e>
- McClements, D. J., & Rao, J.** (2011). Food-grade nanoemulsions: Formulation, fabrication, properties, performance, biological fate, and potential toxicity. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 51 (4), 285–330. <https://doi.org/10.1080/10408398.2011.559558>
- Morais, D. R., Rotta, E. M., Sargi, S. C., Bonafe, E. G., Suzuki, R. M., Souza, N. E., Matsushita, M., & Visentainer, J. V.** (2017). Proximate composition, mineral contents and fatty acid composition of the different parts and dried peels of tropical fruits cultivated in Brazil. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 28 (2), 308–318. <https://doi.org/10.5935/0103-5053.20160178>
- Morais, D. R., Rotta, E. M., Sargi, S. C., Schmidt, E. M., Bonafe, E. G., Eberlin, M. N., Sawaya, A. C. H. F., & Visentainer, J. V.** (2015). Antioxidant activity, phenolics and UPLC-ESI(-)-MS of extracts from different tropical fruits

- parts and processed peels. *Food Research International*, 77, 392–399. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2015.08.036>
- Naczek, M., & Shahidi, F.** (2004). Extraction and analysis of phenolics in food. *Journal of Chromatography A*, 1054, 1–2, 95–111. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2004.08.059>
- Naksuk, A., Sabatini, D. A., & Tongcumpou, C.** (2009). Microemulsion-based palm kernel oil extraction using mixed surfactant solutions. *Industrial Crops and Products*, 30 (2), 194–198. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2009.03.008>
- Namitha, K. K., & Negi, P. S.** (2010). Chemistry and biotechnology of carotenoids. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 50 (8), 728–760. <https://doi.org/10.1080/10408398.2010.499811>
- Nissim Garti, A.-Y.** (2012). *Nanotechnologies for Solubilization and Delivery in Foods, Cosmetics and Pharmaceuticals*. DEStech Publications, Inc.
- Nizamlioğlu, N. M., & Nas, S.** (2010). Meyve ve sebzelerde bulunan fenolik bileşikler; yapıları ve önemleri. *Elektronik*, 2010 (1), 20–35.
- Okino Delgado, C. H., & Fleuri, L. F.** (2016). Orange and mango by-products: Agro-industrial waste as source of bioactive compounds and botanical versus commercial description—A review. *Food Reviews International*, 32 (1), 1–14. <https://doi.org/10.1080/87559129.2015.1041183>
- Papaioannou, E. H., & Karabelas, A. J.** (2012). Lycopene recovery from tomato peel under mild conditions assisted by enzymatic pre-treatment and non-ionic surfactants. *Acta Biochimica Polonica*, 59 (1), 71–74. https://doi.org/10.18388/abp.2012_2174
- Peshawar, Nauman Ahamad, M., Saleemullah, M., Ullah Shah, H., Khalil, I. A., & Saljoqi, A.** (2007). Determination of carotene content in fresh vegetables using high performance liquid chromatography. *Sarhad J. Agric.*, 23 (3), 767–770.
- Pitrat, M., Chauvet, M., & Foury, C.** (1999). Diversity, history and production of cultivated cucurbits. *Acta Horticulturae*, 492, 21–28. <https://doi.org/10.17660/ActaHortic.1999.492.1>
- Poyato, C., Navarro-Blasco, I., Calvo, M. I., Caverro, R. Y., Astiasarán, I., & Ansorena, D.** (2013). Oxidative stability of O/W and W/O/W emulsions: Effect of lipid composition and antioxidant polarity. *Food Research International*, 51 (1), 132–140. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2012.11.032>
- Raji, Z., Khodaiyan, F., Rezaei, K., Kiani, H., & Hosseini, S. S.** (2017). Extraction optimization and physicochemical properties of pectin from melon peel. *International Journal of Biological Macromolecules*, 98, 709–716. doi: 10.1016/j.ijbiomac.2017.01.146
- Rao, A. V., & Rao, L. G.** (2007). Carotenoids and human health. *Pharmacological Research*, 55 (3), 207–216. <https://doi.org/10.1016/j.phrs.2007.01.012>
- Re, R., Pellegrini, N., Proteggente, A., Pannala, A., Yang, M., & Rice-Evans, C.** (1999). Antioxidant activity applying an improved ABTS radical cation decolorization assay. *Free Radical Biology and Medicine*, 26 (9–10), 1231–1237. [https://doi.org/10.1016/S0891-5849\(98\)00315-3](https://doi.org/10.1016/S0891-5849(98)00315-3)

- Rodriguez-Amaya, D.** (1999). *A Guide to Carotenoid Analysis in Foods*.
- Rodríguez-Meizoso, I., Marin, F. R., Herrero, M., Señorans, F. J., Reglero, G., Cifuentes, A., & Ibáñez, E.** (2006). Subcritical water extraction of nutraceuticals with antioxidant activity from oregano. Chemical and functional characterization. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 41 (5), 1560–1565. <https://doi.org/10.1016/j.jpba.2006.01.018>
- Rodríguez-Pérez, C., Quirantes-Piné, R., Fernández-Gutiérrez, A., & Segura-Carretero, A.** (2013). Comparative characterization of phenolic and other polar compounds in Spanish melon cultivars by using high-performance liquid chromatography coupled to electrospray ionization quadrupole-time of flight mass spectrometry. *Food Research International*, 54 (2), 1519–1527. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2013.09.011>
- Rolim, P. M., Fidelis, G. P., Padilha, C. E. A., Santos, E. S., Rocha, H. A. O., & Macedo, G. R.** (2018). Phenolic profile and antioxidant activity from peels and seeds of melon (*Cucumis melo* L. var. *reticulatus*) and their antiproliferative effect in cancer cells. *Brazilian Journal of Medical and Biological Research*, 51 (4). <https://doi.org/10.1590/1414-431x20176069>
- Saberi, A. H., Fang, Y., & McClements, D. J.** (2013). Fabrication of vitamin E-enriched nanoemulsions: Factors affecting particle size using spontaneous emulsification. *Journal of Colloid and Interface Science*, 391 (1), 95–102. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2012.08.069>
- Saini, R. K., & Keum, Y. S.** (2018). Carotenoid extraction methods: A review of recent developments. *Food Chemistry*, 240, 90–103. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.07.099>
- Saldamli, İ.** (2014). *Gıda kimyası* (4. bs.). Ankara: Haccetepe Üniversitesi Yayınları.
- Shahidi, F., & Zhong, Y.** (2015). Measurement of antioxidant activity. *Journal of Functional Foods*, 18, 757–781. <https://doi.org/10.1016/j.jff.2015.01.047>
- Sharma, S., Kori, S., & Parmar, A.** (2015). Surfactant mediated extraction of total phenolic contents (TPC) and antioxidants from fruits juices. *Food Chemistry*, 185, 284–288. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.03.106>
- Skrypnik, L., & Novikova, A.** (2020). Response surface modeling and optimization of polyphenols extraction from apple pomace based on nonionic emulsifiers. *Agronomy*, 10 (1), 92. <https://doi.org/10.3390/agronomy10010092>
- Spernath, A., Yaghmur, A., Aserin, A., Hoffman, R. E., & Garti, N.** (2002). Food-grade microemulsions based on nonionic emulsifiers: Media to enhance lycopene solubilization. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50 (23), 6917–6922. <https://doi.org/10.1021/jf025762n>
- Stajčić, S., Četković, G., Čanadanović-Brunet, J., Djile s, S., Mandić, A., & Četojević-Simin, D.** (2015). Tomato waste: Carotenoids content, antioxidant and cell growth activities. *Food Chemistry*, 172, 225–232. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.09.069>
- Strati, I. F., & Oreopoulou, V.** (2011). Process optimisation for recovery of carotenoids from tomato waste. *Food Chemistry*, 129 (3), 747–752. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2011.05.015>
- Suliga, J., & Śliwa, P.** (2017). Micellar-mediated extraction of green tea containing

- Chrysanthemum morifolium flowers. *Science, Technology and Innovation*, 1 (1), 49–52. <https://doi.org/10.5604/01.3001.0010.7557>
- Tekellioğlu, K.** (2016). Portakal Kabuğu Karotenoidlerinin Su ile Ekstraksiyonu (Yüksek lisans tezi). İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Malatya.
- Telli, A. E., & Doğruer, Y.** (2014). Keçi sütünde biyoaktif bileşenler. *Animal Health Prod and Hyg*, 3 (1), 264-271.
- Toledo, N. M. V., Mondoni, J., Harada-Paderno, S. S., Vela-Paredes, R. S., Berni, P. R. A., Selani, M. M., & Canniatti-Brazaca, S. G.** (2019). Characterization of apple, pineapple, and melon by-products and their application in cookie formulations as an alternative to enhance the antioxidant capacity. *Journal of Food Processing and Preservation*, 43 (9), e14100. <https://doi.org/10.1111/jfpp.14100>
- Tuberoso, C. I. G., & Orrù, C. D.** (2008). Phenolic compounds in food. *Progress in Food Chemistry* (pp. 1–45). Nova Science Publishers, Inc. <https://doi.org/10.1021/bk-1992-0507.ch001>
- Uluata, S., McClements, D. J., & Decker, E. A.** (2015a). How the multiple antioxidant properties of ascorbic acid affect lipid oxidation in oil-in-water emulsions. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 63 (6), 1819–1824. <https://doi.org/10.1021/jf5053942>
- Uluata, S., McClements, D. J., & Decker, E. A.** (2015b). Physical stability, autoxidation, and photosensitized oxidation of ω -3 oils in nanoemulsions prepared with natural and synthetic surfactants. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 63 (42), 9333–9340. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.5b03572>
- Vella, F. M., Cautela, D., & Laratta, B.** (2019). Characterization of polyphenolic compounds in cantaloupe melon by-products. *Foods*, 8 (6). <https://doi.org/10.3390/foods8060196>
- Waraho, T., Mcclements, D. J., & Decker, E. A.** (2011). Mechanisms of lipid oxidation in food dispersions. *Trends in Food Science and Technology*, 22 (1), 3–13. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2010.11.003>
- Yağcı, S., Altan, A., Göğüş, F., & Maskan, M.** (2006). Gıda atıklarının alternatif kullanım alanları. *Türkiye 9. Gıda Kongresi 1* (ss. 499–502).
- Yaralı, E.** (2017). Meyve ve sebze teknolojisi-1. Erişim: 08 Nisan 2022, <https://www.foodelphi.com/meyve-ve-sebze-teknolojisi-1-dr-engin-yarali/>
- Yildirim, A., Mavi, A., & Kara, A. A.** (2001). Determination of antioxidant and antimicrobial activities of rumex crispus L. extracts. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 49 (8), 4083–4089. <https://doi.org/10.1021/jf0103572>
- Yılmaz, A.** (2019). Keten tohumu yağının oksidatif stabilitesinin mikroemülsiyeye polar antioksidanlarla artırılması (Yüksek lisans tezi). İnönü üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Malatya.

EKLER

EK A: Çizelgeler

Çizelge A.1: 37 °C sıcaklıkta saklanan emülsiyonların oksidasyon süresince PV değerindeki değişimin istatistiksel sonuçları.

Örnek	0. Gün	1. Gün	3. Gün	6. Gün	9. Gün	12. Gün	15. Gün
Kontrol	0,328±0,053 ^{f,AB}	0,395±0,015 ^{f,A}	0,855±0,023 ^{e,A}	2,262±0,132 ^{d,A}	4,330±0,019 ^{c,A}	5,506±0,035 ^{b,A}	5,808±0,065 ^{a,A}
Su	0,280±0,006 ^{c,A}	0,267±0,008 ^{c,BC}	0,271±0,017 ^{c,C}	0,334±0,029 ^{bc,BC}	0,246±0,034 ^{c,BCD}	0,441±0,134 ^{a,C}	0,410±0,029 ^{ab,B}
%80 Etanol	0,378±0,057 ^{b,AB}	0,279±0,041 ^{c,BCD}	0,274±0,005 ^{c,CD}	0,274±0,011 ^{c,BC}	0,238±0,000 ^{c,BC}	0,301±0,034 ^{bc,B}	0,467±0,105 ^{a,BC}
T-20	0,274±0,012 ^{b,B}	0,246±0,006 ^{c,D}	0,259±0,021 ^{bc,CD}	0,262±0,014 ^{bc,BC}	0,214±0,006 ^{d,CD}	0,247±0,009 ^{c,C}	0,360±0,003 ^{a,BC}
T-40	0,155±0,119 ^{c,C}	0,296±0,010 ^{ab,B}	0,313±0,011 ^{a,B}	0,270±0,033 ^{ab,BC}	0,199±0,009 ^{bc,D}	0,244±0,017 ^{abc,C}	0,306±0,052 ^{a,C}
T-60	0,280±0,015 ^{b,AB}	0,247±0,011 ^{bc,D}	0,235±0,000 ^{c,D}	0,343±0,000 ^{a,B}	0,242±0,042 ^{bc,BC}	0,248±0,038 ^{bc,C}	0,368±0,011 ^{a,BC}
T-80	0,348±0,011 ^{b,AB}	0,262±0,010 ^{cd,CD}	0,244±0,011 ^{d,CD}	0,241±0,012 ^{d,C}	0,258±0,002 ^{cd,B}	0,307±0,051 ^{bc,C}	0,424±0,052 ^{a,B}
GAL-1	0,269±0,006 ^{bcd,B}	0,235±0,006 ^{bcd,D}	0,328±0,042 ^{b,B}	0,262±0,005 ^{bcd,BC}	0,212±0,017 ^{d,CD}	0,311±0,063 ^{bc,C}	0,438±0,077 ^{a,B}

Çizelgeler, hazırlanan emülsiyonların üç tekrarı olacak şekilde ortalamasıdır (n=3). Büyük harflerle gösterilen indisler aynı sütündeki, küçük harflerle gösterilen indisler aynı satırda verilen ortalamaların istatistiksel grubunu göstermektedir (P>0,05).

Çizelge A.2: 45 °C sıcaklıkta saklanan emülsiyonların oksidasyon süresince PV değeriindeki değişimin istatistiksel sonuçları.

Örnek	0. Gün	1. Gün	3. Gün	6. Gün	9. Gün	12. Gün	15. Gün	18. Gün	21. Gün	24. Gün
Kontrol	0,245±0,003 ^{a,B}	0,414±0,011 ^a	0,722±0,003 ^{b,A}	2,134±0,000 ^{b,A}	3,333±0,011 ^{c,A}	3,695±0,009 ^{e,A}	3,878±0,061 ^{d,A}	4,002±0,010 ^{c,A}	4,490±0,000 ^{b,A}	4,956±0,068 ^{a,A}
Su	0,237±0,006 ^{f,B}	0,259±0,013 ^{e,C}	0,237±0,006 ^{f,D}	0,422±0,015 ^{b,C}	0,303±0,010 ^{d,E}	0,366±0,005 ^{c,F}	0,433±0,008 ^{a,b,D}	0,440±0,007 ^{a,D}	0,434±0,007 ^{ab,D}	0,437±0,002 ^{ab,D}
%80 etanol	0,150±0,016 ^{g,E}	0,202±0,007 ^{f,E}	0,251±0,003 ^{a,D}	0,307±0,002 ^{d,D}	0,380±0,002 ^{c,D}	0,384±0,015 ^{c,F}	0,454±0,004 ^{a,D}	0,439±0,002 ^{ab,D}	0,439±0,010 ^{ab,D}	0,432±0,011 ^{b,D}
T-20	0,180±0,012 ^{g,D}	0,197±0,007 ^{f,E}	0,194±0,005 ^{g,D}	0,213±0,003 ^{e,F}	0,229±0,002 ^{d,G}	0,404±0,002 ^{a,D,E}	0,341±0,006 ^{c,E}	0,366±0,017 ^{b,E}	0,420±0,008 ^{a,D}	0,413±0,012 ^{a,D}
T-40	0,159±0,012 ^{h,D,E}	0,231±0,004 ^{g,D}	0,321±0,016 ^{f,C}	0,437±0,015 ^{d,C}	0,412±0,006 ^{d,C}	0,510±0,011 ^{a,C}	0,460±0,017 ^{b,c,D}	0,464±0,009 ^{b,D}	0,442±0,005 ^{cd,D}	0,424±0,004 ^{de,D}
T-60	0,206±0,017 ^{d,C}	0,245±0,009 ^{d,CD}	0,320±0,103 ^{c,C}	0,437±0,015 ^{b,C}	0,412±0,006 ^{b,C}	0,510±0,011 ^{a,C}	0,564±0,009 ^{a,C}	0,557±0,017 ^{a,C}	0,526±0,036 ^{a,C}	0,517±0,019 ^{a,C}
T-80	0,211±0,005 ^{cd,C}	0,196±0,007 ^{d,E}	0,193±0,006 ^{d,D}	0,225±0,011 ^{c,E,F}	0,217±0,027 ^{cd,G}	0,337±0,009 ^{a,G}	0,309±0,012 ^{b,E}	0,311±0,017 ^{ab,F}	0,330±0,008 ^{ab,E}	0,321±0,022 ^{ab,E}
GAL-2	0,316±0,030 ^{a,B}	0,367±0,007 ^{b,B}	0,512±0,003 ^{g,B}	1,310±0,004 ^{f,B}	1,764±0,004 ^{e,B}	2,972±0,017 ^{d,B}	2,979±0,006 ^{d,B}	3,024±0,035 ^{c,B}	3,460±0,013 ^{b,B}	3,659±0,011 ^{a,B}
GAL-1	0,320±0,009 ^{c,A}	0,248±0,008 ^{e,C}	0,236±0,001 ^{de,D}	0,242±0,013 ^{e,E}	0,264±0,016 ^{d,F}	0,411±0,024 ^{b,D}	0,434±0,005 ^{a,D}	0,437±0,004 ^{a,D}	0,441±0,000 ^{a,D}	0,445±0,014 ^{a,D}

Çizelgeler, hazırlanan emülsiyonların üç tekrarı olacak şekilde ortalamasıdır (n=3). Büyük harflerle gösterilen indisler aynı sütündeki, küçük harflerle gösterilen indisler aynı satırda verilen ortalamaların istatistiksel grubunu göstermektedir (P>0,05).

Çizelge A.3: 37 °C sıcaklıkta saklanan emülsiyonların oksidasyon süresince TBARS değerindeki değişimin istatistiksel sonuçları.

Örnek	0. Gün	1. Gün	3. Gün	6. Gün	9. Gün	12. GÜN	15. Gün
Kontrol	2,387±0,222 ^{d,AB}	4,128±0,035 ^{d,A}	12,974±2,845 ^{c,A}	37±5,774 ^{b,A}	40,567±0,229 ^{a,A}	41,205±0,257 ^{a,A}	41,1980,291 ^{a,A}
Su	3,032±1,200 ^{cd,A}	1,859±0,014 ^{d,BC}	2,116±0,118 ^{cd,B}	3,878±0,826 ^{c,BC}	5,620±1,180 ^{b,CD}	7,077±0,694 ^{b,CD}	12,142±1,596 ^{a,B}
%80 Etanol	1,936±0,201 ^{e,BC}	1,679±0,111 ^{e,BC}	2,394±0,160 ^{e,B}	3,878±0,826 ^{d,BC}	5,120±0,264 ^{c,CDE}	7,916±0,823 ^{b,C}	9,845±0,548 ^{a,BC}
T-20	2,387±0,375 ^{e,AB}	1,429±0,042 ^{f,C}	3,552±0,611 ^{c,B}	2,248±0,250 ^{e,D}	2,983±0,208 ^{d,E}	5,106±0,250 ^{b,D}	8,145±0,042 ^{a,C}
T-40	1,450±0,201 ^{e,C}	1,617±0,368 ^{e,C}	1,492±0,104 ^{e,B}	3,067±1,402 ^{d,CD}	4,440±0,278 ^{c,DE}	8,235±0,687 ^{b,C}	9,366±0,347 ^{a,BC}
T-60	1,332±0,125 ^{d,C}	1,519±0,118 ^{d,C}	1,873±0,097 ^{d,B}	3,851±0,354 ^{c,BC}	6,751±1,894 ^{b,BC}	7,784±0,722 ^{b,C}	10,372±2,047 ^{a,BC}
T-80	1,873±0,194 ^{e,BC}	1,859±0,083 ^{e,BC}	2,213±0,298 ^{de,B}	4,517±1,131 ^{cd,BC}	6,445±2,158 ^{c,CD}	9,103±1,610 ^{b,BC}	11,552±2,213 ^{a,B}
GAL-1	1,131±0,382 ^{d,C}	2,213±0,742 ^{dB}	2,976±1,353 ^{cd,B}	5,217±0,777 ^{bc,B}	8,048±1,110 ^{b,B}	11,031±2,886 ^{a,B}	11,602±2,444 ^{a,B}

Çizelge A.4: 45 °C sıcaklıkta saklanan emülsiyonların oksidasyon süresince TBARS değerindeki değişimin istatistiksel sonuçları.

Örnek	0. Gün	1. Gün	3. Gün	6. Gün	9. Gün	12. Gün	15. Gün	18. Gün	21. Gün	24. Gün
Kontrol	2,629±0,021 ^{h,E}	5,613±0,118 ^{g,C}	9,463±0,139 ^{f,B}	12,717±0,090 ^{e,C}	38,770±2,581 ^{d,A}	56,476±1,055 ^{c,A}	67,465±1,221 ^{b,A}	66,803±0,127 ^{b,A}	72,142±0,347 ^{a,A}	73,238±1,388 ^{a,A}
%80 Etanol	3,837±0,049 ^{h,B}	4,399±0,097 ^{h,E}	6,778±0,021 ^{h,D}	7,979±0,028 ^{f,D}	9,921±0,236 ^{e,E}	14,438±0,742 ^{d,DE}	19,808±0,409 ^{c,D}	21,501±1,783 ^{b,D}	21,744±0,00 ^{b,E}	23,464±0,028 ^{a,D}
Su	2,782±0,049 ^{h,D}	5,148±0,208 ^{h,D}	8,915±0,062 ^{h,C}	14,212±0,204 ^{f,B}	14,598±0,139 ^{f,D}	17,734±0,452 ^{e,C}	22,882±0,291 ^{d,C}	25,740±0,097 ^{c,C}	32,262±1,402 ^{c,B}	36,452±0,097 ^{a,B}
T-20	2,269±0,049 ^{g,G}	2,616±0,062 ^{g,H}	3,296±0,049 ^{g,G}	6,168±0,271 ^{f,E}	7,847±0,062 ^{e,F}	11,482±0,090 ^{d,F}	17,062±2,547 ^{c,E}	18,420±0,187 ^{b,c,F}	19,572±0,173 ^{bb,F}	20,023±0,111 ^{a,E}
T-40	1,630±0,035 ^{f,H}	3,178±0,194 ^{d,G}	4,413±0,014 ^{b,F}	8,062±0,069 ^{g,D}	8,416±0,076 ^{f,EF}	13,030±0,042 ^{e,DEF}	15,680±0,222 ^{d,EF}	19,829±0,069 ^{c,E}	21,778±0,118 ^{b,E}	23,423±0,139 ^{a,D}
T-60	2,428±0,028 ^{f,F}	3,878±0,617 ^{h,F}	5,495±0,056 ^{g,E}	14,827±0,021 ^{f,B}	18,774±0,666 ^{d,C}	14,958±0,444 ^{f,D}	16,263±0,722 ^{a,EF}	20,412±0,402 ^{c,E}	23,548±0,180 ^{b,D}	27,530±0,139 ^{a,C}
T-80	3,240±0,173 ^{h,C}	4,003±0,021 ^{g,EF}	4,378±0,021 ^{h,F}	6,029±0,076 ^{f,E}	7,320±0,049 ^{e,F}	11,885±0,201 ^{d,EF}	16,062±0,604 ^{c,EF}	19,829±0,028 ^{b,E}	19,843±0,097 ^{b,F}	20,419±0,215 ^{a,E}
GAL-1	4,510±0,000 ^{f,A}	7,528±0,090 ^{g,A}	10,296±0,069 ^{d,A}	21,293±1,506 ^{c,A}	36,147±0,236 ^{a,B}	36,661±4,080 ^{a,B}	32,512±1,624 ^{b,B}	36,078±0,333 ^{a,B}	36,508±0,153 ^{a,B}	36,049±0,083 ^{a,B}
GAL-2	4,482±0,028 ^{g,A}	6,182±0,062 ^{f,B}	6,654±0,479 ^{f,D}	7,784±0,444 ^{e,D}	7,858±0,125 ^{e,F}	12,003±0,153 ^{d,EF}	14,729±0,562 ^{c,F}	18,309±0,062 ^{a,F}	17,227±0,104 ^{b,G}	17,074±0,590 ^{b,F}

Çizelgeler, hazırlanan emülsiyonların üç tekrür olacak şekilde ortalamasıdır (n=3). Büyük harflerle gösterilen indisler aynı sütündeki, küçük harflerle gösterilen indisler aynı satırda verilen ortalamaların istatistiksel grubunu göstermektedir (P>0,05).

ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : Muayid ALMUHAMED

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2019, İnönü üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı
- **Yüksek Lisans** : 2022, İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

MESLEKİ DENEYİM:

- 2020-2021 Kırlioğlu A.Ş.'de, üretim mühendisliği .
- 2021- ---- Şekerciler Tic. ve San. Ltd. Şti.'de