



T.C.
NECMETTİN ERBAKAN
ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



AYÇİÇEK YAĞININ STABİLİTESİNİN
ARTIRILMASINDA HAM VE LİPOFİLİZE
PATATES KABUĞU EKSTRAKTININ
KULLANIMI

Qusai TAWHEEL

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

Ekim-2022
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

TEZ KABUL VE ONAYI

Qusai TAWHEEL tarafından hazırlanan “Ayçiçek Yağının Stabilitésinin Artırılmasında Ham ve Lipofilize Patates Kabuğu Ekstraktının Kullanımı” adlı tez çalışması 10/10/2022 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Necmettin Erbakan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Başkan

Doç. Dr. Nilgün ERTAŞ

Danışman

Prof. Dr. Derya ARSLAN DANACIOĞLU

Üye

Dr.Öğr. Üyesi Ebru BAYRAK

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu’nun .../.../2022 gün ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. İbrahim KALAYCI
FBE Müdürü

Bu tez çalışması Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü (BAP) tarafından 221319002 nolu proje ile desteklenmiştir.

TEZ BİLDİRİMİ

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

DECLARATION PAGE

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all material and results that are not original to this work.

İmza

Qusai TAWHEEL

Tarih:

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

AYÇİÇEK YAĞININ STABİLİTESİNİN ARTIRILMASINDA HAM VE LİPOFİLİZE PATATES KABUĞU EKSTRAKTININ KULLANIMI

Qusai TAWHEEL

Necmettin Erbakan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Derya ARSLAN DANACIOĞLU

2022, 42 Sayfa

Jüri

Prof. Dr. Derya ARSLAN DANACIOĞLU

Doç. Dr. Nilgün ERTAŞ

Dr. Öğr. Üyesi Ebru BAYRAK

Yenilebilir bitkisel yağlar, oksidasyon ve mikrobiyal bozulmaya yatkın, dolayısıyla besin ve tat kaybı ile sonuçlanan kalite kaybına meyilli gıdalardır. Bu nedenle bu çalışmada, organik bir çözücü (etanol) kullanılarak patates kabuğu ekstraktı hazırlanmış ve ayçiçek yağının stabilizasyonunda kullanılmıştır. Ayrıca, ayçiçek yağının oksidatif stabilitesini sağlamada kullanılacak doğal bir antioksidan olan patates kabuğu ekstraktının fiziksel, kimyasal ve biyoaktif özellikleri; enzimatik, kemoenzimatik ve kimyasal lipofilizasyon yöntemleri ile artırılmaya çalışılmıştır. Patates kabuğu ekstraktının oksidatif stabiliteyi iyileştirme üzerindeki etkisi indüksiyon süresi (ransimat), peroksit değeri, *p*-anisidin değeri ve toplam fenolik madde içeriği analizleri ile değerlendirilmiştir. Patates kabuğu ekstraktı örneklerinin doğal bir antioksidan olarak kullanılma potansiyelini artırmak için lipofilizasyon işlemi uygulanmış ve bu modifikasyon, yağların toplam fenolik madde miktarlarında artış sağlamıştır. Enzimatik, kimyasal ve kemoenzimatik lipofilizasyon işlemi uygulanmış ekstraktın ilave edildiği yağlarda toplam fenolik madde içeriği (sırasıyla 0.232, 0.085 ve 0.149 mg GAE/kg), modifiye edilmemiş patates kabuğu ekstraktı kullanılan yağa (0.073 mg GAE/kg) ve kontrol örneğine (0.018 mg GAE/kg) kıyasla daha yüksek bulunmuştur. Enzimatik yöntemle modifiye edilen ekstraktlar, yağda oksidatif stabilite ve fenolik bileşik içeriği bakımından diğer ekstraktlardan daha üstün sonuçlar vermiştir. Sonuç olarak ayçiçek yağında oksidasyonu önlemek için doğal bir antioksidan olarak patates kabuğu ekstraktının değerlendirilebileceği; özellikle enzimatik lipofilizasyon yöntemi ile ekstraktın etkinliğinin artırılacağı ortaya konmuştur.

Anahtar Kelimeler: Enzimatik lipofilizasyon, kemoenzimatik lipofilizasyon, kimyasal lipofilizasyon, patates kabuğu ekstraktı.

ABSTRACT

MS THESIS

USE OF CRUDE AND LIPOPHILIZED POTATO PEEL EXTRACT FOR INCREASING THE STABILITY OF SUNFLOWER OIL

Qusai TAWEEL

**THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE OF
NECMETTİN ERBAKAN UNIVERSITY
THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE
IN FOOD ENGINEERING**

Advisor: Prof. Dr. Derya ARSLAN DANACIOĞLU

2022, 42 Pages

Jury

Prof. Dr. Derya ARSLAN DANACIOĞLU

Assoc. Prof. Nilgün ERTAŞ

Asst. Prof. Ebru BAYRAK

Edible vegetable oils are prone to quality deterioration through oxidation and microbial degradation, resulting in nutritional loss and off-flavors. In the present study, potato peel extract was prepared by using an organic solvent (ethanol) and used for the stabilization of sunflower oil. Also, the stabilizing ability of potato peel extract as a natural antioxidant for the oxidative stability of sunflower oil was increased by the enzymatic, chemoenzymatic and chemical lipophilization methods. The effect of potato peel extract on improving oxidative stability was assessed by induction time (rancimat), peroxide value, *p*-anisidine value and total phenolic content analysis. Lipophilization was applied to increase the potential of potato peel extract samples to be used as a natural antioxidant, and this modification resulted in an increase in the total phenolic content of the oils. The total phenolic content (0.232, 0.085 and 0.149 mg GAE/kg, respectively) was found to be higher in the oils to which the enzymatic, chemical and chemoenzymatic lipophilized extracts were added, compared to the oil using unmodified potato peel extract (0.073 mg GAE/kg) and the control sample (0.018 mg GAE /kg).

Extracts modified by enzymatic method gave superior results than other extracts in terms of oxidative stability and phenolic compound content in oil. As a result, it has been revealed that potato peel extract can be evaluated as a natural antioxidant to prevent oxidation in sunflower oil, and the efficiency of the extract can be increased, especially with the enzymatic lipophilization method.

Keywords: Enzymatic lipophilization, chemical lipophilization, chemoenzymatic lipophilization, potato peel extract.

ÖNSÖZ

Lisansüstü öğrenimimin her aşamasında desteklerini gördüğüm, bu çalışmanın yürütülmesinde değerli önerileri ve uzmanlığı ile katkı sağlayan Sayın Prof. Dr. Derya ARSLAN DANACIOĞLU hocama ve laboratuvar çalışmalarında beni yönlendiren ve hiçbir zaman desteğini esirgemeyen Nezahat OLCAY ve Sıddıka Yusra ÖZKILIÇ'a teşekkürlerimi sunarım.

Qusai Taweel
Konya-2022



İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
ÖNSÖZ	vi
İÇİNDEKİLER.....	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	viii
1. GİRİŞ.....	1
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	4
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	9
3.1. Materyal	9
3.2. Patates Kabuğu Ekstraktı Örneklerinin Hazırlanması	9
3.2.1. Kimyasal lipofilizasyon yöntemi	9
3.2.2. Enzimatik lipofilizasyon yöntemi	10
3.2.3. Kemoenzimatik lipofilizasyon yöntemi	10
3.3. PKE'lerin Yağlara İlave Edilmesi	10
3.4. Analizler.....	18
3.4.1. PKE veriminin belirlenmesi.....	18
3.4.2. Peroksit değeri (PV) analizi.....	18
3.4.3. Ransimat analizi.....	19
3.4.4. <i>p</i> -Anisidin değeri (AV).....	20
3.4.5. Toplam fenolik madde miktarı analizi.....	21
3.4.6. Serbest yağ asitliği analizi	23
3.4.7. İstatistik analiz	23
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA.....	24
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	31
5.1 Sonuçlar	31
5.2 Öneriler	31
6. KAYNAKLAR	32

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

mg	: Miligram
g	: Gram
ppm	: Milyonda bir birim (parts per million)
kg	: Kilogram
°C	: Santigrat derece
µg	: Mikrogram
rpm	: Dakikadaki devir sayısı
ml	: Mililitre
N	: Normal
meq	: Milliequivalent
h	: Saat

Kısaltmalar

PKE	: Patates kabuğu ekstraktı
OS	: Oksidatif stabilite
OSI	: Oksitlenme stabilitesi indeksi
BHA	: Bütillenmiş hidroksi anizol
BHT	: Bütillenmiş hidroksitoluen
TBHQ	: Üçüncül bütül hidrokinon
DPPH	: 2,2-Diphenyl-1-picrylhydrazyl
FRAP	: Demir (III) iyonu indirgeyici antioksidan güç
GAE	: Gallik asit eşdeğeri
SYA	: Serbest yağ asitliği
n-3 PUFA	: n-3 Çoklu doymamış yağ asitleri
Na ₂ SO ₃	: Sodyum sülfid
Na ₂ CO ₃	: Sodyum karbonat
KOH	: Potasyum hidroksit
IUPAC	: Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği (International Union of Pure and Applied Chemistry)

1. GİRİŞ

Patates (*Solanum tuberosum*) dünya genelinde en çok tüketilen sebzelerden biridir. Patateslerin gıda olarak tüketimi taze halinden, kızartılmış, cips ve püre gibi katma değerli işlenmiş ürünlere doğru kaymaktadır. Patates kabukları, patates işleme endüstrisinde büyük bir atık bertarafı sorununu teşkil eden, endüstriyel ana yan üründür. Bu yan ürünün katma değerli ürünlere işlenmesi bu nedenle patates endüstrisi açısından önem arz etmektedir. Patates kabuğu ekstraktının iyi bir diyet lifi kaynağı olduğu ve fenolik asitler, özellikle klorojenik, gallik, protokateşik ve kafeik asitler açısından zengin olduğu bildirilmiştir (Koduvayur Habeebullah ve ark., 2010). Bazı Asya kökenli patates çeşitlerinde (*Kurfi chandramuki*) elde edilen patates kabuğu ekstraktının ette ve soya fasulyesi yağında antioksidan etkinlik gösterdiği bildirilmiştir (Zia-ur-rehman ve ark., 2004; Kanatt ve ark., 2005).

Patates, birçok farklı antioksidan etkinlik gösteren bileşik için iyi bir kaynaktır. İmalat endüstrileri tarafından büyük miktarlarda atık olarak kabul edilen patates kabuğunun ekstraktı (PKE), önemli bir kısmını fenolik bileşiklerin oluşturduğu, antioksidan aktivite gösteren bileşikler içermektedirler. Fenolik bileşikler bitkilerde antioksidan işlevi gösteren bileşikler olup, insanlarda ise *in vitro* ve *in vivo* olarak gıda kaynaklı yağların otooksidasyon sürecini sınırlandıran veya geciktiren bir görev üstlenirler. Polifenollerin, tokoferoller ve askorbattan daha etkili olduğu tespit edilen *in vitro* etkileri, serbest radikal aktiviteyi temizlemek için mükemmel bir yapıya sahip olmalarından kaynaklanmaktadır. Polifenollerin antioksidan nitelikleri; elektron veya hidrojen donörü olarak yüksek reaktivite göstermeleri, eşleşmemiş elektronlar ile şelat geçiş metal iyonlarının stabilizasyonunu sağlamaları ve bunların delokalizasyonuna izin veren zincir kırma işlevlerinden kaynaklanmaktadır (Rice-Evans ve ark., 1997; Mohdaly ve ark., 2010).

Gıda lipitleri, ısıya maruz kaldıklarında hızlandırılmış oksidasyon, termoliz ve polimerizasyon gibi çeşitli kimyasal reaksiyonlara girerler (Jinyoung ve ark., 2008). Yağların oksidasyonu, organoleptik özelliklerini değiştirmekte ve ürünün raf ömrünü etkilemektedir. Oksidasyon ile gıdaların renk, doku, duyusal ve diğer fizyolojik özelliklerinin değişmesinin yanı sıra gıdanın besin değerinde de kayıplar meydana gelmektedir (Iqbal ve Bhangar, 2007). Bu değişiklikler nedeniyle tüketiciler oksitlenmiş ürünleri kabul etmemekte ve endüstriyel üretim yapan işletmeler ekonomik kayıplara uğramaktadır. Katı, sıvı yağlar ve yağlı gıdalarda stabilite sorunları sıklıkla gözlemlendiği

için yağlı gıdalar endüstrisi bu konuda özel bir dikkat göstermelidir (Valenzuela ve ark., 2003). Doymamış yağ asitleri, özellikle çoklu doymamış yağ asitleri içeriği yüksek olan yağlar oksidasyona daha duyarlıdır. Bu nedenle, işleme ve depolama koşullarından etkilenen yağların oksidatif stabilitesini (OS) değerlendirmek önemlidir.

Oksidasyon; bir elektronu, oksitleyici bir ajana aktaran kimyasal bir reaksiyondur. Oksidasyon reaksiyonları nedeniyle, dış kabuğunda bir veya daha fazla eşleşmemiş elektrona sahip, oldukça reaktif moleküller olan serbest radikaller oluşmaktadır.

Antioksidanlar, oksidasyonların neden olduğu hücre hasarını geciktiren, sınırlayan ve önleyen moleküllerdir. Antioksidanlar reaksiyon zinciri oksidasyonlarını sonlandırmak için, serbest radikaller ile reaksiyona girerek ara ürünleri, serbest radikalleri ve oksidasyonu ortadan kaldırmak suretiyle kendilerini oksitlerler (Hamid ve ark., 2010).

Lipit oksidasyonu, sıvı ve katı yağların gıda kalitelerindeki kayıplarını etkileyen, tat, besin değeri ve aroma üzerinde olumsuz etki yaratan ve kalp damar hastalıklarına neden olabileceği için insan sağlığı için tehlike oluşturduğu düşünülen önemli bir faktördür. Endüstrideki ekonomik kayıplar, gıda ürünlerine lipit oksidasyonunu kontrol etme kabiliyetine sahip, bütillenmiş hidroksi anizol (BHA), bütillenmiş hidroksitoluen (BHT) ve üçüncül bütül hidrokinon (TBHQ) gibi sentetik antioksidanların eklenmesine neden olmuştur. TBHQ en güçlü sentetik antioksidan olarak bilinmektedir. Fakat BHA'ya benzer şekilde, TBHQ'nun kansere ve karsinogeneze neden olabileceği gibi güvenlik endişeleri nedeniyle, birçok birinci dünya ülkesinde kullanımını yasaklanmış ve genellikle daha güvenli olan doğal antioksidanların kullanımını yaygınlaştırmıştır (Prior ve ark., 2004).

Antioksidan madde eklenmiş sıvı ve katı yağların oksidatif stabilitesi, normal ortam koşullarında depolama ve paketlenme sırasında belirlenebilir. Bununla birlikte, genel olarak oksidasyonun meydana gelmesi birkaç günden birkaç aya kadar uzun bir zaman da alabilir. Bu durum rutin analizler için pratik değildir. Bu nedenle hızlandırılmış oksidasyon testleri veya bozundurma testleri yapılmaktadır. Yüksek sıcaklıkta hızlandırılmış oksidasyon testi için Schaal fırın testi, Sylvester testi ve Swift testi gibi testler kullanılır (Mahuya ve ark., 2008). Ransimat yöntemi hızlandırılmış bir oksidasyon test yöntemidir. Analiz sürecinde, reaksiyon kabındaki numune, sürekli artan bir sıcaklığa tabi tutulur. Bu işlem sırasında yağ asitleri oksitlenir. Analiz sonucunda oluşan uçucu ikincil reaksiyon ürünleri ise bir hava akımı yarımıyla ölçüm kabına aktarılarak saf su tarafından absorbe edilir. İyonik reaksiyon ürünlerinin absorpsiyonunun bir sonucu olarak, sürekli kaydedilen elektriksel iletkenlik artar. İkincil reaksiyon

ürünlerinin ortaya çıktığı zamana indüksiyon süresi denir. İndüksiyon süresi, sıvı ve katı yağların oksidasyon kararlılığını karakterize eder (Samarin ve ark., 2012).

Bu çalışmanın amacı; yağlarda ve yapısında yağ asitleri içeren gıda ürünlerinde otooksidasyon sürecini geciktirmek veya önlemek adına, farklı yöntemlerle modifiye edilerek antioksidan özellikleri artırılmış PKE'lerin, ayçiçek yağında doğal antioksidan olarak kullanım potansiyelini araştırmaktır. PKE önemli bir doğal antioksidan kaynağı olup, gıdalarda kullanılan sentetik antioksidanlara (BHA, TBHQ) karşı doğal bir alternatif olarak kullanılabilme potansiyeline sahiptir. Yağlar ve yağlı gıdalar, doymamış yağ asidi içerikleri nedeniyle oksidasyona yatkın gıda maddeleridir. Yağların tüketimden önce faydalarının korunabilmesi için yağlarda istenmeyen tat ve zararlı bileşiklerin oluşmasına neden olan oksidasyonun önüne geçilmelidir. Bu çalışmada ayçiçek yağının oksidatif ve termal stabilitesini artırmak için patates kabuğundan elde edilen doğal antioksidan ekstraktları ayçiçek yağı ile muamele edilmiştir. Yağların lipofilik yapısından dolayı, PKE'nin yapısındaki hidrofilik antioksidan maddelerin etkileri sınırlı olacağından, patates kabuğundan elde edilecek ekstraktların kimyasal, enzimatik ve kemoenzimatik liyofilizasyonu ile ayçiçek yağının stabilite özelliklerini iyileştirme etkisinin artırılması amaçlanmıştır.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Patates işleme, gelişmekte olan ülkelerde yeni ortaya çıkan bir gıda işleme endüstrisidir ve patates küresel olarak dördüncü önemli mahsuldür. Gıda talebinde son yirmi yılda çarpıcı bir artış görülmüş olup, bu durum gıda işleme endüstrilerinin sayısının artmasına neden olmuştur (Maria ve Freire, 2010). Patates atığı, çevre kirliliği ve istenmeyen maliyet kaybı üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Bu nedenle patates endüstrisinde entegre ve çevre dostu bir çözümün belirlenmesi önem arz etmektedir. Patates kabuğunun çok işlevli doğası nedeniyle, gıda işleme endüstrilerinde patates kabuğunun çevre dostu kullanımını teşvik etmek gereklidir. Dolayısıyla PKE'nin, gelecekteki ve güncel küresel çevre sorunlarına çözüm getireceği, gıda atıklarının katma değerli ve çevre dostu ürünlere dönüştürülmesinin zorunlu olduğu vurgulanmalıdır (Gebrechistos ve Chen, 2018).

Glikoalkaloidler, sebzelerde doğal olarak bulunan bileşiklerdir. Patateste bulunan glikoalkaloidler genel olarak toksik yapıları ile bilinmektedirler. Fakat aynı zamanda patates yapraklarında bulunan glikoalkaloidler, bitkiyi zararlılara karşı koruyan doğal bir koruyucu görevi üstlenirler (Ginzberg ve ark., 2009; McCue, 2009). Patates kabuğu %43 fenolik asit ve %10 glikoalkaloid içermektedir. En yüksek glikoalkaloid içeriği ise patates etinin aksine patates kabuğunda bulunmaktadır (Chem, 2009).

Patates kabukları, biyoaktif bileşiklerin doğal bir kaynağıdır (Friedman ve ark., 2017). Friedman ve ark. (2017) bir çalışmalarında, patates kabuğu tozlarının glikoalkaloid, fenolik madde ve toplam flavonoid içerikleri ile antioksidatif etkilerini araştırmışlardır. Bu çalışmadan elde edilen sonuçlar, patates kabuklarının glikoalkaloid, fenolik ve flavonoid bileşik içerikleri nedeniyle yararlı besinsel, biyolojik ve endüstriyel etkilerine dikkat çekmektedir.

Lipofilizasyon, bir molekülün yağ asidi veya yağ alkolü gibi lipofilik fonksiyonel grubunun, farklı substratlar (fenolik asit, şeker, protein vb.) ile esterleştirilmesidir. Lipofilizasyon işlemi sonucunda modifiye hidrofilik/lipofilik dengeye sahip yeni moleküller oluşturulmaktadır. Lipofilizasyon reaksiyonu; farklı enzimler kullanılarak, kimyasal veya enzimatik olarak gerçekleştirilebilir. Fenolik asitler; antioksidan, şelatör, serbest radikal süpürücü, UV filtresi, antimikrobiyal vb. birçok farklı biyolojik özelliğe sahip bileşiklerdir. Fakat aprotik ortamlarda çözünürlükleri nispeten düşük olduğu için yağ bazlı ürünlerde kullanımları sınırlıdır. Bu nedenle, fenolik asitlerin karboksilik asit gruplarının bir yağ alkolü ile esterleştirilmesi, hidrofobik özelliklerini artırmakta ve

sonuçta çok işlevli (multifunctional) amfifil bir molekül elde edilmektedir (Figueroa-Espinoza ve Villeneuve, 2005).

Singh ve ark. (2004), patates kabuğunun dondurularak kurutulmuş sulu ekstraktının, fare karaciğer homojenatındaki yağ peroksidasyonu, DPPH (2,2-Diphenyl-1-picrylhydrazyl) süperoksit/hidroksil radikali temizleme, indirgeme gücü ve demir iyonu şelasyonu gibi çeşitli *in vitro* sistemlerde kullanım olanaklarını araştırmışlardır. Bu çalışmanın amacını; yağ peroksidasyonunun inhibisyonunun, PKE'nin antioksidan aktivitesinin ve antioksidan aktivite mekanizmalarının belirlenmesi oluşturmaktadır.

Bu çalışmada elde edilen sonuçlar, patates kabuğunun sulu ekstraktının, *in vitro* koşullar altında çeşitli reaktif oksijen türlerini/serbest radikalleri etkili bir şekilde temizleyebilen bir dizi antioksidan bileşik içerdiğini açıkça göstermektedir. Ekstraktın geniş antioksidan aktivite aralığına sahip olması, PKE'nin antioksidan aktivitesinden birden fazla mekanizmanın sorumlu olduğunu göstermektedir. Antioksidan aktiviteden sorumlu bileşikler izole edilmemiş fakat antioksidan aktivitenin ekstrakttaki fenolik asitlerle ilişkili olabileceği öne sürülmüştür. Bu çalışmada, dondurularak kurutulmuş PKE'nin çoklu antioksidan aktivitesinin, patates kabuğunun doğal bir antioksidan olarak kullanılma potansiyelini açıkça gösterdiği sonucuna varılmıştır.

Zia-ur-rehman ve ark. (2004), rafine soya fasulyesi yağının 25 ve 45 °C'de 60 günlük depolanması sırasında, PKE'nin doğal bir antioksidan olarak değerlendirilmesini araştırmışlardır. PKE'nin antioksidan aktivitesini değerlendirmek için serbest yağ asitleri, peroksit değerleri ve iyot değerleri değerlendirilmiştir. Bu çalışmada ayrıca, soya fasulyesi yağında PKE'nin antioksidan aktivitesi üzerine depolama sıcaklığı ve süresinin etkileri de araştırılmıştır. Patates kabuklarından farklı organik çözücüler kullanılarak doğal antioksidan madde elde edilmeye çalışılan bu çalışmada, petrol eteri ile hazırlanan PKE'nin güçlü bir antioksidan özellik sergilediği bildirilmiştir.

Kanatt ve ark. (2005) gıda endüstrisi tarafından büyük miktarlarda üretilen bir atık olan patates kabuğunun doğal bir antioksidan kaynağı olarak kullanımını ve radyasyonla işlenmiş etin yağ peroksidasyonunu azaltmadaki etkinliğini araştırmışlardır. PKE'nin fenolik bileşik içeriği 70.8 mg kateşin eşdeğeri/100 g olarak tespit edilmiştir. Ayrıca PKE'nin, radyasyonla işlenmiş etin aromasını etkilemeden yağ peroksidasyonunu geciktirdiği, böylece ürünün depolama kalitesini iyileştirdiği tespit edilmiştir. De Sotillo ve ark. (1994), patates kabuğu atıklarındaki toplam fenolik madde içeriğini 48 mg/100 g olarak bildirmişlerdir. Ayrıca dondurularak kurutulmuş PKE'lerin ayçiçek yağında oksidasyonu önlediğini bildirmişlerdir.

Mohdaly ve ark. (2010), bir çalışmalarında, ayçiçek ve soya fasulyesi yağlarının oksidasyonu sırasında patates kabuğu ve şeker pancarı küspesi ekstraktlarının hem birincil (hidroperoksitler) hem de ikincil oksidasyon ürünlerini ölçerek, bu bileşenlerin antioksidan etkinliğini değerlendirmiş ve antioksidan aktivitelerini ticari antioksidanlarla karşılaştırmışlardır. Ayrıca, kromatografik ve spektrometrik metotlar kullanılarak ekstraktlarda bulunan antioksidan bileşikler belirlenmiştir. Bu çalışmadan elde edilen sonuçlara göre, fenolik bileşiklerin patates kabuğu ve şeker pancarı küspesi ekstraktlarının antioksidan aktivitesinden sorumlu olduğu görülmüştür. 100 ve 200 ppm konsantrasyonda PKE ve 200 ppm şeker pancarı ekstraktının, BHT ve BHA gibi yaygın olarak kullanılan antioksidan maddelerin yasal kullanım sınır değerleri ile karşılaştırılabilir stabilizasyon verimliliğine sahip olduğu, fakat antioksidan etkilerinin diğer sentetik antioksidanlardan daha düşük olduğu tespit edilmiştir. Bu çalışmanın sonunda, patates kabuğu ve şeker pancarı küspesinin gıda sistemlerinin, özellikle doymamış bitkisel yağların stabilizasyonu için güçlü antioksidan kaynakları olarak önerilebileceği sonucuna varılmıştır.

Farvin ve ark. (2012), özellikle n-3 PUFA içeriği yüksek yağlı bir balık olan uskumru kıymasında, yağ ve protein oksidasyonunu geciktirmek için doğal bir antioksidan kaynağı olarak, atık bir malzeme olan patates kabuğundan elde edilen ekstraktların kullanım potansiyelini araştırmışlardır. Bu çalışmadan elde edilen veriler, yağ ve protein oksidasyonunun farklı kıymalarda aynı anda geliştiğini ve oksidasyon reaksiyonlarının birbiri ile bağlantılı olduğunu ortaya koymuştur. Uskumru kıyması örneklerinde 2.4 ve 4.8 g/kg oranlarında patates kabuğu/etanol ekstraktlarının kullanımının yağ ve protein oksidasyonuna karşı en iyi korumayı sağladığı bildirilmiştir. Etanol ekstraktlarının yüksek antioksidan etkinliğinin, daha yüksek toplam fenolik ve kafeik asit içeriği ile ilişkili olduğu belirtilmiştir. Fenolik bileşiklerin tokoferol koruyucu özellikleri ile bağlantılı olarak, etanol ekstraktlarının tokoferol kaybını azalttığı sonucu elde edilmiştir. Sulu ekstraktların ise özellikle yüksek konsantrasyonlarda uskumru kıyması örneğine eklendiğinde daha düşük etkinlik ve/veya prooksidatif etkiler gösterdiği bildirilmiştir. Bu durumun, ekstrakte edilen bileşiklerin düşük fenolik içeriğinden ve/veya prooksidatif etkisinden kaynaklanıyor olabileceği belirtilmiştir. Ekstraktların protein çözünürlüğünü veya sülfidril gruplarının kaybını azalttığını gösteren bir bulguya rastlanmamıştır. Çözünürlükteki kayıpların tespiti ile belirlenen protein agregasyonunun, ekstraktların eklenmesiyle azalma göstermediği görülmüştür. Bu çalışmadan elde edilen veriler doğrultusunda, patates kabuğunun etanol ekstraktının, soğuk depolamada

uskumru filetolarında/kıymalarında yağ ve protein oksidasyonunu önlemek için doğal bir antioksidan olarak kullanılabilmesi sonucuna varılmıştır. Bununla birlikte, PKE’de bulunan bileşikler karakterize etmek ve herhangi bir olumlu veya olumsuz sağlık etkilerinin olup olmadığını araştırmak için daha fazla çalışmaya ihtiyaç duyulmaktadır.

Samarin ve ark. (2012) bir çalışmada, beş farklı çözücü (su, etanol, hekzan, metanol ve aseton) ve iki farklı ekstraksiyon yöntemi (çözücü ve ultrason destekli) kullanılarak elde edilen PKE’lerin toplam fenolik madde içeriği ile antioksidan özelliklerini incelemiş ve elde edilen ekstraktları ticari olarak kullanılan antioksidanlarla karşılaştırmışlardır. Bu çalışmada PKE’lerde en yüksek verimin sırası ile su (%11.2), metanol (%7.9) ve etanol (%5.6) ile elde edildiği sonucuna varılmıştır. Çözücülerin polaritesindeki bir artışla daha yüksek verim elde edildiği belirtilerek, bu durumun ekstraksiyon koşullarındaki değişikliklerin sonuçları etkileyebileceğinin bir göstergesi olduğu bildirilmiştir. Metanol kullanılan ekstraktlarda, kullanılan iki yöntemle (çözücü ve ultrason destekli çözücü yöntemleri) de elde edilen ekstraktların verimleri arasında önemli bir fark bulunmamıştır. Ultrasonikasyon işleminin patates kabuklarının metanolik ekstraktlarında toplam fenolik bileşik içeriğini artırdığı ve ekstraksiyon sürelerini kısalttığı tespit edilmiştir. Bu nedenle, en yüksek fenolik bileşik içeriğine sahip olan metanol ile hazırlanan ekstraktın (522.1-593.3 µg/g kuru ağırlık) antioksidan aktivitesi, 63, 90, 120 ve 150 °C’de rafine soya fasulyesi yağında test edilmiştir. Yapılan analizler sonucunda PKE’nin antioksidan etkisinin konsantrasyonla arttığı, fakat 800 ve 1000 ppm konsantrasyonlarında antioksidan aktivitenin birbirinden önemli ölçüde farklı olmadığı tespit edilmiştir. Tüm bu veriler doğrultusunda patates kabuğunun doğal bir fenolik bileşik kaynağı olduğu, PKE’lerin antioksidan özelliklere sahip olduğu ve alternatif doğal antioksidanlar olarak kullanılabilmesi sonucuna varılmıştır.

Wijngaard ve ark. (2012) bir çalışmada, endüstriyel patates kabuğu atıklarından polifenollerin ve antioksidan aktivite gösteren bileşiklerin katı-sıvı ekstraksiyonunu ve basınçlı sıvı ekstraksiyonunu, etanol konsantrasyonu, sıcaklık ve zaman açısından optimize etmek için tepki yüzey metodolojisini kullanmışlardır. Bu çalışmada antioksidan aktivitenin belirlenmesinde, fenolik madde ve kafeik asit içeriğine ek olarak glikoalkaloid içeriği de dikkate alınmıştır. Ayrıca bu yöntemlerle elde edilen etanolik ekstraktlar, geleneksel yöntemlerle elde edilen ekstraktlarla da karşılaştırılmıştır. Optimum koşullarda basınçlı sıvı ekstraksiyonu ile patates kabuğundan elde edilen ekstraktlar ile katı-sıvı ekstraksiyonundan elde edilen ekstraktlar arasında önemli bir fark bulunmadığı sonucuna varılmıştır. Katı-sıvı ekstraksiyonu ve basınçlı sıvı ekstraksiyonu

ile elde edilen etanolik ekstraktların, %100 metanol ve %5 asetik asit içeren geleneksel yöntemle elde edilen ekstraktlardan daha yüksek antioksidan aktivite değeri ile polifenol ve glikoalkaloid içeriğine sahip olduğu tespit edilmiştir.

Rowayshed ve ark. (2015) bir çalışmalarında, patates kabuklarının, gıda sistemlerinde yağ oksidasyonunu geciktirmek ve bisküvide yağın stabilitesini sağlamak için doğal bir antioksidan kaynağı olarak kullanım olanaklarını araştırmıştır. Bu çalışmada üç farklı çözücü (metanol, etanol ve aseton) ile hazırlanan PKE'lerin toplam fenolik madde içerikleri ve antioksidan özellikleri (DPPH, FRAP) incelenmiştir. Bu çalışmada, bisküviye PKE'lerin eklenmesinin, sentetik bir antioksidan olan BHA'nın etkisine kıyasla üründe mükemmel bir antioksidan etki gösterdiği sonucu elde edilmiştir. Duyusal değerlendirme sonuçlarına göre, %0.5 ve %1 konsantrasyonlarında PKE eklenmesinin, bisküvinin organoleptik özellikleri üzerinde olumsuz bir etki göstermediği, bu nedenle sentetik antioksidanlar yerine kullanılabilceği sonucuna varılmıştır. Bu çalışmanın sonunda, doğal antioksidanların katı ve sıvı yağlar içeren gıda ürünlerine eklenmesinin, ürünlerin raf ömrünü artırbileceği ortaya konulmuştur.

Bu çalışmanın amacı; doğal bir antioksidan kaynağı olarak, gıda endüstrisinde önemli kullanım potansiyeline sahip patates kabuğundan elde edilen ekstraktların, yağ ortamındaki çözünürlüklerini artırarak antioksidan özelliklerini geliştirmektir. Bu amaçla patates kabuğundan elde edilen ekstraktlar ayçiçek yağına eklenerek, yağın stabilitesinin artırılması hedeflenmiştir. Ayrıca PKE'nin antioksidan potansiyelini artırmak amacıyla kimyasal, enzimatik ve kemoenzimatik lipofilizasyon işlemleri uygulanarak ekstraktlar modifiye edilmiştir. Ayçiçek yağının stabilitesindeki değişimleri değerlendirmek üzere örneklerde; peroksit, serbest asitlik, *p*-anisidin, ransimat ve toplam fenolik madde miktarı analizleri yapılmıştır.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

Patates kabukları Konya//Türkiye’de bulunan yerel bir yemek şirketinden temin edilmiştir. Kullanılan etanol, kloroform, sodyum sülfid, bütül eter, stearil klorür ve etanol Merck (İsviçre), amberlit, moleküler elek, lipaz enzimi ve *p*-anisidin Sigma-Aldrich (ABD) firmalarından temin edilmiştir.

3.2. Patates Kabuğu Ekstraktı Örneklerinin Hazırlanması

Yemek firmasından temin edilen patates kabukları yıkanıp 50 °C’de 48 saat etüvde (Nüve, Türkiye) kurutulmuş ve kuru ürün elde edildikten sonra laboratuvar tipi bir öğütücü (Alveo, Türkiye) kullanılarak toz haline getirilmiştir. Örneklerin üzerine etanol (1/9, patates kabuğu tozu/etanol) eklenerek 25 °C’de 10 saat su banyosunda (Nüve BS 402, Türkiye) karıştırılmıştır. Süre sonunda patates kabuğu/etanol karışımı 15 dakika ultrasonik su banyosunda (Bandelin RK100H, Almanya) bekletilmiş, ardından kaba filtre kağıdı ile süzölmüştür. Süzme işleminin ardından elde edilen sıvı örnekler, evaporatörde (Heidolph Hei-Vap Core, Almanya) 40 °C sıcaklık ve 30 rpm karıştırma hızında muamele edilerek çözücü uzaklaştırılmış ve işlem görmemiş PKE örnekleri elde edilmiştir (Şekil 3.1).

3.2.1. Kimyasal lipofilizasyon yöntemi

1 g PKE, 10 g kuru amberlit (110 °C’de 48 saat kurutulmuş) ve 150 ml metanol karışımı bir orbital çalkalayıcıda (JSSI-200, JSR, Güney Kore), 55 °C sıcaklık ve 250 rpm karıştırma hızında 9 saat boyunca çalkalanmıştır. Süre sonunda oda sıcaklığına soğutulan örnekler kaba filtre kağıdıyla süzölmüştür. Ardından örneklerdeki çözücü evaporatörde (Heidolph Hei-Vap Core, Almanya) 55 °C sıcaklık ve 30 rpm karıştırma hızında uzaklaştırılmıştır. Evaporasyon işleminden sonra örneklere 150 ml kloroform ve 50 g Na₂SO₃ ilave edilmiş ve örnekler 1.6 um glass microfiber filtre ile süzölmüştür. Son olarak örnekler 55 °C sıcaklık ve 30 rpm karıştırma hızında evaporasyon işlemine tabi tutularak nihai ürün elde edilmiştir (Giraldo ve ark., 2017) (Şekil 3.2).

3.2.2. Enzimatik lipofilizasyon yöntemi

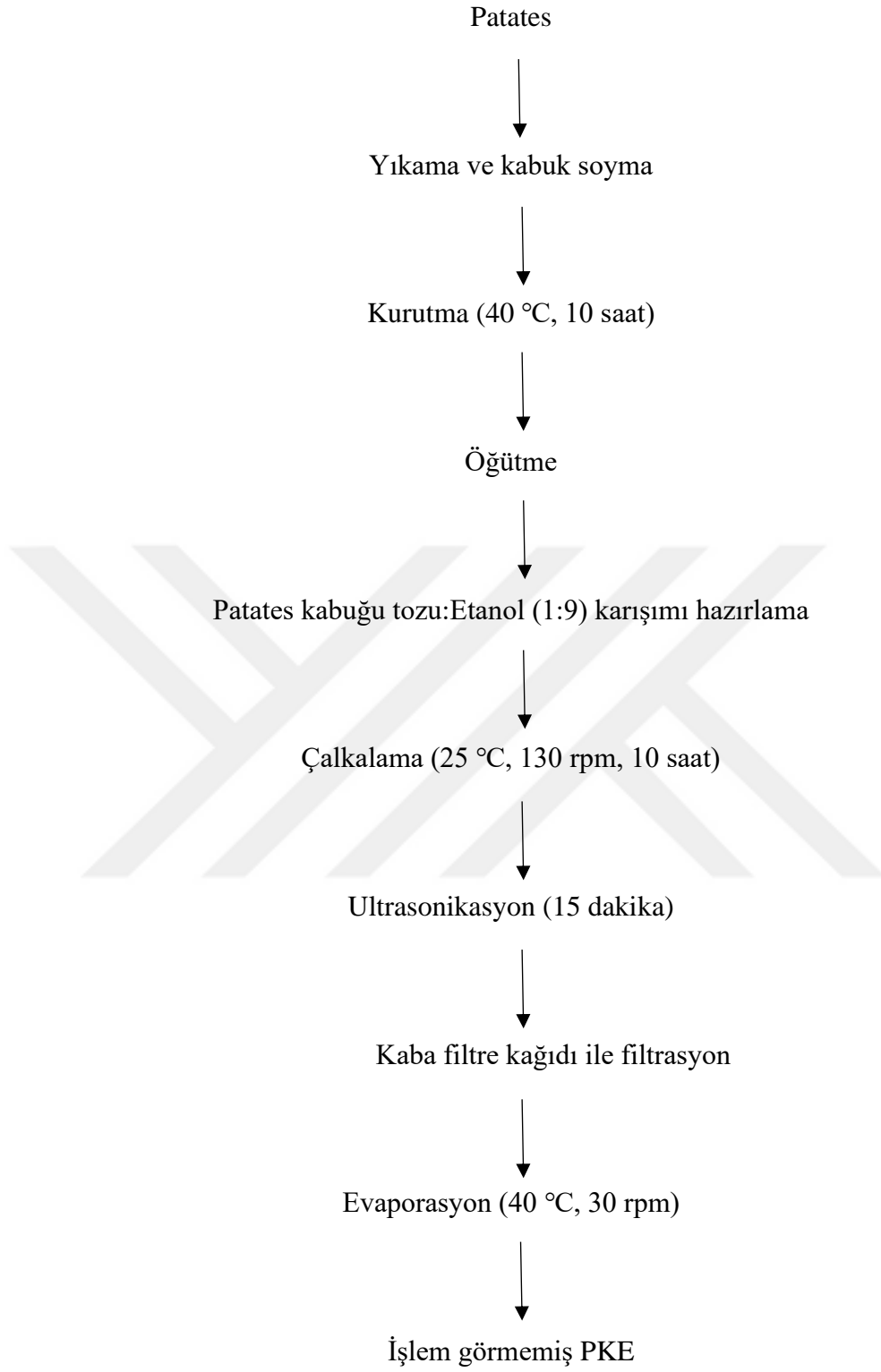
Bu yöntemde 1 g PKE üzerine, 25 ml bütil metil eter, 100 mg lipaz B ve 8.97 mg stearil klorit ilave edilmiştir. Elde edilen karışım, 40 °C sıcaklık ve 250 rpm karıştırma hızında 7 gün boyunca orbital çalkalayıcıda karıştırılmıştır. Ardından örnekler kurutulmuş, 1.6 um glass microfiber filtre ile süzölmüş, evapore edilmiş (50 °C, 30 rpm) ve nihai ürün elde edilmiştir (Luo ve ark., 2017; Grasso ve ark., 2007) (Şekil 3.3).

3.2.3. Kemoenzimatik lipofilizasyon yöntemi

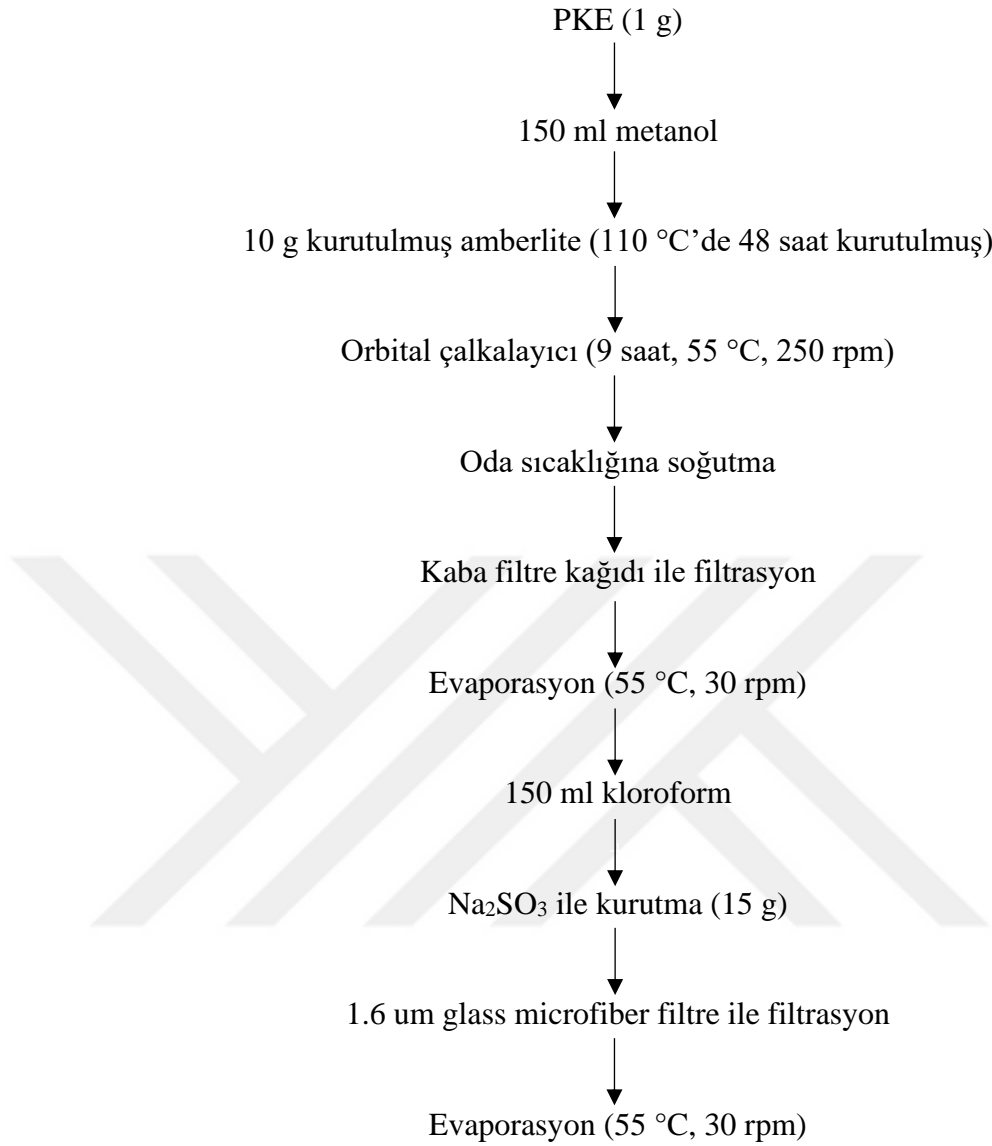
10 g kurutulmuş amberlit ve 100 ml metanol, 1 g PKE'ne ilave edilerek, orbital çalkalayıcıda 55 °C ve 250 rpm'de 9 saat boyunca çalkalanmıştır. Ardından örnekler 55 °C sıcaklık ve 30 rpm karıştırma hızında evapore edilerek oda sıcaklığında soğutulmuştur. Soğuyan örneklere 10 ml diklorometan içinde çözüdüdüülen 8.97 mg stearil klorür ilave edilmiştir. Elde edilen karışımın üzerine örnek ağırlığının %5'i kadar lipaz B enzimi eklenmiş, 20 mg moleküler elek ile süzölmüş ve orbital çalkalayıcıda 55 °C ve 250 rpm'de 5 gün süreyle çalkalanmıştır. Nihai ürünü elde etmek için örnekler süzölmüş ve 50 °C sıcaklık ve 30 rpm karıştırma hızında evapore edilmiştir (Giraldo ve ark., 2007) (Şekil 3.4).

3.3. PKE'lerin Yağlara İlave Edilmesi

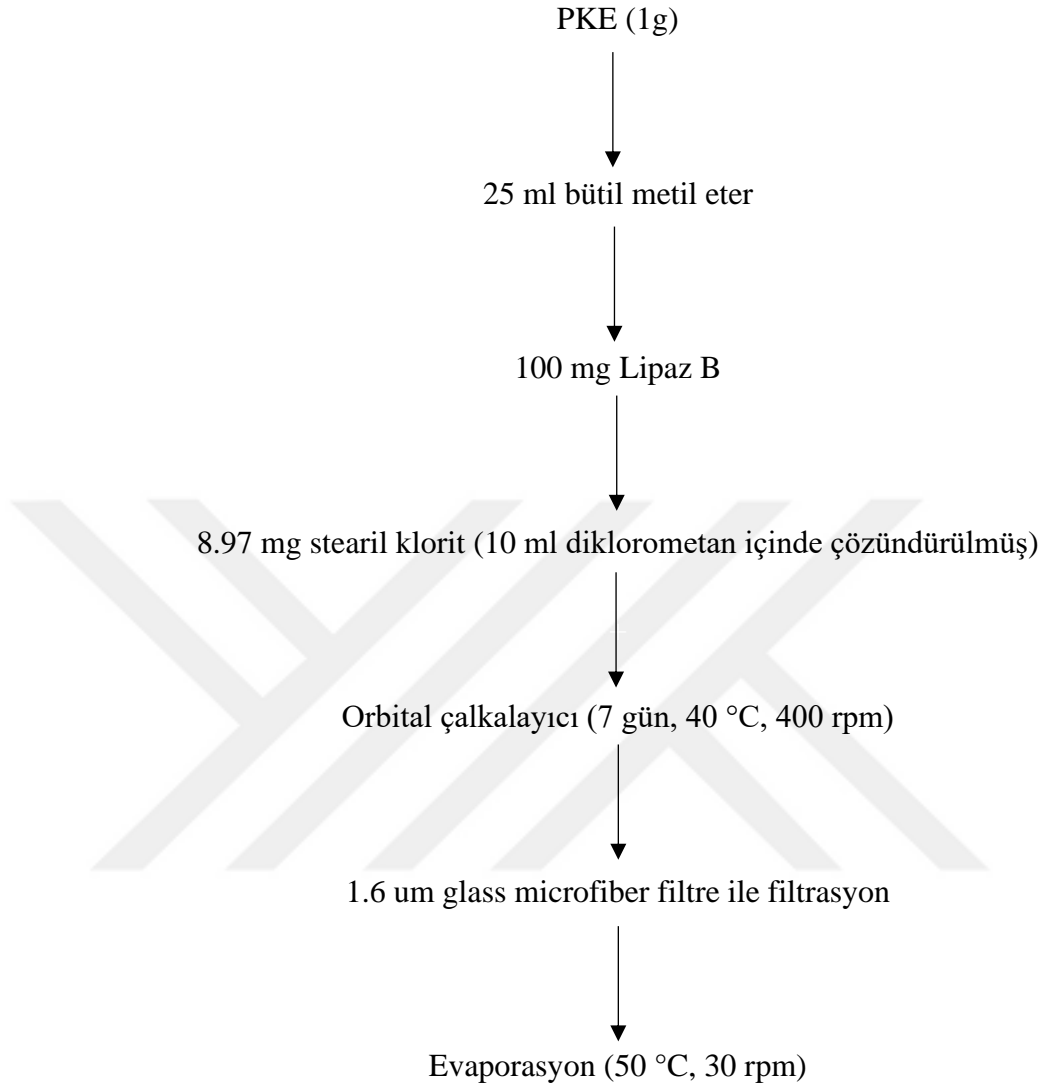
Elde edilen PKE örneklerinin her birinden 0.016 g tartılarak 160'şar ml ayçiçek yağına eklenmiş ve her örnek 3 dakika süreyle çalkalanarak karıştırılmıştır. Örnekler yapılacak analizlere kadar bir hafta süre ile kuru ve serin bir yerde muhafaza edilmiştir.



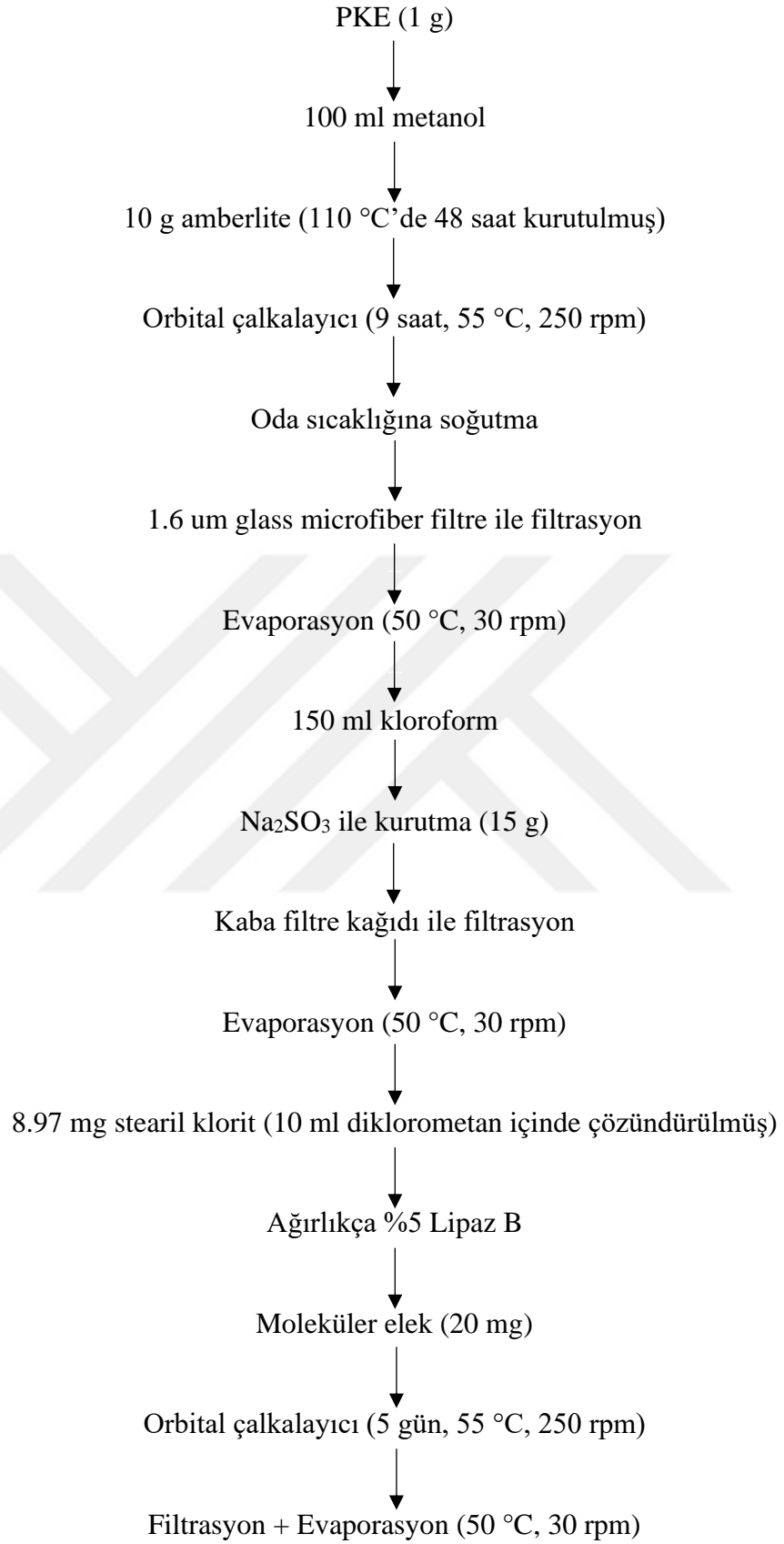
Şekil 3.1. İşlem görmemiş patates kabuğu ekstraktı örneklerinin hazırlanması



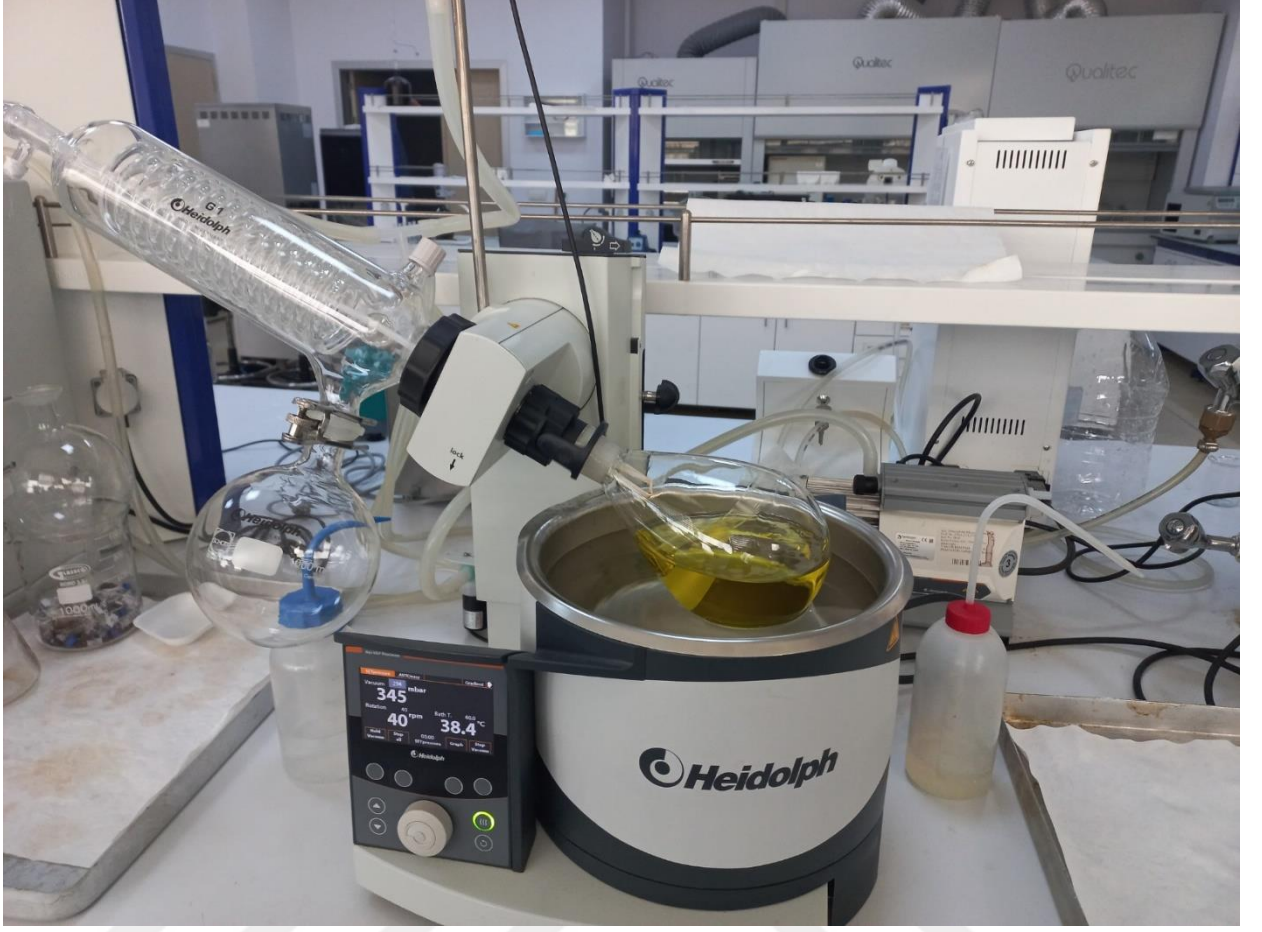
Şekil 3.2. Kimyasal lipofilizasyon ile örneklerin hazırlanması



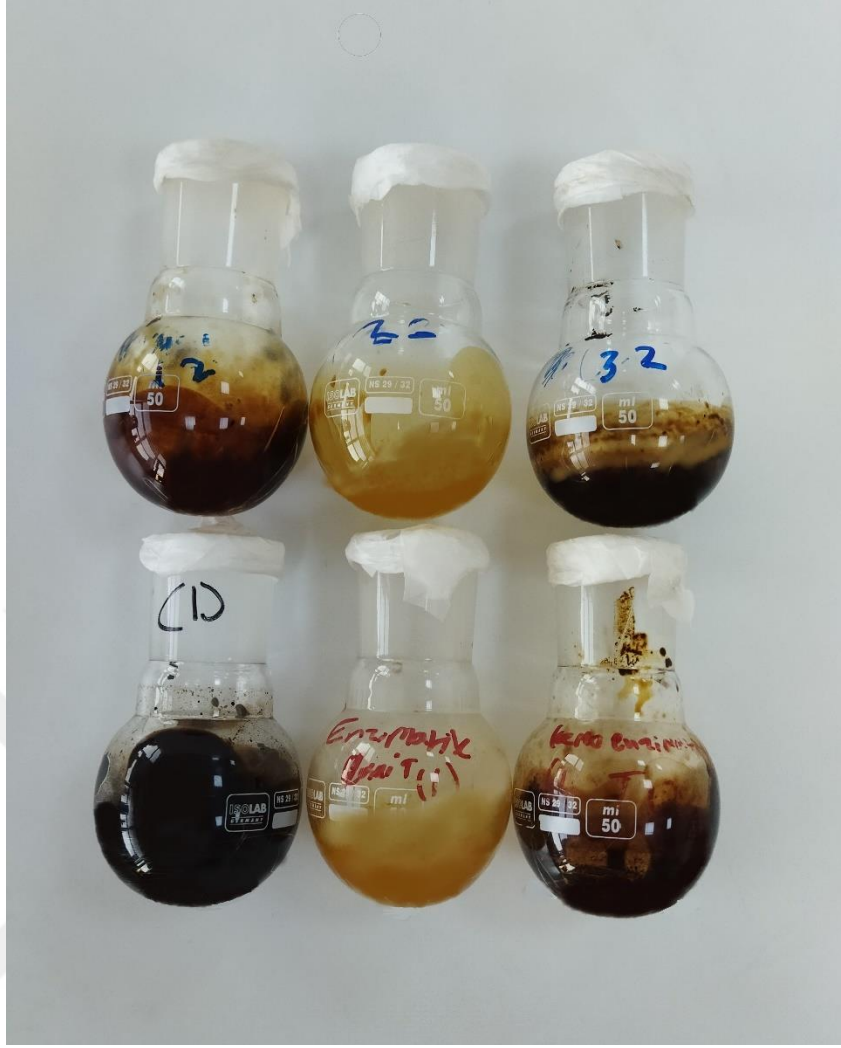
Şekil 3.3. Enzimatik lipofilizasyon ile örneklerin hazırlanması



Şekil 3.4. Kemoenzimatik lipofilizasyon ile örneklerin hazırlanması



Şekil 3.5. PKE hazırlanmasındaki evaporasyon aşaması



Şekil 3.6. Kimyasal, enzimatik ve kemoenzimatik lipofilizasyon uygulanmış (soldan sağa doğru) PKE



Şekil 3.7. Kontrol ve PKE eklenmiş ayçiçek yağı örnekleri



Şekil 3.8. Yağ örneklerinin toplam fenolik madde analizi öncesi ekstraksiyon aşaması

3.4. Analizler

3.4.1. PKE veriminin belirlenmesi

PKE verimi, ekstraksiyon sonunda elde edilen ekstrakt ağırlığının başlangıçta alınan patates kabuğu ağırlığına oranı şeklinde hesaplanmıştır. Ekstraksiyon verimi 100 g patates kabuğundan ekstraksiyon ile elde edilen ekstraktın miktarıdır. Verim aşağıdaki eşitlik ile hesaplanmıştır:

$$\text{Ekstraksiyon verimi} = (A_{\text{ekstrakt}} / A_{\text{patates kabuğu}}) \times 100$$

A_{ekstrakt} : PKE miktarı (g),

$A_{\text{patates kabuğu}}$: Kurutulmuş patates kabuğu miktarı (g).

3.4.2. Peroksit değeri (PV) analizi

Örneklerin peroksit değeri IUPAC (1987)'a göre ölçülmüştür. Yöntem, yağda bulunan peroksitler tarafından potasyum iyodürden üretilen iyodu ölçen iyodometrik titrasyona dayanmaktadır. Kapaklı konik bir şişede (250 ml) ayçiçek yağı örneği (2 g), kloroform (10 ml), buzlu asetik asit (15 ml) ve doymuş sulu potasyum iyodür çözeltisi (1 ml) karıştırılmıştır. Şişenin ağzı kapatılmış, 1 dakika kuvvetlice çalkalanmış ve ardından 5 dakika karanlıkta tutulmuştur. Daha sonra 75 ml saf su, çözelti ile iyice karıştırılmıştır. Ardından örneklerin üzerine yaklaşık 3-4 damla çözünür nişasta indikatör (%1) solüsyonu eklenmiştir. Örnekler sarı renk neredeyse kaybolana kadar 0.002 N sodyum tiyosülfat çözeltisine karşı titre edilmiştir. Örnekler haricinde bir tane de kör örnek hazırlanmıştır. Örneklerin peroksit değerleri aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır.

$$\text{PV (meq O}_2\text{/kg yağ)} = [(S-B) \times N \times 1000] / M$$

S: Titrasyonda harcanan sodyum tiyosülfat çözeltisinin ml'si

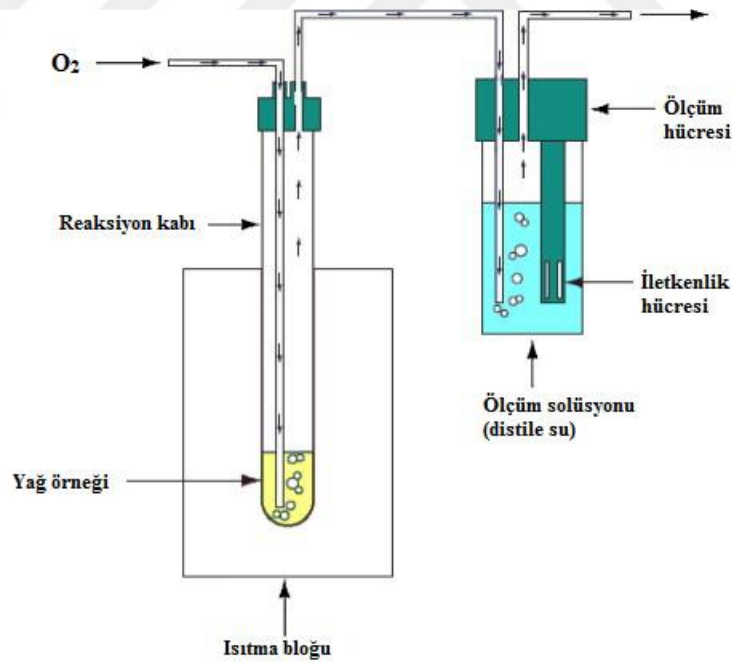
B: Kör (şahit) için harcanan sodyum tiyosülfat çözeltisinin ml'si

N: Sodyum tiyosülfat çözeltisinin normalitesi

M: Tartılan örnek miktarı (g)

3.4.3. Ransimat analizi

Ransimat metoduyla yağ örneklerinin oksidatif stabilitesinin belirlenmesinde örnekler 50-220 °C sıcaklık aralığında hava akımına maruz bırakılmaktadır. Hava akımına maruz bırakılan örneklerin bileşimindeki formik asit vb. uçucu oksidasyon ürünleri ölçüm kabına geçerek ölçüm solüsyonu olarak kullanılan ultra saf suda absorbe olmaktadır. Cihazdaki probalar ile ölçüm solüsyonunun iletkenliği devamlı şekilde ölçülerek oksidasyon eğrisi çizilmektedir. Bu oksidasyon eğrisine oksidasyon periyodu denilmektedir. Ölçüm sonucunda elde edilen veriler cihaza bağlı bulunan bilgisayarın veri tabanına kaydedilmektedir. Verilerin kaydedildiği yazılımın algoritması; ransimat eğrisinin oksitlenme stabilitesi indeksi (OSI) olarak bilinen indüksiyon zamanını belirlemektedir. İnflexiyon noktasının dışında örneklerin kararlılık zamanı da belirlenmekte, kararlılık zamanının belirlenmesinde ise iletkenlikte kesin bir değişim meydana gelene kadar geçen süre ölçülmektedir.



Şekil 3.9. Ransimat metoduna ait şematik ölçüm sistemi (Jain ve Sharma, 2011)

Bu çalışmada yer alan örneklerin ransimat değerlerinin ölçümlerinde kullanılan 892 Professional Ransimat cihazıyla saf nitelikteki katı ve sıvı yağların ve yağ içeren gıda ile kozmetiklerin oksidasyon kararlılığı belirlenebilmektedir. Kullanılan cihaz aynı

zamanda AOCS Cd 12b-92 ve ISO 6886 gibi standartlarla uyumludur. Cihaz, sonuçların değerlendirilmesinde ve veri yönetiminde StabNet 1.0 adlı yazılımı kullanmaktadır. Cihaz eş zamanlı olarak 8 adede kadar örnek analizi yapma kapasitesine sahiptir. Ölçümler için belirlenen sıcaklık genellikle 120 °C olup, bu çalışmada da ısıtma bloklarının sıcaklığı 120 °C olarak belirlenmiştir. Ölçümlerde 20 L/h gaz akış hızı, 3 g örnek ve 60 mL ultra saf su kullanılmıştır. Ölçümler 3 paralelli olacak şekilde gerçekleştirilmiştir (Gorjanović ve ark., 2012; Anwar ve ark., 2013).

3.4.4. *p*-Anisidin değeri (AV)

Bir yağın gerçek oksidasyon değerini belirlemek için birincil oksidasyon ürünleri dışında (örneğin peroksit değeri), ikincil oksidasyon ürünleri de bilinmelidir. Oksidasyonun ilerlemesiyle birlikte, başta meydana gelen birincil oksidasyon ürünlerinden olan peroksitlerden, ikincil oksidasyon ürünleri oluşturulmaktadır. Bunlar kısa zincirli aldehitler ve alkollerini kapsamaktadır (Kiokias ve ark., 2009). İkincil oksidasyon ürünlerinin bir ölçüsü olan *p*-anisidin değeri, 100 ml'de 1 g yağ içeren çözgen ve reaktiften oluşan çözeltinin 1 cm²'lik küvette reaksiyonu sonucu, 350 nm dalga boyunda oluşan absorbansının 100 katı olarak tanımlanmaktadır. *p*-Anisidin değeri ile aldehitlerin özellikle de 2-alkenallerin ve 2,4-dienallerin miktarı belirlenmektedir. Bu çalışmada ikincil oksidasyon ürünlerinin belirlenmesinde *p*-anisidin değeri kullanılmış ve ölçümlerde spektrofotometrik AOCS Cd-18-90 metot kullanılmıştır (AOCS, 2009). Bu metoda göre yağlardaki aldehit bileşikleri, asetik asit çözeltisinde hazırlanan *p*-anisidin reaktifi ile reaksiyona girmekte ve oluşan rengin yoğunluğu 350 nm dalga boyunda ölçülmektedir.

Bu amaçla ayçiçek yağı örnekleri (0.5-0.7 g) 25 ml izooktan içinde çözüldürülmüş ve bu yağ çözeltisinin absorbansı spektrofotometre (Biochrom Libra S22, İngiltere) kullanılarak 350 nm dalga boyunda ölçülmüştür. Ölçümler yapılmadan önce spektrofotometre kör çözeltisi (izooktan) ile sıfırlanmıştır. İkinci adımda izooktan-yağ çözeltisinden 5 ml alınmış, üzerine 1 ml *p*-anisidin çözeltisi (25 g *p*-anisidin/100 ml glasiyel asetik asit) ilave edilmiş ve karışım karanlıkta 10 dk bekletilmiştir. İkinci kör çözeltisinin hazırlanmasında ise izooktan üzerine 1 ml *p*-anisidin eklenmiş ve karışım 10 dk bekletilmiştir. Yine kör çözeltisi ile spektrofotometre sıfırlanmış ve örneklerin absorbansı 350 nm dalga boyunda ölçülmüştür. Elde edilen absorbans değerlerinden

aşağıdaki formüle göre örneklerin *p*-anisidin değerleri hesaplanmıştır. Analiz 3 tekerrürlü olacak şekilde gerçekleştirilmiştir.

$$p\text{-anisidin değeri (AV)} = 25 \times (1.25 A_s - A_b)/m$$

A_s : Yağ çözeltisinin *p*-anisidin ile reaksiyonu sonrası absorbands değeri

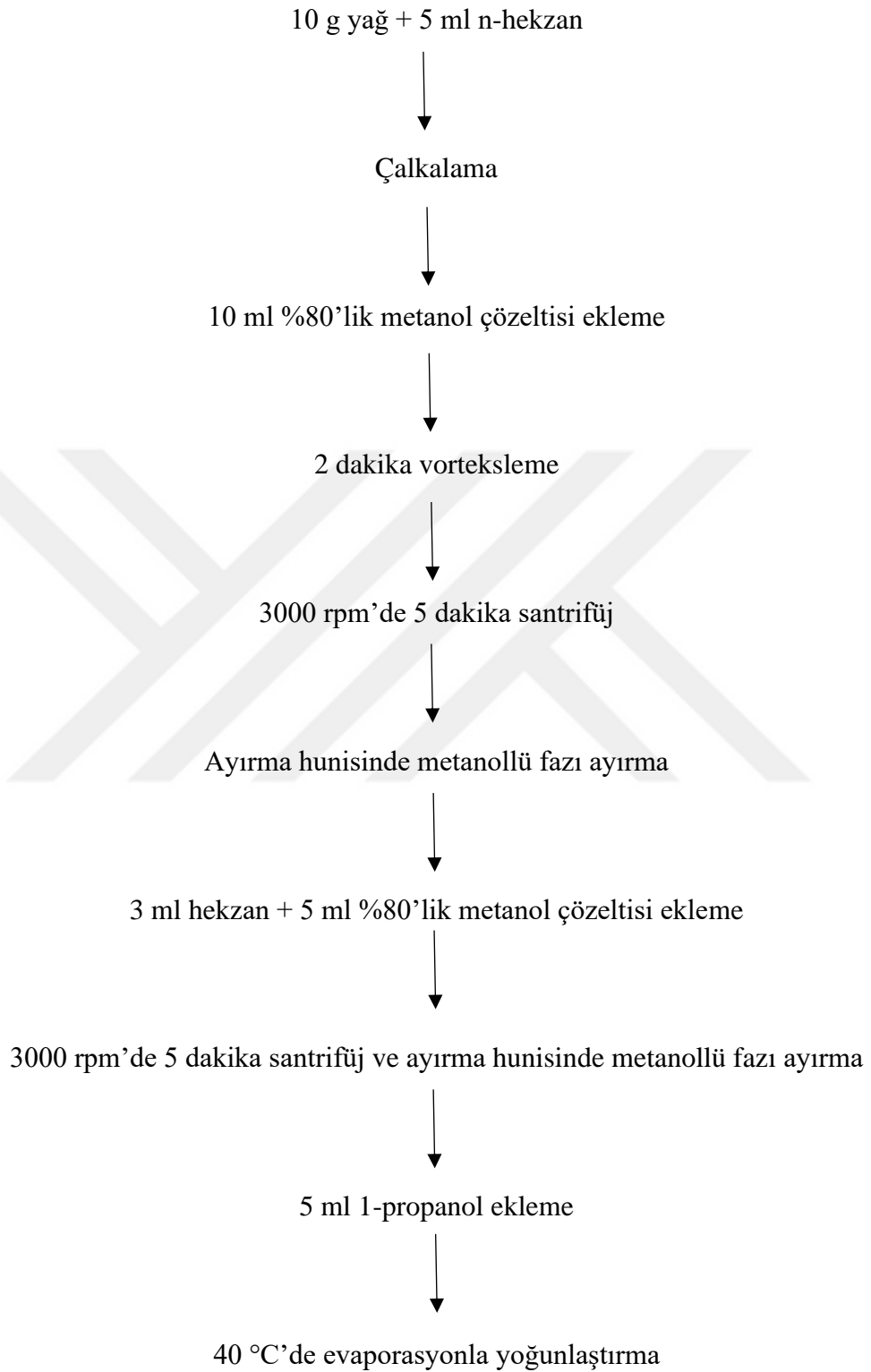
A_b : Yağ çözeltisinin absorbandsı

m : Örnek miktarı (g)

3.4.5. Toplam fenolik madde miktarı analizi

Ekstraktlardaki fenolik bileşiklerin konsantrasyonu Singleton ve ark. (1999) göre Folin-Ciocalteu metodu kullanılarak belirlenmiştir. Örneklerdeki fenolik madde miktarları kilogramda miligram gallik asit eşdeğeri (GAE) şeklinde ifade edilmiştir. Yağ örneklerinden fenolik bileşiklerin ekstraksiyonu için her bir örnekten 10 g tartılarak üzerine 5 ml hekzan eklenmiş ve çalkalanmıştır. Ardından bu karışımın üzerine 10 ml %80'lik metanol çözeltisi eklenmiş ve örnekler 2 dakika boyunca vortekslenmiştir. Elde edilen karışım 3000 rpm'de 5 dk santrifüjlenmiş ve hekzan ile metanol/su fazlarının birbirinden ayrılması sağlanmıştır. Daha sonra örnekler ayırma hunisine alınarak faz ayrımının oluşması beklenmiş ve hekzan fazı ayrılarak, metanolik faz alınmıştır. Örneklerin üzerine tekrar 3 ml hekzan ile 5 ml %80'lik metanol çözeltisi eklenmiş ve ayırma işlemi tekrarlanmıştır. Elde edilen metanolik faza 5 ml 1-propanol eklenmiştir. Son olarak örnekler vakum evaporatörde 40 °C sıcaklıkta yoğunlaştırılmıştır. Yoğunlaştırılan metanolik fazlar analizlere kadar 4 °C'de muhafaza edilmiştir.

Toplam fenolik madde miktarı analizi için ise hazırlanan ekstraktlardan 0.2 ml deney tüpüne alınmış ve üzerlerine 4.8 ml ultra saf su ilave edilmiştir. Bu karışıma daha sonra 0.5 ml Folin-Ciocalteu (FCR, $\text{Na}_2\text{MoO}_4 + \text{Na}_2\text{WO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$)/saf su (1:3 v/v) çözeltisi eklenerek karıştırılmış ve örnekler 30 dakika boyunca karanlıkta bekletilmiştir. Sürenin sonunda tüplere 1 ml, %35'lik sodyum karbonat (Na_2CO_3) çözeltisi ve 3.5 ml saf su eklenerek, tekrar 2 saat karanlıkta bekletilmiştir. Son olarak örneklerin absorbandsları spektrofotometrede 725 nm dalga boyunda ölçülmüştür. Çizilen gallik asit eğrisinden örneklerin toplam fenolik madde miktarları hesaplanmıştır.



Şekil 3.10. Toplam fenolik madde ekstraksiyonu

3.4.6. Serbest yağ asitliği analizi

Serbest yağ asitliği, trigliserit yapıdan bağımsız olarak serbest halde bulunan yağ asitlerini ifade etmektedir. Serbest yağ asitleri ham yağlarda miktar olarak fazlaca bulunmakta olup, yağların rafinasyonu ile belli seviyelere kadar indirgenmektedirler. Serbest yağ asitliği; 1 g yağın nötürlenmesi için gerekli potasyum hidroksit (KOH) miktarı (mg cinsinden) olarak tanımlanmaktadır.

Bu çalışmada serbest yağ asidi analizi, Anonymous (1989) (AOCS Official Method Ca5a- 40) tarafından belirtilen metoda göre gerçekleştirilmiştir. İlk olarak erlenlere 2 g yağ örnekleri tartılmış ve üzerlerine 75 ml %95'lik etil alkol-dietil eter karışımı (1:1 v/v) ilave edilerek örnekler çözündürülmüştür. İndikatör olarak örneklerin üzerine 3-4 damla fenolfitalein çözeltisi damlatılmıştır. Ardından örnekler 0.1 N etanollü KOH çözeltisi ile pembe renk oluşuncaya ve renk 30 saniye boyunca stabil kalıncaya kadar titre edilmiştir. Örneklerdeki serbest yağ asidi miktarları aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır.

$$SYA = (V/M) \times 5.6 \text{ mg KOH/g yağ}$$

V: Titrasyonda harcanan KOH çözeltisinin ml'si

M: Tartılan örnek ağırlığı (g)

3.4.7. İstatistik analiz

Analizler, 5 örnekten iki tekerrür ve üç paralel halinde 30 örnekte gerçekleştirilmiştir ve elde edilen sonuçlar ortalama değerleri ve standart sapmaları ile birlikte rapor edilmiştir. Araştırma sonucunda elde edilen veriler varyans analizine tabi tutulmuş ve farklılıkları istatistiki olarak önemli bulunan ana varyasyon kaynaklarının ortalamaları ise Duncan çoklu karşılaştırma testi ile karşılaştırılmıştır (Zolman, 1993). Analizler SPSS 10.0 SPSS for Windows istatistik programı kullanılarak gerçekleştirilmiş ve önem seviyesi $P < 0.05$ olarak verilmiştir.

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

Patates kabuğundan elde edilen işlem görmemiş ekstrakta ait ekstraksiyon verimini hesaplamak amacıyla; kurutulmuş patates kabuğu miktarı 2023 g ve PKE miktarı 24.9 g olarak tartılmıştır. Bu değerler kullanılarak ekstraksiyon verimi %1.23 olarak hesaplanmıştır. Samarin ve ark. (2012) bir çalışmalarında farklı solventler ve ekstraksiyon metotları kullanarak PKE elde etmişlerdir. Çalışmalarında metanollü ekstraksiyonun verimi %8.03 olarak tespit edilirken, ultrason destekli sulu, metanollü, etanollü, asetonlu ve hekzanlı ekstraksiyonların verimi ise sırasıyla %11.20, %7.90, %5.65, %2.88 ve %1.00 olarak bulunmuştur. Bu çalışmada elde edilen ve literatürde bildirilen veriler arasındaki farklılıkların, kullanılan ekstraksiyon metotları, solventler ve patates çeşidi gibi faktörlerden kaynaklandığı söylenebilir.

Serbest yağ asidi değeri, katı ve sıvı yağlarda tazeliğin ve saflığın bir göstergesidir. Katı ve sıvı yağların bileşiminde yer alan yağ asitleri, bağ yapmamakta ve yağlardaki çift bağların sayısının azalmasıyla birlikte miktarca azalmaktadırlar. Katı ve sıvı yağların renginin koyuluğu, yağlarda bulunan serbest yağ asidi miktarının artmasıyla artış göstermekte ve yağlarda acımaya, ayrışmaya neden olmaktadır (Vaitkevičienė, 2019). Peroksit değeri, yağın acılığının bir göstergesidir. Oksidasyon süresince yağ bileşiminde serbest radikaller üretilmekte olup, bu serbest radikaller diğer moleküllerle etkileşime girerek üründe farklı bir tada neden olan aldehit ve keton bileşiklerini üretme eğilimindedir (Majchrzak ve ark., 2018). İyot değeri, bitkisel yağlarda doymamış yağ asidi içeriğinin en iyi göstergesi olarak kabul edilmektedir. İyot değeri, yağlarda doymamışlık miktarının yüksek olduğunun, yani yağın acılaşmaya ve polimerleşmeye karşı büyük bir duyarlılığa sahip olduğunun bir göstergesidir (Yıldız ve ark., 2019).

Bir ürünün kimyasal yapısı, ürünün oksidatif stabilitesindeki veya antioksidan aktivitesindeki farklılıklar üzerinde etkilidir. Yağlarda fenoksi radikalleri stabilize edilerek, radikallerin yayılması ve daha fazla reaksiyonun meydana gelmesi azaltılabilmekte, böylece katı ve sıvı yağların oksidatif stabilitesi artırılabilir (Zhang ve ark., 2010). Peroksit değeri, yağlarda oksidatif acılaşmaya yol açan ve depolama sırasında yağ kalitesini bozan birincil oksidasyon ara ürünlerini temsil ettiği için yağ kalitesi açısından önemli bir parametredir (Tena ve ark., 2017).

Modifiye edilmiş PKE'ler eklenmiş ayçiçek yağı örneklerine ait oksidasyon analiz sonuçları Çizelge 4.1.'de özetlenmiştir.

Çizelge 4.1. Farklı yöntemlerle modifiye edilmiş patates kabuğu ekstraktları içeren ayçiçek yağlarına ait oksidasyon analiz sonuçları¹

Örnek adı	Peroksit (meq O ₂ /kg)	P-anisidin değeri	Ransimat (s)
Kontrol	7.367 ± 0.499 a	6.710 ± 0.228 a	2.68 ± 0.17 a
İşlem görmemiş PKE	6.133 ± 0.464 bc	6.057 ± 0.328 bc	2.53 ± 0.13 a
Kimyasal yöntemle modifiye edilmiş ekstrakt	5.467 ± 1.255 c	5.920 ± 0.016 c	2.74 ± 0.06 a
Kemoenzimatik yöntemle modifiye edilmiş ekstrakt	5.467 ± 0.170 c	6.307 ± 0.484 bc	2.62 ± 0.04 a
Enzimatik yöntemle modifiye edilmiş ekstrakt	5.000 ± 0.245 c	5.723 ± 0.122 c	2.75 ± 0.03 a

¹ortalama ± standart sapma, Aynı harfle işaretlenmiş ortalamalar istatistiki olarak birbirinden farklı değildir (P<0.05).

Bu çalışmada, farklı lipofilizasyon (kimyasal, enzimatik ve kemoenzimatik lipofilizasyon) yöntemleriyle üretilmiş PKE'ler, doğal bir antioksidan olarak ayçiçek yağında 1000 ppm konsantrasyonunda kullanılarak, ekstraktların antioksidan kabiliyetleri test edilmiştir. Lipit oksidasyonunun birincil ürünlerinin bir ölçüsü olan peroksit değerleri incelendiğinde, PKE kullanılmayan kontrol örneğinin peroksit değerinin 7.367 meq O₂/kg olduğu, PKE kullanılan örneklerin peroksit değerlerinin ise kontrol örneğinden daha düşük olduğu görülmüştür. PKE ilavesinin ayçiçek yağı örneklerinin peroksit değerlerinde istatistiksel olarak önemli bir azalmaya neden olduğu tespit edilmiştir (P<0.05). İşlem görmemiş ekstrakt ve lipofilizasyonla modifiye edilmiş ekstraktların eklendiği ayçiçek yağı örneklerinin peroksit değerleri arasında da önemli farklılıklar olduğu gözlenmiştir (P<0.05). Ancak ayçiçek yağı peroksidasyonunun inhibisyonunda kimyasal, enzimatik ve kemoenzimatik modifikasyonlar arasında belirgin bir farklılık bulunmamıştır (P>0.05). Buna karşın kemoenzimatik lipofilizasyonla modifiye edilen PKE'nin eklendiği yağ örneğinin peroksit değeri diğer örneklerden deskriptif olarak daha düşük bulunmuştur. Peroksit analiz sonuçları; kimyasal, enzimatik ve kemoenzimatik lipofilizasyon yöntemleriyle muamele edilen PKE'nin kullanımının,

ayçiçek yağı örneklerinin peroksit değerini düşürmek için oldukça etkili bir yöntem olduğunu ortaya koymaktadır.

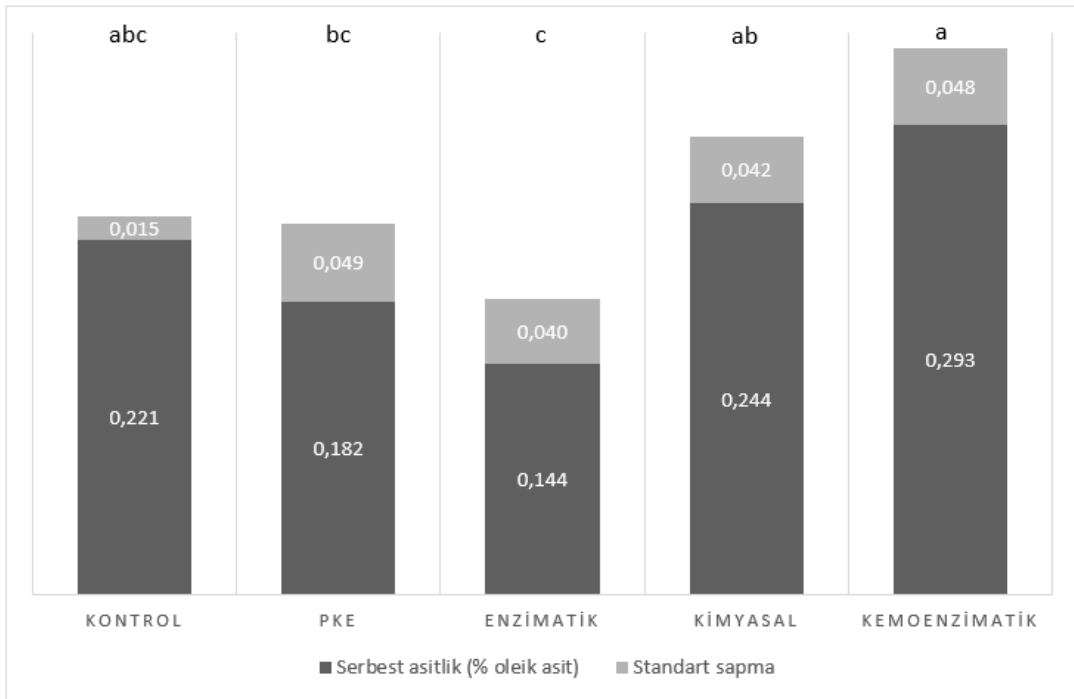
Antioksidanlar yağlarda esas olarak birincil oksidasyon ürünlerinin birikimini geciktirmek ve böylece ürünün oksidatif stabilitesini geliştirmek için kullanılmaktadırlar. Lipit peroksidasyonunun birincil ürünleri, genellikle peroksitler olarak adlandırılan hidroperoksitlerdir. Bu nedenle, peroksit analizinin sonuçları lipit otooksidasyonunun açık bir göstergesidir. Yağlardaki oksidasyonu daha güvenilir bir şekilde ortaya koymak ve teyit etmek için, konjuge dienler, konjuge trienler ve *p*-anisidin değerleri gibi diğer oksidasyon parametreleri de ölçülmektedir. Yağların oksidatif bozunması sırasında oluşan ikincil oksidasyon ürünlerinin bir ölçüsü olan *p*-anisidin değeri, izooktan içindeki yağ ile *p*-anisidinin reksiyona sokulması ve oluşan rengin 350 nm'de ölçülmesi ile tespit edilmiştir. Ayçiçek yağı örneklerinin *p*-anisidin değerleri incelendiğinde, en yüksek *p*-anisidin değerinin (6.710) kontrol örneğinde olduğu ve kontrol örneği ile PKE eklenen örnekler arasında istatistiksel olarak önemli farklılıklar bulunduğu görülmektedir ($P<0.05$). Fakat işlem görmemiş ve modifiye edilmiş PKE'lerin eklendiği ayçiçek yağı örneklerin *p*-anisidin değerleri arasındaki deskriptif farklılıkların istatistiksel olarak önemli olmadığı görülmüştür ($P<0.05$). Örneklerin *p*-anisidin değerlerine bakılarak, PKE ilavesinin ayçiçek yağının oksidasyonunu engellediği sonucuna varılabilmektedir (Çizelge 4.2).

Ransimat analizinin sonuçları incelendiğinde, ayçiçek yağının oksidasyonunu geciktirme ve indüksiyon süresini artırma açısından PKE'lerin istatistiki açıdan önemli etkileri olmadığı görülmüştür (Çizelge 4.2). Daha uzun indüksiyon süresi, daha yüksek antioksidan aktivitenin bir göstergesidir.

Samarin ve ark. (2012) bir çalışmalarında farklı konsantrasyonlarda PKE'nin antioksidan özellikleri ile PKE ilavesinin soya fasülyesi yağının stabilitesi üzerine etkilerini araştırmışlar ve PKE'nin antioksidan özelliklerini sentetik antioksidanlar ile kıyaslamışlardır. Bu çalışmada, ransimat analizinde, 200, 800, 1600 ve 2400 ppm konsantrasyonlarında PKE içeren örneklerin 90°C'deki indüksiyon sürelerinin sırasıyla 28.48, 28.71, 33.64 ve 36.34 s olduğu tespit edilmiştir. PKE içeren örneklerin ransimat değerlerinin, kontrol ve 200 ppm BHT içeren örneklerden daha yüksek olduğu bildirilmiştir. Ayrıca 1600 ve 2400 ppm PKE içeren örneklerin indüksiyon süreleri, 200 ppm BHA içeren örnekten de yüksek bulunmuştur. PKE'nin yapay antioksidanlara alternatif oluşturabilecek iyi bir doğal antioksidan olduğu belirtilmiş ve yapılacak toksikolojik çalışmaların ardından gıdalarda kullanımı önerilmiştir. Samarin ve ark.

(2012)'nin çalışmasında 1600 ve 2400 ppm düzeylerinde ekstrakt kullanılmış, mevcut çalışmada ise 1000 ppm seviyeleri yağa ilave edilmiştir. Daha yüksek seviyelerde ekstrakt ilavesinin daha etkili sonuçlar vereceği kanaatine varılmıştır.

Serbest yağ asitleri (SYA), bitkisel yağlardaki trigliseritlerin hidroliz ürünleridir. Serbest yağ asitlerinin yemeklik yağlardaki oluşumları, öncelikle yağın üretimi ve depolanması sırasında, fakat genel olarak ham maddenin işlenmesi sırasında meydana gelmektedir. Lipitlerdeki bozulma süreçleri de yağlarda SYA oluşumunun bir diğer nedenidir. PKE içeren ayçiçek yağı örneklerine ait serbest asitlik analizinin sonuçları Şekil 4.1.'de verilmiştir. Yağ örneklerinde tespit edilen SYA miktarları, peroksit değeri vb. diğer oksidasyon parametrelerinden farklı bir trend göstermiştir. Enzimatik ekstrakt içeren yağ örnekleri, kontrol ile ve diğer ekstrakt içeren örneklerle karşılaştırıldığında en düşük SYA değerlerini göstermiştir. Genel olarak, yağlarda bozulmanın ana yolu, trigliserit molekülündeki çift bağda meydana gelen oksidatif acılaştırma (Akhtar ve ark., 1985). Yağın bozulmasında ilk adım, ışık varlığında oksijene duyarlı olan serbest yağ asitlerinin oluşumudur. Bu durum yağlarda ekşime ve kötü tat oluşumundan sorumlu olan birçok organik bileşiğin oluşumuna neden olur (Sattar ve Demen, 1973). Serbest yağ asitlerinin miktarı ve peroksit değerlerindeki artışlar, yağ bozulmasının boyutunu izlemek için kullanılacak en iyi belirleyiciler olarak görülmektedir.

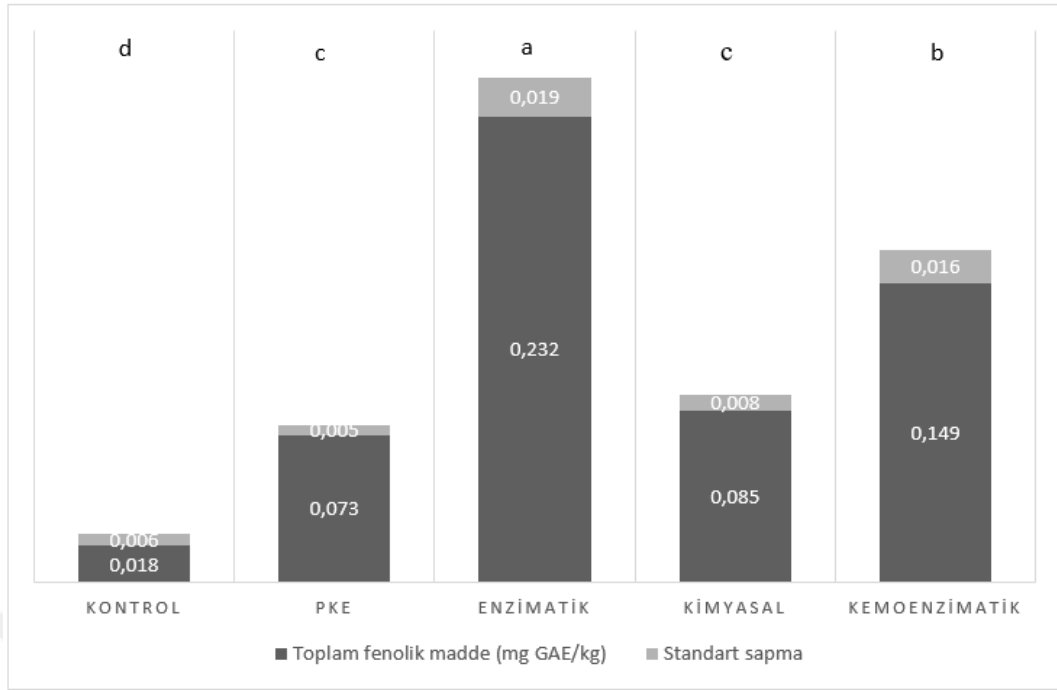


Şekil 4.1. Farklı yöntemlerle modifiye edilmiş patates kabuğu ekstraktları içeren ayçiçek yağlarına ait serbest asitlik analiz sonuçları

PKE içeren ayçiçek yağı örneklerine ait toplam fenolik madde miktarı analizinin sonuçları Şekil 4.2.'de verilmiştir. Ayçiçek yağına PKE'lerin eklenmesi, örneklerin toplam fenolik madde içeriklerini önemli derecede artırmıştır. Farklı lipofilizasyon yöntemleriyle modifiye edilen PKE'ler eklenmiş yağ örneklerine bakıldığında ise modifikasyon işleminin genel olarak örneklerin toplam fenolik madde miktarını, kontrol ve işlem görmemiş PKE eklenmiş örneğe göre artırdığı görülmektedir. En yüksek toplam fenolik madde içeriği enzimatik yöntemle modifiye edilen örnekte (0.232 mg GAE/kg) bulunurken, bunu sırasıyla kemoenzimatik (0.149 mg GAE/kg) ve kimyasal (0.085 mg GAE/kg) yöntemle modifiye edilen örnekler takip etmiştir. Luo ve ark., (2017) da yağlarda antioksidan aktivite sağlama açısından etkili bir yöntem olarak enzimatik modifikasyon yöntemini ileri sürmüştür.

Abd-El-hady (2018) patates kabuğunun metanolik ekstraktının; 435.86 µg/g kuersetin, 296.73 µg/g gallik asit, 174.62 µg/g ferulik asit ve 152.64 µg/g kafeik asit içerdiğini tespit etmiştir. Yine aynı çalışmada, çalışmamıza benzer şekilde, metanol ile ekstrakte edilerek elde edilen PKE, yağ stabilitesinin artırılması amacıyla soya fasulyesi ve ayçiçek yağına 300, 600 ve 900 ppm konsantrasyonlarında eklenmiş ve örnekler 65 °C'de 14 gün boyunca depolanmıştır. Örneklerin oksidatif stabilitesini belirlemek için depolama süresince her iki günde bir örneklerde; serbest yağ asiti içeriği, refraktif indeks, konjuge dien ve trien içerikleri, peroksit ve *p*-anisidin değerleri analiz edilmiştir. PKE'nin yüksek kuersetin ve gallik asit içeriğine bağlı olarak iyi bir doğal antioksidan olduğu ve yüksek antioksidan potansiyeli nedeniyle yemeklik yağların (soya ve ayçiçek yağı) raf ömrünün artırılmasında kullanımının uygun olduğu bildirilmiştir.

Samarin ve ark. (2012) PKE üzerine yaptıkları bir çalışmalarında, ekstraktlardaki fenolik bileşik konsantrasyonunun, ekstraksiyonda kullanılan solvent çeşidi ve metoda bağlı olduğunu bildirmişlerdir. Aynı çalışmada, PKE'deki başlıca fenolik bileşiklerin; klorojenik asit, gallik asit, protokateşik asit ve kafeik asit olduğu bildirilmiştir. PKE eldesinde, kullanılan diğer çözücülere kıyasla (etanol, hekzan, aseton, su) metanolün daha iyi bir çözücü olduğu ve metanollü PKE'lerinin toplam fenolik madde içeriklerinin kuru maddede 522.1 µGAE/g olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca ekstraksiyonda örneklere ultrasonikasyon uygulanmasının, metanollü ekstraktların fenolik madde içeriklerini artırdığı (593.3 µGAE/g km) ve ekstraksiyon süresini kısalttığı bildirilmiştir.



Şekil 4.2. Farklı yöntemlerle modifiye edilmiş patates kabuğu ekstraktları içeren ayçiçek yağlarına ait toplam fenolik madde miktarı analiz sonuçları

Analiz sonuçlarına ait Pearson korelasyon katsayıları grafiği Çizelge 4.2.'de özetlenmiştir.

Çizelge 4.2. Farklı yöntemlerle modifiye edilmiş patates kabuğu ekstraktları içeren ayçiçek yağlarına ait Pearson korelasyon katsayıları

	SYA ¹	Peroksit	<i>p</i> -Anisidin	Ransimat	TFMM ²
SYA ¹	1	0.252	0.162	-0.209	-0.246
Peroksit	0.252	1	0.474	-0.537*	-0.690**
<i>p</i> -Anisidin	0.162	0.474	1	-0.329	-0.502
Ransimat	-0.209	-0.537*	-0.329	1	0.534*
TFMM ²	-0.246	-0.690**	-0.502	0.534*	1

¹Serbest yağ asitliği, ²Toplam fenolik madde miktarı, *P<0.05 önem değeri, **P<0.01 önem değeri

Peroksit ve ransimat değerleri arasındaki korelasyonun ($r = -0.537$, $P < 0.05$) önemli olduğu tespit edilmiştir. Örneklerin peroksit ve ransimat değerleri arasındaki ilişki değerlendirildiğinde; iki değer arasında negatif bir ilişki bulunduğu ve peroksit değerindeki artışın ransimat değerinde önemli bir azalışa neden olduğu görülmüştür. Benzer şekilde, toplam fenolik madde miktarı ve peroksit değeri arasında da negatif bir

ilişki olduğu tespit edilmiştir. Toplam fenolik madde miktarındaki artış, örneklerin peroksit değerinde önemli bir azalma meydana getirmiştir ($r = -0.690$, $P < 0.01$). Dolayısıyla PKE ilavesinin, ayçiçek yağının oksidasyonunu geciktirdiği ve özellikle birincil oksidasyon ürünlerinin oluşumunu azalttığı söylenebilir. Örneklerin ransimat değerleri ve toplam fenolik madde miktarı arasında ise pozitif bir ilişki olduğu görülmüş ve bu korelasyonun ($r = 0.534$) $P < 0.05$ düzeyinde önemli olduğu tespit edilmiştir. Bu korelasyon, elde edilen diğer korelasyon sonuçlarıyla da tutarlı bulunmuştur. Sonuç olarak, PKE ilavesinin ayçiçek yağı örneklerinin toplam fenolik madde miktarını artırdığı, bunun sonucunda da örneklerin oksidasyon süreçlerinin geciktiği görülmüştür.



5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1 Sonuçlar

Bu çalışmada patates kabuğu ekstraktları modifiye edilerek ayçiçek yağını stabilize etmek için doğal bir antioksidan olarak kullanılmıştır. Enzimatik lipofilizasyon işlemine tabi tutulan ekstrenin, ayçiçek yağının peroksit (5.0 meq O₂/kg) ve *p*-anisidin (5.7) değerlerini önemli seviyede düşürdüğü görülmüştür. Enzimatik lipofilizasyon uygulanan örneğin toplam fenolik madde içeriği (0.232 mg GAE/kg) ise kontrol örneğinden (0.018 mg GAE/kg) önemli derecede yüksek bulunmuştur. Serbest asitlik analizinde de en düşük sonuçlar enzimatik lipofilizasyon uygulanan örnekte tespit edilmiştir. Tüm bu veriler doğrultusunda, PKE'nin antioksidan etki potansiyelinin artırılmasında kullanılacak en uygun modifikasyon yönteminin enzimatik lipofilizasyon olduğu sonucuna varılmıştır. Bu çalışmanın sonucunda endüstriyel bir atık olan patates kabuğundan elde edilecek ekstrelerin, ayçiçek yağı ve diğer bitkisel yağların stabilizasyonu için kullanılabilir olduğu ve modifiye edilerek etkinliğinin artırılacağı ortaya konmuştur.

Sonuçlar, ekonomik büyüme için gıda endüstrinin ve atık yönetiminin kârını artırmaya yönelik de fayda sağlayabilecektir. Bu çalışmadan elde edilen sonuçlar, patates kabuğunun fenolik bileşiklerinden doğal bir antioksidan kaynağı olarak kullanılabilirliğinin göstergesidir. Ayrıca patates kabuğu ekstraktlarının antioksidan özelliklerini artırmak için kimyasal, enzimatik ve kemoenzimatik lipofilizasyon gibi farklı modifikasyon yöntemleri kullanılarak, patates kabuğu ekstraktının doğal antioksidan özelliği ve fenolik bileşenlerin yağda çözünürlüğü artırılabilir. Antioksidan özelliği artırmada kullanılacak en etkili yöntemin ise enzimatik lipofilizasyon yöntemi olduğu tespit edilmiştir.

5.2 Öneriler

İleriki çalışmalarda, bu çalışmada kullanılan 1000 ppm ekstre seviyesinin üzerindeki miktarlarda ekstrelerin, yağların ve yağlı gıdaların oksidatif stabilitesinin geliştirilmesi ve biyoaktif özelliklerinin artırılması bakımından incelenmesi önerilir. Ayçiçek yağının stabilizasyonunda, patates kabuğu ekstraktlarının bileşiminde yer alan tek bir bileşik sorumlu olmayabilir. Bu nedenle hem yağlarda stabilizasyon sağlayan bileşiklerin ortaya konması açısından ekstrelerin kompozisyonunun belirlenmesi hem de modifiye işlemlerinden sonra elde edilen örneklerin çeşitli fiziksel, kimyasal ve biyoaktivite özellikleri açısından incelenmesi önemli veriler sağlayacaktır. Ayrıca yaygın olarak kullanılan diğer bazı bitkisel atık ve/veya artıkların antioksidan olarak değerlendirilmeleri alanında çalışmalar yapılabilir.

6. KAYNAKLAR

- Abd-El-hady, M. A. M., 2018, Evaluation of phenolic extracts from red onion scale and potato peel as antioxidants on shelf life of soybean and sunflower oils, *Sciences*, 8 (04), 579–1598.
- Akhtar, P., Asghar, A., Sheikh, A.S., 1985, Effect of peroxy radical scavengers on fluorescent light induced oxidation in some edible oils, *Journal of Pure Applied Science*, 4, 1–7.
- Anonymous, 1989, AOCS Official Method, Ca5a- 40.
- Anwar, F., Kalsoom, U., Sultana, B., Mushtaq, M., Mehmood, T., Arshad, H. A., 2013, Effect of drying method and extraction solvent on the total phenolics and antioxidant activity of cauliflower (*Brassica oleracea* L.) extracts, *International Food Research Journal*, 20 (2), 653–659.
- AOCS, 2009, Official Method Cd 18-90, *p*-anisidine value.
- Chem, F., 2009, Composition of phenolic compounds and glycoalkaloids α -solanine and α -chaconine during commercial potato processing, 6292– 6297.
- De Sotillo, D. R., Hadley, M., Holm, E. T., 1994, Potato peel waste: stability and antioxidant activity of a freeze-dried extract, *Journal of Food Science*, 59 (5), 1031-1033.
- Farvin, K. S., Grejsen, H. D., Jacobsen, C., 2012, Potato peel extract as a natural antioxidant in chilled storage of minced horse mackerel (*Trachurus trachurus*): Effect on lipid and protein oxidation, *Food Chemistry*, 131 (3), 843-851.
- Figuroa-Espinoza, M. C., Villeneuve, P., 2005, Phenolic acids enzymatic lipophilization, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53(8), 2779-2787.
- Friedman, M., Kozukue, N., Kim, H. J., Choi, S. H., Mizuno, M., 2017, Glycoalkaloid, phenolic, and flavonoid content and antioxidative activities of conventional nonorganic and organic potato peel powders from commercial gold, red, and Russet potatoes, *Journal of Food Composition and Analysis*, 62, 69-75.
- Gebrechistos, H. Y., Chen, W., 2018, Utilization of potato peel as eco-friendly products: A review, *Food Science & Nutrition*, 6 (6), 1352-1356.
- Ginzberg, I., Tokuhisa, J. G., Veilleux, R. E., 2009, Potato steroidal glycoalkaloids: biosynthesis and genetic manipulation, *Potato Research*, 52 (1), 1-15.
- Gorjanović, S., Komes, D., Pastor, F., T., Belščak Cvitanović, A., Pezo, L., Hečimović, I., Sužnjević, D., 2012, Antioxidant capacity of teas and herbal infusions: polarographic assessment, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 60, 9573-9580.
- Hamid, A. A., Aiyelaagbe, O. O., Usman, L. A., Ameen, O. M., Lawal, A., 2010, Antioxidants: its medicinal and pharmacological applications, *African Journal of Pure and Applied Chemistry*, 4 (8), 142–151.
- Iqbal, S., Bhangar, M. I., 2007, Stabilization of sunflower oil by garlic extract during accelerated storage, *Food Chemistry*, 100, 246–254.

- Jain, S., Sharma, M., 2011, Thermal stability of biodiesel and its blends: a review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15438-448.
- Jinyoung, L., Yoosung, L., Eunok, C., 2008, Effects of sesamol, sesamin, and sesamolin extracted from roasted sesame oil on the thermal oxidation of methyl linoleate, *Lebensmittel-Wissenschaft und -Technologie- Food Science and Technology*, 41, 1871–1875.
- Kiokias, S., Varzakas, T., H., Ioannis, S., A., Athanasios, E., L., 2009, Lipid oxidation and control of oxidation in: advances in food biochemistry CRC Press, Boca Raton, FL, USA, 383–408.
- Koduvayur Habeebullah, S. F., Nielsen, N. S., Jacobsen, C., 2010, Antioxidant activity of potato peel extracts in a fish-rape seed oil mixture and in oil-in-water emulsions, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 87 (11), 1319-1332.
- Luo, S.Z., Chen, S.S., Pan, L.H., Qin, X.S., Zheng, Z., Zhao, Y.Y., Pang, M., Jiang, S.T., 2017, Antioxidative capacity of crude camellia seed oil: Impact of lipophilization products of blueberry anthocyanin, *International Journal of Food Properties*, 20(sup2), 1627-1636.
- Giraldo, L. J. L., Laguerre, M., Lecomte, J., Figueroa-Espinoza, M. C., Barouh, N., Baréa, B., & Villeneuve, P. 2007, Lipase-catalyzed synthesis of chlorogenate fatty esters in solvent-free medium. *Enzyme and microbial technology*, 41(6-7), 721-726.
- Grasso, S., Siracusa, L., Spatafora, C., Renis, M., & Tringali, C. 2007, Hydroxytyrosol lipophilic analogues: Enzymatic synthesis, radical scavenging activity and DNA oxidative damage protection. *Bioorganic chemistry*, 35(2), 137-152.
- Mahuya, B., Runu, C., Utpal, R., 2008, Antioxidant activity of natural plant sources in dairy dessert (Sandesh) under thermal treatment, *LWT*, 41, 816–825.
- Majchrzak, T., Wojnowski, W., Dymerski, T., Gębicki, J., Namieśnik, J., 2018, Electronic noses in classification and quality control of edible oils: a review, *Food Chemistry*, 246, 192–201.
- McCue, K. F., 2009, Potato glycoalkaloids, past present and future E –lycotetraose, Chicago: Harvard University.
- Maria, D., Freire, G., 2010, Sustainability and environmental issues in food processing fionnuala, *Food Processing: Principles and Applications*, 2, 685–705.
- Mohdaly, A. A. A., Sarhan, M. A., Mahmoud, A., Ramadan, M. F., Smetanska, I., 2010, Antioxidant efficacy of potato peels and sugar beet pulp extracts in vegetable oils protection, *Food Chemistry*, 123 (4), 1019-1026.
- Prior, R. L., 2004, Absorption and metabolism of anthocyanins: Potential health effects, In M., Meskin, W. R., Bidlack, A. J., Davies, D. S., Lewis, R. K., Randolph (Eds.), *Phytochemicals: Mechanisms of action*, Boca Raton FL: CRC Press, 1.

- Rice-Evans, C., Miller, N., Paganga, G., 1997, Antioxidant properties of phenolic compounds, *Trends in Plant Science*, 2 (4), 152-159.
- Rowayshed, G., Sharaf, A. M., El-Faham, S. Y., Ashour, M., Zaky, A. A., 2015, Utilization of potato peels extract as source of phytochemicals in biscuits, *Journal of Basic and Applied Research International*, 8, 190-201.
- Samarin, A. M., Poorazarang, H., Hematyar, N., Elhamirad, A., 2012, Phenolics in potato peels: extraction and utilization as natural antioxidants, *World Applied Sciences Journal*, 18 (2), 191-195.
- Sattar, A., Demen, J.M., 1973, Effect of packing material on light induced quality deterioration of milk, *Journal of Canada Science Technology Aliment*, 6, 170-174.
- Singh, N., Rajini, P. S., 2004, Free radical scavenging activity of an aqueous extract of potato peel, *Food Chemistry*, 85 (4), 611-616.
- Singleton, V. L., Orthofer, R., Lamuela-Raventós, R. M., 1999, Analysis of total phenols and other oxidation substrates and antioxidants by means of Folin-Ciocalteu reagent, In *Methods in enzymology*, Academic press, 299, 152-178.
- Tena, N., Aparicio, R., García-González, D. L., 2017, Virgin olive oil stability study by mesh cell-FTIR spectroscopy, *Talanta*, 167, 453-461.
- Vaitkevičienė, N., 2019, A comparative study on proximate and mineral composition of coloured potato peel and flesh, *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 99 (14), 6227-6233.
- Valenzuela, A., Nieto, S., Sanhueza, J., 2003, Antioxidantes naturales en alimentos funcionales: de la seguridad alimentaria a los beneficios en la salud, *Grasas y Aceites*, 54 (3), 295-303.
- Wijngaard, H. H., Ballay, M., Brunton, N., 2012, The optimisation of extraction of antioxidants from potato peel by pressurised liquids, *Food Chemistry*, 133 (4), 1123-1130.
- Yildiz, Y., Alfeen, M. A., Yildiz, B., 2019, Determination of iodine value in triisocetyl citrate (Citmol-316) by United States Pharmacopeia Hanus Method, *IJCPS*, 72, 38-41.
- Zhang, Y., Yang, L., Zu, Y., Chen, X., Wang, F., Liu, F., 2010, Oxidative stability of sunflower oil supplemented with carnosic acid compared with synthetic antioxidants during accelerated storage, *Food Chemistry*, 118 (3), 656-662.
- Zhu, X., Cheng, Y., Chen, P., Peng, P., Liu, S., Li, D., Ruan, R., 2016, Effect of alkaline and high-pressure homogenization on the extraction of phenolic acids from potato peels, *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 37, 91-97.
- Zia-ur-Rehman, Habib, F., Shah, W. H., 2004, Utilization of potato peels extract as a natural antioxidant in soy bean oil, *Food Chemistry*, 85 (2), 215-220.
- Zolman, J., 1993, *Biostatistics, Experimental design and statistical inference*, Oxford University Press, Inc., New York.